

(19)



(11)

EP 3 609 989 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

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

01.06.2022 Bulletin 2022/22

(21) Numéro de dépôt: **18721697.3**

(22) Date de dépôt: **11.04.2018**

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):
C10M 141/12 ^(2006.01)

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):
(C-Sets disponibles)
C10M 141/12; C10M 2215/08; C10M 2215/082;
C10N 2020/06; C10N 2030/06; C10N 2040/25

(Cont.)

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/EP2018/059249

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2018/189223 (18.10.2018 Gazette 2018/42)

(54) COMPOSITION LUBRIFIANTE NOTAMMENT POUR LIMITER LE FROTTEMENT

SCHMIERMITTELZUSAMMENSETZUNG, INSBESONDERE ZUR REIBUNGSBEGRENZUNG
LUBRICANT COMPOSITION, IN PARTICULAR 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: **11.04.2017 FR 1753155**

(43) Date de publication de la demande:
19.02.2020 Bulletin 2020/08

(73) Titulaires:

- **Total Marketing Services**
92800 Puteaux (FR)
- **Centre National de la Recherche Scientifique**
75016 Paris (FR)
- **Ecole Centrale de Lyon**
69130 Ecully (FR)

(72) Inventeurs:

- **THIEBAUT, Benoit**
69003 Lyon (FR)
- **DESHPANDE, Pushkar**
69130 Ecully (FR)
- **DASSENOY, Fabrice**
69009 Lyon (FR)
- **MINFRAY, Clotilde**
69250 Albigny-sur-Saône (FR)

(74) Mandataire: **Lavoix**

62, rue de Bonnel
69448 Lyon Cedex 03 (FR)

(56) Documents cités:

WO-A1-03/000831 WO-A1-2015/091466
CN-A- 104 450 069

- **MEENA LAAD ET AL: "Titanium oxide nanoparticles as additives in engine oil", JOURNAL OF KING SAUD UNIVERSITY - ENGINEERING SCIENCES, 1 février 2016 (2016-02-01), XP055402110, ISSN: 1018-3639, DOI: 10.1016/j.jksues.2016.01.008**
- **FILIP ILIE ET AL: "Tribological Properties of the Lubricant Containing Titanium Dioxide Nanoparticles as an Additive", LUBRICANTS, vol. 4, no. 2, 21 avril 2016 (2016-04-21), page 12, XP055402114, ISSN: 2075-4442, DOI: 10.3390/lubricants4020012**

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).

EP 3 609 989 B1

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

C-Sets

C10M 2201/062;

C10M 2203/1025;

C10M 2219/068;

C10M 2223/045

Description

[0001] La présente demande concerne de nouvelles compositions lubrifiantes, notamment pour moteur à combustion interne, notamment moteur de véhicule, en particulier de véhicule automobile. De façon particulièrement préférée, la

[0002] Il est connu d'utiliser, dans les compositions lubrifiantes, des composés à base de molybdène en tant que modificateur de frottement, notamment des composés organomolybdènes. Ces composés organomolybdènes forment par décomposition tribochimique, en présence de fer, dans les contacts lors du frottement, du MoS₂ qui permet de limiter les frottements entre les pièces. Cependant, lors de cette décomposition tribochimique, une partie des composés organomolybdènes se transforme en oxyde de molybdène et oxysulfure de molybdène qui n'ont pas d'effet sur la limitation du frottement. Il est donc généralement nécessaire d'utiliser des quantités importantes de composés organomolybdènes (pour optimiser la quantité de MoS₂ produite) dans les compositions lubrifiantes ce qui peut avoir des effets néfastes sur les pièces lubrifiées notamment corrosion, encrassement, et altération des revêtements dans le cas des pièces revêtues de carbone.

[0003] Il est connu, notamment de CN104450069, des compositions lubrifiantes comprenant du MoS₂ et des particules de titane, notamment TiO₂, pour permettre de diminuer le frottement et l'usure de pièces.

[0004] Il est également connu, notamment de US5709936, des revêtements de pièces comprenant du titane, notamment carbure ou nitrure de titane et/ou du molybdène pour diminuer le frottement.

[0005] Il est également connu de WO201112372 des compositions lubrifiantes comprenant des composés organomolybdène et des composés liposolubles à base de titane.

[0006] Il est également connu de WO2015091466 des compositions lubrifiantes présentant à la fois de bonnes propriétés de frottement tout en conservant de bonnes propriétés anti-usures, ces propriétés étant obtenues à l'aide d'une composition comprenant au moins une huile de base, au moins un composé organomolybdène, au moins un composé comprenant un groupement dithiophosphate et au moins une triamine grasse. Il n'est pas fait mention de l'utilisation de particules de TiO₂.

[0007] Il existe un intérêt à fournir des compositions lubrifiantes permettant de réduire le frottement entre les pièces et permettant également de réduire l'usure de ces pièces.

[0008] Il existe également un intérêt à fournir des compositions lubrifiantes permettant de réduire la quantité de composé au molybdène introduite.

[0009] Un objectif de la présente demande est de fournir des compositions lubrifiantes permettant de réduire le frottement entre les pièces.

[0010] Un objectif de la présente demande est également de fournir de telles compositions lubrifiantes permettant également de réduire l'usure des pièces.

[0011] Un objectif de la présente demande est encore de fournir de telles compositions permettant une durée d'action anti-frottement sur une durée plus longue.

[0012] Un autre objectif de la présente demande est également de fournir une composition lubrifiante comprenant une teneur réduite en composé molybdène.

[0013] D'autres objectifs encore apparaîtront à la lecture de la description de l'invention qui suit.

[0014] Ces objectifs sont remplis par la présente invention qui concerne l'utilisation dans une composition lubrifiante comprenant au moins une huile de base de 0,05 à 1,5% en poids d'un composé organomolybdène ; et de 0,005 à 1% en poids de particules de TiO₂ par rapport au poids de la composition lubrifiante pour améliorer le taux de conversion du composé organomolybdène en MoS₂ en évitant la génération d'oxysulfure de molybdène.

[0015] Dans le cadre de la présente invention, on entend par composé organomolybdène des composés comprenant du molybdène et une partie organique, c'est-à-dire une partie comprenant des atomes de carbone. Il doit donc être compris que le bisulfure de molybdène (MoS₂) n'est pas un composé organomolybdène selon l'invention.

[0016] De préférence, les particules de TiO₂ ont une taille moyenne comprise entre 10 nm et 1 µm, de préférence entre 10 nm et 500 nm, plus préférentiellement entre 10 nm et 250 nm, encore plus préférentiellement entre 10 nm et 150 nm. Dans le cadre de la présente invention, on entend par taille moyenne de particules, le diamètre moyen des particules. Ce diamètre moyen est mesuré par comptage par microscopie optique ou électronique, ou par diffusion de lumière ou par diffraction laser. La mesure par diffusion de lumière peut notamment être effectuée à l'aide d'un appareil zetasizer de Malvern (technique dite « Dynamic Light Scattering », la mesure par diffraction laser peut être faite avec un appareil Mastersizer de Malvern.

[0017] Les particules de TiO₂ peuvent notamment provenir de rutile ou d'anatase.

[0018] De préférence, la composition selon l'invention comprend de 0,08 à 1% en poids de composé organomolybdène par rapport au poids total de la composition lubrifiante.

[0019] De préférence, la composition selon l'invention comprend de 0,01 à 0,8% en poids de particules de TiO₂ par rapport au poids total de la composition lubrifiante.

[0020] De façon avantageuse, l'ajout, dans la composition lubrifiante, de particules de TiO₂ permet de réduire la

quantité de composé organomolybdène habituellement utilisée pour limiter les frottements. En effet, sans vouloir être lié par une quelconque théorie, les inventeurs ont, de façon surprenante, montré que le mélange de composé organomolybdène et particules de TiO_2 permettait avantageusement d'avoir un excellent taux de conversion du composé organomolybdène en MoS_2 en évitant la génération d'oxysulfure de molybdène dans la composition lubrifiante et donc la perte de molybdène actif pour prévenir les frottements. Cette combinaison spécifique organomolybdène et particules de titane selon l'invention permet donc de réduire considérablement les frottements à une teneur moins élevée en composé organomolybdène.

[0021] Par composé organomolybdène selon l'invention on entend désigner tout composé organomolybdène soluble dans une huile, notamment dans une huile de base.

[0022] Le composé organomolybdène selon la présente invention, peut être choisi parmi les complexes organiques du molybdène comprenant au moins un élément chimique molybdène (Mo) et au moins un ligand tel qu'un ligand carboxylate, un ligand ester, un ligand amide, un ligand dithiophosphate ou un ligand dithiocarbamate.

[0023] Par exemple, les complexes organiques du molybdène avec des carboxylates, des esters, des amides peuvent être obtenus par réaction d'oxyde de molybdène ou de molybdates d'ammonium avec des corps gras, glycérides, acides gras ou dérivés d'acides gras (esters, aminés, amides, ...).

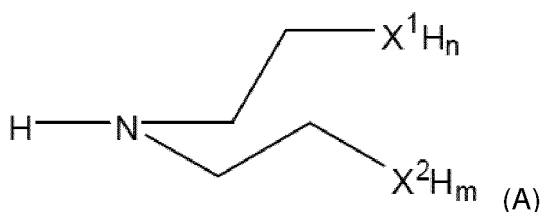
[0024] Au sens de l'invention, les ligands carboxylates, les ligands esters et les ligands amides sont exempts de soufre et de phosphore.

[0025] Dans un mode de réalisation, le composé organomolybdène selon l'invention est choisi parmi les complexes du molybdène avec des ligands amide, principalement préparés par réaction d'une source de molybdène, qui peut être par exemple le trioxyde de molybdène, et d'un dérivé d'amine, et d'acides gras comprenant par exemple de 4 à 36 atomes de carbone tels que par exemple les acides gras contenus dans les huiles végétales ou animales.

[0026] La synthèse de tels composés est par exemple décrite dans les brevets US4889647, EP0546357, US5412130 ou EP1770153.

[0027] Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le composé organomolybdène est choisi parmi les complexes organiques du molybdène avec des ligands amide obtenus par réaction :

- (i) d'un corps gras de type mono, di ou tri glycéride, ou acide gras,
- (ii) d'une source aminée de formule (A) :



dans laquelle :

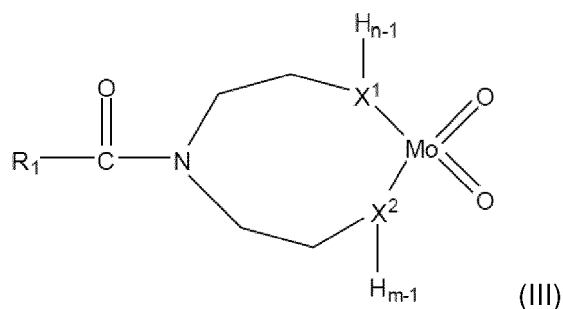
- X^1 représente un atome d'oxygène ou un atome d'azote,
- X^2 représente un atome d'oxygène ou un atome d'azote,
- n ou m représente 1 lorsque respectivement X^1 ou X^2 représente un atome d'oxygène,
- n ou m représente 2 lorsque respectivement X^1 ou X^2 représente un atome d'azote,

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

[0028] Avantagusement, la source de molybdène est mise en œuvre en quantité suffisante pour fournir 0,1 à 30% de molybdène par rapport au poids total du complexe organique du molybdène avec des ligands amide, plus avantagusement de 0,1 à 20,0% de molybdène.

[0029] Dans un mode de réalisation de l'invention, le composé organomolybdène peut comprendre de 2 à 8,5% en poids de molybdène par rapport au poids total du complexe organique du molybdène avec des ligands amide.

[0030] De préférence, le composé organomolybdène comprend au moins un complexe organique du molybdène de formule (III) ou (IV), seul ou en mélange :



dans laquelle :

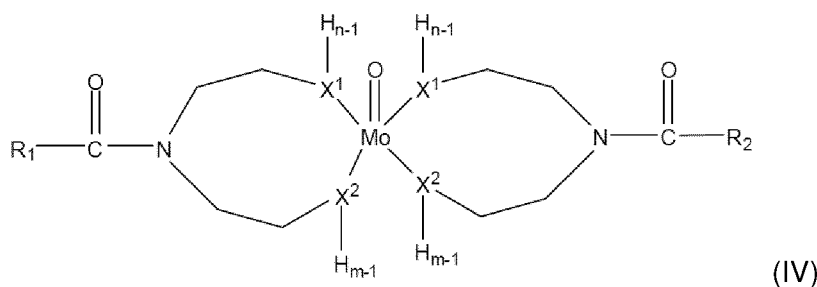
X¹ représente un atome d'oxygène ou un atome d'azote ;

X² représente un atome d'oxygène ou un atome d'azote ;

n représente 1 lorsque X¹ représente un atome d'oxygène et m représente 1 lorsque X² représente un atome d'oxygène ;

n représente 2 lorsque X¹ représente un atome d'azote et m représente 2 lorsque X² représente un atome d'azote ;

R₁ représente un groupement alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant de 4 à 36 atomes de carbone, préférentiellement de 4 à 20 atomes de carbone, avantageusement de 6 à 18 atomes de carbone ;



dans laquelle :

X¹ représente un atome d'oxygène ou un atome d'azote ;

X² représente un atome d'oxygène ou un atome d'azote ;

n représente 1 lorsque X¹ représente un atome d'oxygène et m représente 1 lorsque X² représente un atome d'oxygène ;

n représente 2 lorsque X¹ représente un atome d'azote et m représente 2 lorsque X² représente un atome d'azote ;

R₁ représente un groupement alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant de 4 à 36 atomes de carbone, préférentiellement de 4 à 20 atomes de carbone, avantageusement de 6 à 18 atomes de carbone ;

R₂ représente un groupement alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant de 4 à 36 atomes de carbone, préférentiellement de 4 à 20 atomes de carbone, avantageusement de 6 à 18 atomes de carbone.

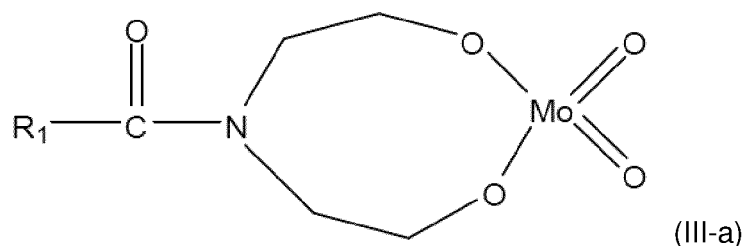
[0031] Avantageusement, le complexe organique du molybdène de formule (III) ou (IV) est préparé par réaction :

(i) d'un corps gras de type mono, di ou tri glycéride, ou acide gras,

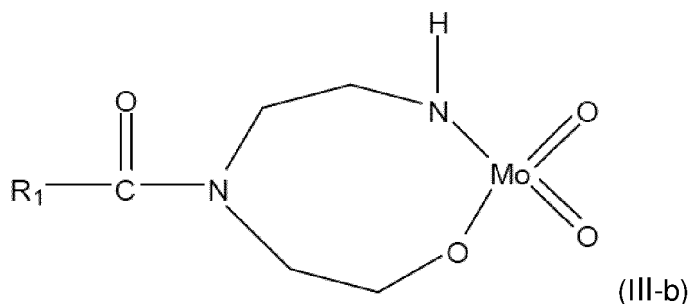
(ii) de diéthanolamine ou de 2-(2-aminoéthyl) aminoéthanol,

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

[0032] Plus avantageusement, le complexe organique du molybdène de formule (III) est constitué d'au moins un composé de formule (III-a) ou (III-b), seul ou en mélange :



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



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

[0033] Comme exemple de complexes de molybdène exempts de soufre selon l'invention, on peut citer le Molyvan 855® commercialisé par la société Vanderbilt.

[0034] Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le composé organomolybdène est choisi parmi les complexes organiques du molybdène avec des ligands dithiophosphates ou les complexes organiques du molybdène avec des ligands dithiocarbamates.

[0035] Au sens de l'invention, les complexes organiques du molybdène avec des ligands dithiophosphates sont également appelés les dithiophosphates de molybdène ou composés Mo-DTP et les complexes organiques du molybdène avec des ligands dithiocarbamates sont également appelés les dithiocarbamates de molybdène ou composés Mo-DTC.

[0036] Dans un mode de réalisation plus préféré de l'invention, le composé organomolybdène est choisi parmi les dithiocarbamates de molybdène.

[0037] Les composés Mo-DTC sont des complexes formés d'un noyau métallique de molybdène lié à un ou plusieurs ligands, le ligand étant un groupement dithiocarbamate d'alkyles. Ces composés sont bien connus de l'homme du métier.

[0038] Dans un mode de réalisation de l'invention, le composé Mo-DTC peut comprendre de 1 à 40%, de préférence de 2 à 30%, plus préférentiellement de 3 à 28%, avantageusement de 4 à 15% en poids de molybdène, par rapport au poids total du composé Mo-DTC.

[0039] Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le composé Mo-DTC peut comprendre de 1 à 40%, de préférence de 2 à 30%, plus préférentiellement de 3 à 28%, avantageusement de 4 à 15% en poids de soufre, par rapport au poids total du composé Mo-DTC.

[0040] Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le composé Mo-DTC peut être choisi parmi ceux dont le noyau présente deux atomes de molybdène (aussi appelés Mo-DTC dimériques) et ceux dont le noyau présente trois atomes de molybdène (aussi appelés Mo-DTC trimériques).

[0041] Dans un autre mode de réalisation de l'invention, les composés Mo-DTC trimériques répondent à la formule $Mo_3S_kL_n$ dans laquelle :

k représente un nombre entier au moins égal à 4, de préférence allant de 4 à 10, avantageusement de 4 à 7, n est un entier allant de 1 à 4, et

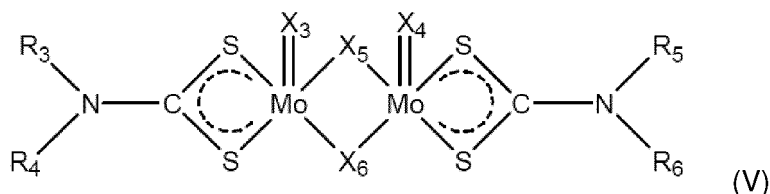
[0042] L étant un groupement dithiocarbamate d'alkyles comprenant de 1 à 100 atomes de carbone, de préférence de 1 à 40 atomes de carbone, avantageusement de 3 à 20 atomes de carbone.

[0043] Comme exemples de composés Mo-DTC trimériques selon l'invention, on peut citer les composés et leurs procédés de préparation tels que décrits dans les documents WO 98/26030 et US 2003/022954.

[0044] Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le composé Mo-DTC est un composé Mo-DTC dimérique.

[0045] Comme exemples de composés Mo-DTC dimériques, on peut citer les composés et leurs procédés de préparation tels que décrits dans les documents EP 0757093, EP15 0719851, EP 0743354 ou EP 1013749.

[0046] Les composés Mo-DTC dimériques correspondent généralement aux composés de formule (V) :



dans laquelle :

R_3, R_4, R_5, R_6 , identiques ou différents, représentent indépendamment un groupement hydrocarboné choisi parmi les groupements alkyle, alcényle, aryle, cycloalkyle ou cycloalcényle,
 X_3, X_4, X_5 et X_6 , identiques ou différents, représentent indépendamment un atome d'oxygène ou un atome de soufre.

[0047] Par groupement alkyle au sens de l'invention, on entend un groupement hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant de 1 à 24 atomes de carbone, de préférence de 4 à 18 atomes de carbone.

[0048] Dans un mode de réalisation de l'invention, le groupement alkyle est choisi dans le groupe formé par le méthyle, l'éthyle, le propyle, l'isopropyle, le n-butyle, l'iso-butyle, le tert-butyle, le n-pentyle, l'iso-pentyle, le néopentyle, l'hexyle, l'heptyle, l'octyle, le nonyle, le décyle, l'undécyle, le dodécyle, le tridécyle, l'isotridécyle, le tétradécyle, l'hexadécyle, le stéaryle, l'icosyle, le docosyle, le tétracosyle, le triacontyle, le 2-éthylhexyle, le 2-butyloctyle, le 2-butyldécyle, 2-hexyloctyle, 2-hexyldécyle, 2-octyldécyle, le 2-hexyldodécyle, le 2-octyldodécyle, le 2-décyltétradécyle, le 2-dodécylhexadécyle, le 2-hexadécyloctadécyle, le 2-tétradécyloctadécyle, le myristyle, le palmityle et le stéaryle.

[0049] Par groupement alcényle au sens de la présente invention, on entend un groupement hydrocarboné linéaire ou ramifié comprenant au moins une double liaison et comprenant de 2 à 24 atomes de carbone. Le groupement alcényle peut être choisi parmi le vinyle, l'allyle, le propényle, le butényle, l'isobutényle, le pentényle, l'isopentényle, l'hexényle, l'heptényle, l'octényle, le nonényle, le décényle, l'undécényle, le dodécényle, le tétradécényle et l'oléique.

[0050] Par groupement aryle au sens de la présente invention, on entend un hydrocarbure aromatique polycyclique ou un groupement aromatique, substitué ou non par un groupe alkyle. Le groupement aryle peut comprendre de 6 à 24 atomes de carbone.

[0051] Dans un mode de réalisation, le groupe aryle peut être choisi dans le groupe formé par le phényle, le toluyle, le xyle, le cuményle, le mésityle, le benzyle, le phénéthyle, le styryle, le cinnamyle, le benzhydryle, le trityle, l'éthylphényle, le propylphényle, le butylphényle, le pentylphényle, le hexylphényle, le heptylphényle, le octylphényle, le nonylphényle, le decylphenyl, le undecylphenyl, le dodécylphényle, le phénylphényle, le benzylphényle, le phényle-styrène, p-cumylphényle et le naphtyle.

[0052] Par groupement cycloalkyle au sens de la présente invention, on entend un hydrocarbure polycyclique ou cyclique, substitué ou non par un groupe alkyle.

[0053] Par groupement cycloalcényle au sens de la présente invention, on entend un hydrocarbure polycyclique ou cyclique, substitué ou non par un groupe alkyle, et comprenant au moins une insaturation.

[0054] Les groupes cycloalkyle et les groupes cycloalcényle peuvent comprendre de 3 à 24 atomes de carbone.

[0055] Au sens de la présente invention, les groupes cycloalkyle et les groupes cycloalcényle peuvent être choisis, de façon non limitative, dans le groupe constitué par le cyclopentyle, le cyclohexyle, le cycloheptyle, le méthylcyclopentyle, le méthylcyclohexyle, le méthylcycloheptyle, le cyclopentényle, le cyclohexényle, le cycloheptényle, le méthylcyclopentényle, le méthylcyclohexényle.

[0056] Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, R_3, R_4, R_5 et R_6 , identiques ou différents, représentent indépendamment un groupement alkyle comprenant de 1 à 24 atomes de carbone, de préférence de 4 à 18 atomes de carbone ou un groupement alcényle comprenant de 2 à 24 atomes de carbone.

[0057] Dans un mode de réalisation de l'invention, X_3, X_4, X_5 et X_6 peuvent être identiques et peuvent représenter un atome de soufre.

[0058] Dans un autre mode de réalisation de l'invention, X_3, X_4, X_5 et X_6 peuvent être identiques et peuvent être un atome d'oxygène.

[0059] Dans un autre mode de réalisation de l'invention, X_3 et X_4 peuvent représenter un atome de soufre et X_5 et X_6 peuvent représenter un atome d'oxygène.

[0060] Dans un autre mode de réalisation de l'invention, X_3 et X_4 peuvent représenter un atome d'oxygène et X_5 et X_6 peuvent représenter un atome de soufre.

[0061] Dans un autre mode de réalisation de l'invention; le ratio en nombre d'atomes de soufre par rapport au nombre d'atomes d'oxygène (S/O) du composé Mo-DTC peut varier de (1/3) à (3/1).

[0062] Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le composé Mo-DTC de formule (V) peut être choisi parmi un composé Mo-DTC symétrique, un composé Mo-DTC asymétrique et leur combinaison.

[0063] Par composé Mo-DTC symétrique selon l'invention, on entend un composé Mo-DTC de formule (V) dans laquelle les groupements R_3 , R_4 , R_5 et R_6 sont identiques.

[0064] Par composé Mo-DTC asymétrique selon l'invention, on entend un composé Mo-DTC de formule (V) dans laquelle les groupements R_3 et R_4 sont identiques, les groupements R_5 et R_6 sont identiques et les groupements R_3 et R_4 sont différents des groupements R_5 et R_6 .

[0065] Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le composé Mo-DTC est un mélange d'au moins un composé Mo-DTC symétrique et d'au moins un composé Mo-DTC asymétrique.

[0066] Dans un mode de réalisation de l'invention, R_3 et R_4 , identiques, représentent un groupement alkyle comprenant de 5 à 15 atomes de carbone, de préférence de 8 à 13 atomes de carbone, et R_5 et R_6 , identiques, représentent un groupement alkyle comprenant de 5 à 15 atomes de carbone, de préférence de 8 à 13 atomes de carbone, et les groupements R_3 et R_4 sont identiques ou différents des groupements R_5 et R_6 .

[0067] Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, R_3 et R_4 , identiques, représentent un groupement alkyle comprenant de 6 à 10 atomes de carbone et R_5 et R_6 , identiques, représentent un groupement alkyle comprenant de 10 à 15 atomes de carbone, et les groupements R_3 et R_4 sont différents des groupements R_5 et R_6 .

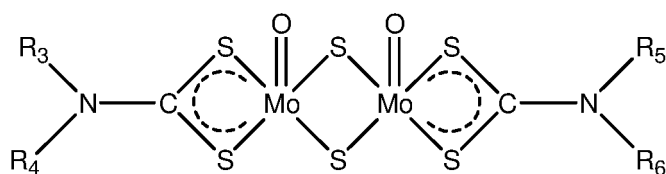
[0068] Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, R_3 et R_4 , identiques, représentent un groupement alkyle comprenant de 10 à 15 atomes de carbone et R_5 et R_6 , identiques, représentent un groupement alkyle comprenant de 6 à 10 atomes de carbone, et les groupements R_3 et R_4 sont différents des groupements R_5 et R_6 .

[0069] Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, R_3 , R_4 , R_5 et R_6 , identiques, représentent un groupement alkyle comprenant de 5 à 15 atomes de carbone, de préférence de 8 à 13 atomes de carbone.

[0070] De manière avantageuse, le composé Mo-DTC est choisi parmi les composés de formule (V) dans laquelle :

- X_3 et X_4 représentent un atome d'oxygène,
- X_5 et X_6 représentent un atome de soufre,
- R_3 représente un groupement alkyle comprenant 8 atomes de carbone ou un groupement alkyle comprenant 13 atomes de carbone,
- R_4 représente un groupement alkyle comprenant 8 atomes de carbone ou un groupement alkyle comprenant 13 atomes de carbone,
- R_5 représente un groupement alkyle comprenant 8 atomes de carbone ou un groupement alkyle comprenant 13 atomes de carbone,
- R_6 représente un groupement alkyle comprenant 8 atomes de carbone ou un groupement alkyle comprenant 13 atomes de carbone.

[0071] Ainsi, de manière avantageuse, le composé Mo-DTC est choisi parmi les composés de formule (V-a)



(V-a)

dans laquelle les groupements R_3 , R_4 , R_5 et R_6 sont tels que définis pour la formule (V).

[0072] De manière plus avantageuse, le composé Mo-DTC est un mélange :

- d'un composé Mo-DTC de formule (V-a) dans laquelle R_3 , R_4 , R_5 et R_6 représentent un groupement alkyle comprenant 8 atomes de carbone,
- d'un composé Mo-DTC de formule (V-a) dans laquelle R_3 , R_4 , R_5 et R_6 représentent un groupement alkyle comprenant 13 atomes de carbone, et/ou
- d'un composé Mo-DTC de formule (V-a) dans laquelle R_3 , R_4 représentent un groupement alkyle comprenant 8 atomes de carbone et R_5 et R_6 représentent un groupement alkyle comprenant 13 atomes de carbone.

[0073] Comme exemples de composés Mo-DTC, on peut citer les produits Molyvan L[®], Molyvan 807[®] ou Molyvan

822[®] commercialisés par la société R.T Vanderbilt Compagny[®] ou les produits Sakura-lube 200[®], Sakura-lube 165[®], Sakura-lube 525[®] ou Sakura-lube 600[®] commercialisés par la société Adeka.

[0074] La composition lubrifiante selon l'invention peut en outre comprendre au moins un additif anti-usure choisi parmi des additifs phospho-soufrés comme les alkylthiophosphates métalliques, en particulier les alkylthiophosphates de zinc, et plus spécifiquement les dialkyldithiophosphates de zinc.

[0075] De manière générale, la composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre tout type d'huile de base lubrifiante minérale, synthétique ou naturelle, animale ou végétale, connue de l'Homme du métier.

[0076] 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 A) ou leurs mélanges.

Tableau A

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

[0077] 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.

[0078] Des mélanges d'huiles synthétiques et minérales peuvent également être employés.

[0079] Il n'existe généralement aucune limitation quant à l'emploi de bases lubrifiantes différentes pour réaliser les compositions lubrifiantes selon l'invention, si ce n'est qu'elles doivent avoir des propriétés, notamment de viscosité, indice de viscosité, teneur en soufre, résistance à l'oxydation, adaptées à une utilisation pour des moteurs ou pour des transmissions de véhicule.

[0080] 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 polyalphaoléfines. Les polyalphaoléfines utilisées 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. De manière préférée, les huiles de base selon la présente invention sont choisies parmi les huiles de base ci-dessus dont la teneur en aromatique est comprise entre 0 et 45%, de préférence entre 0 et 30%. La teneur en aromatique des huiles est mesurée selon la méthode UV Burdett. Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, l'aromaticité de l'huile de base est un caractère permettant d'optimiser le fonctionnement du polymère en fonction de la température. Le choix d'une huile pauvre en aromatique permet un optimum à plus haute température.

[0081] De manière avantageuse, la composition lubrifiante selon l'invention comprend au moins 50 % en masse d'huiles de base par rapport à la masse totale de la composition.

[0082] De manière plus avantageuse, la composition lubrifiante selon l'invention comprend au moins 60 % en masse, voire au moins 70 % en masse, d'huiles de base par rapport à la masse totale de la composition.

[0083] De manière plus particulièrement avantageuse, la composition lubrifiante selon l'invention comprend de 60 à 99,5% en masse d'huiles de base, de préférence de 70 à 99,5 % en masse d'huiles de base, par rapport à la masse totale de la composition.

[0084] De nombreux additifs additionnels peuvent être utilisés pour cette composition lubrifiante selon l'invention.

[0085] 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 composés organomolybdène, les additifs extrême pression, les dispersants, les améliorants du point d'écoulement, les agents anti-mousse, les épaississants et leurs mélanges.

[0086] 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.

[0087] 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-pressure.

[0088] De manière avantageuse, la composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre au moins un additif modificateur de frottement additionnel différent des composés organomolybdène. 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 dont les ligands peuvent être des composés hydrocarbonés comprenant des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre ou de phosphore. Les additifs modificateurs de frottement exempt de cendres sont généralement d'origine organique et peuvent être choisis parmi les monoesters d'acides gras et de polyols, les époxydes gras, les époxydes gras de borate; ou les esters de glycérol d'acide gras. Selon l'invention, les composés gras comprennent au moins un groupement hydrocarboné comprenant de 10 à 24 atomes de carbone.

[0089] De manière avantageuse, la composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre au moins un additif antioxydant.

[0090] 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.

[0091] 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.

[0092] 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.

[0093] 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.

[0094] Des alkyl phénols sulfurisés ou leurs sels de métaux alcalins et alcalino-terreux peuvent également être utilisés comme additifs antioxydants.

[0095] 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.

[0096] La composition lubrifiante selon l'invention peut contenir tous types d'additifs antioxydants connus de l'homme du métier.

[0097] De manière avantageuse, la composition lubrifiante comprend au moins un additif antioxydant exempt de cendres.

[0098] 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.

[0099] La composition lubrifiante selon l'invention peut également comprendre au moins un additif détergent.

[0100] 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.

[0101] 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.

[0102] 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.

[0103] Ces sels métalliques comprennent généralement le métal en quantité stœchiométrique ou bien en excès, donc en quantité supérieure à la quantité stœchiométrique. 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.

[0104] 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.

[0105] De manière également avantageuse, la composition lubrifiante selon l'invention peut également comprendre au moins un additif abaisseur de point d'écoulement.

[0106] 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.

[0107] 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.

[0108] De manière avantageuse, la composition lubrifiante selon l'invention peut également comprendre au moins un agent dispersant.

[0109] L'agent dispersant peut être choisis parmi les bases de Mannich, les succinimides et leurs dérivés.

[0110] 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.

[0111] La composition lubrifiante selon la présente invention peut également comprendre au moins un polymère supplémentaire améliorant 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).

[0112] La présente invention va maintenant être décrite à l'aide d'exemples non limitatifs.

[0113] La figure 1 représente le spectre photoélectronique à rayons X (le spectre donne les énergies de liaison (eV)) réalisé sur les films de lubrifiants (issus de compositions selon l'invention) obtenus à la fin de tests tribologiques sur des pièces acier/acier.

Exemple 1 : Compositions lubrifiantes

[0114] Les compositions du tableau 1 (CL : composition lubrifiante selon l'invention ; CC : composition comparative) ont été préparées en mélangeant les particules de TiO_2 et le composé organomolybdène dans une huile de base à 60°C pour obtenir une bonne dispersion des particules dans la composition.

Tableau 1. Compositions lubrifiantes selon l'invention et comparatives

Composition lubrifiante selon l'invention	CL1 (% en poids)	CL2 (% en poids)	CL3 (% en poids)	CL4 (% en poids)	CC1 (% en poids)	CC2 (% en poids)	CC3 (% en poids)
Particules TiO_2 anatase	0,5		0,1	0,5	0,5		
Particules TiO_2 rutile		0,5				0,5	
MoDTC	0,5	0,5	0,1	0,5			0,5
Huile de base de groupe III	99	99	99,8	98	99,5	99,5	99,5
ZDDP				1			

Exemple 2 : Résultats des tests tribologiques

2.1 Tests sur tribomètre alternatif bille-plan

[0115] Des mesures du coefficient de frottement et l'usure des billes en μm en diamètre de l'empreinte de la bille

EP 3 609 989 B1

(tableau 2) ont été réalisées sur tribomètre alternatif bille-plan. Ces tests ont été réalisés en changeant pour chaque test les pièces mécaniques de surface plane. Les pièces utilisées sont les suivantes :

- les billes présentent un diamètre de 5 mm et sont des pièces mécaniques en acier de référence AISI52100 présentant une rugosité de surface (Ra) de 50 nm;
- le plan est une pièce mécanique de surface plane choisie parmi :
 - PM1 : un acier de référence AISI52100 ; ou
 - PM2 : en acier ayant subi un traitement plasma acier APS.

[0116] PM1 présente une rugosité de surface (Ra) de 50 nm.

[0117] PM2 présente une rugosité de surface (Ra) comprise entre 170 et 200 nm.

[0118] Les conditions de l'essai tribomètre alternatif bille-plan sont :

- Température : 100°C
- Fréquence : 5 Hz
- Pression maximale de contact : 700 MPa
- Longueur de trace : 5 mm
- Durée : 1h
- Volume de composition lubrifiante : 2-3 mL

[0119] Les coefficients de frottement et l'usure des billes en μm en diamètre de l'empreinte de la bille indiqués dans le tableau 2 ont été mesurés suite au contact d'une bille de surface lisse (Ra=50 nm) avec respectivement une pièce plane de surface lisse PM1 (Ra=50 nm) ou une pièce plane de surface rugueuse PM2 (Ra=170-200 nm), lesdites pièces sont également en contact avec une composition selon l'invention ou une composition comparative.

Tableau 2. Coefficients de frottement et usure de la bille mesurés sur tribomètre alternatif bille-plan lors des contacts entre la bille et respectivement les pièces PM1 et PM2, les pièces étant également en contact avec une composition selon l'invention ou une composition comparative

Coefficient de frottement/ usure des billes en mg	Huile de base seule	CL1	CL3	CC1	CC3
Bille/PM1	0,16/370	0,039/184	nd	0,12/444	0,05/215
Bille/PM2	0,12/300	0,036/275	0,031/230	0,13/290	0,05/275
Nd : non déterminé					

[0120] Ces résultats démontrent que :

- Le coefficient de frottement entre bille/PM1 est diminué lorsque la composition lubrifiante comprend un composé organomolybdène et du titane, quelque soit la teneur en composé organomolybdène et en titane. Ce coefficient de frottement étant mesuré entre deux pièces de surface lisse, il permet de déterminer la formation de MoS_2 à partir du composé organomolybdène. Néanmoins, les pièces PM1 ayant des surfaces lisses, les contacts de frottement sont diminués par rapport aux contacts de frottement entre une pièce de surface lisse et une pièce de surface rugueuse telle que PM2.
- L'usure des billes est plus faible lorsqu'il y a combinaison entre une composition selon l'invention (CL1 ou CL3) et l'huile de base en comparaison avec l'huile de base seule ou avec les compositions comparatives (CC1, CC3 ou CC4), et ce pour les deux types de surfaces (lisses ou rugueuses).
- Lorsque la concentration en composé organomolybdène est diminuée (composition CL3), on observe une diminution plus significative du coefficient de frottement ainsi que de l'usure des billes à la fois par rapport à l'huile seule et par rapport aux compositions comparatives.
- Le coefficient de frottement entre bille/PM2 (surface rugueuse) est diminué lorsque la composition lubrifiante comprend un composé organomolybdène et du titane, quelle que soit la teneur en composé organomolybdène et en titane.
- Qu'il existe une synergie entre le molybdène et les particules de titane au sein de la composition lubrifiante pour diminuer significativement le coefficient de friction et par conséquent de limiter les frottements entre les pièces.

Exemple 3 : Spectres rayons X

[0121] Des spectroscopies photoélectroniques à rayons X ont été réalisées sur les films de lubrifiants (issus des compositions CL1 et CC3) obtenus à la fin des tests tribologiques bille/PM1.

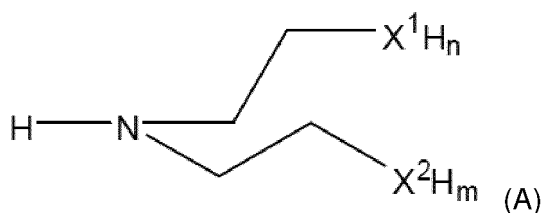
[0122] La figure 1 montre le spectre en haut de la composition CC3 et en bas de la composition CL1. Cette figure montre qu'en l'absence de particules de TiO_2 (CC3) la décomposition du MoDTC n'est pas complète et donne lieu à la formation de MoS_2 et MoOxSy Mo oxysulfide en grande quantité. Au contraire la présence de TiO_2 permet une meilleure décomposition du MoDTC et la formation de MoS_2 pur.

Revendications

1. Utilisation dans une composition lubrifiante comprenant au moins une huile de base, de 0,05 à 1,5 % en poids d'un composé organomolybdène ; et de 0,005 à 1% en poids de particules de TiO_2 par rapport au poids de la composition lubrifiante pour améliorer le taux de conversion du composé organomolybdène en MoS_2 en évitant la génération d'oxysulfure de molybdène.
2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle les particules ont un diamètre moyen mesuré par comptage par microscopie optique ou électronique, ou par diffusion de lumière ou par diffraction laser comprise entre 10 nm et 1 μm .
3. Utilisation selon l'une des revendications 1 ou 2, comprenant de 0,08 à 1% en poids de composé organomolybdène par rapport au poids total de ladite composition.
4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, comprenant de 0,01 à 0,8% en poids de particules de titane par rapport au poids total de ladite composition.
5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle le composé organomolybdène est choisi parmi les complexes organiques du molybdène comprenant au moins un élément chimique molybdène (Mo) et au moins un ligand choisi parmi les ligands carboxylate, ester, amide, dithiophosphate ou dithiocarbamate.
6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle le composé organomolybdène est choisi parmi les complexes organiques du molybdène avec des ligands amide obtenus par réaction :

(i) d'un corps gras de type mono, di ou tri glycéride, ou acide gras,

(ii) d'une source aminée de formule (A) :

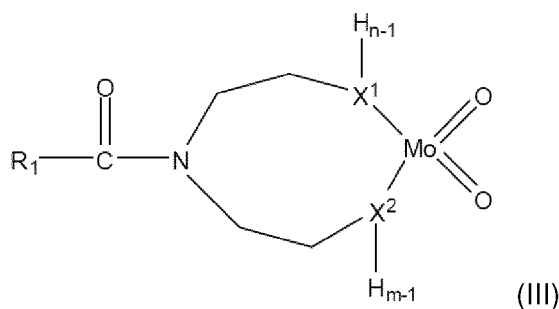


dans laquelle :

- X^1 représente un atome d'oxygène ou un atome d'azote,
- X^2 représente un atome d'oxygène ou un atome d'azote,
- n ou m représente 1 lorsque respectivement X^1 ou X^2 représente un atome d'oxygène,
- n ou m représente 2 lorsque respectivement X^1 ou X^2 représente un atome d'azote,

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

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle le composé organomolybdène comprend au moins un complexe organique du molybdène de formule (III) ou (IV), seul ou en mélange :



dans laquelle :

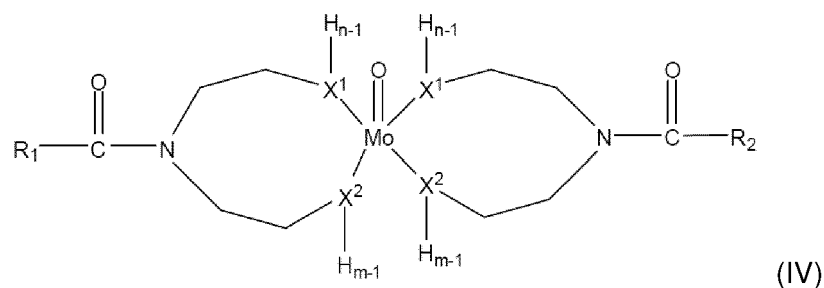
X¹ représente un atome d'oxygène ou un atome d'azote ;

X² représente un atome d'oxygène ou un atome d'azote ;

n représente 1 lorsque X¹ représente un atome d'oxygène et m représente 1 lorsque X² représente un atome d'oxygène ;

n représente 2 lorsque X¹ représente un atome d'azote et m représente 2 lorsque X² représente un atome d'azote ;

R₁ représente un groupement alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant de 4 à 36 atomes de carbone, préférentiellement de 4 à 20 atomes de carbone, avantageusement de 6 à 18 atomes de carbone ;



dans laquelle :

X¹ représente un atome d'oxygène ou un atome d'azote ;

X² représente un atome d'oxygène ou un atome d'azote ;

n représente 1 lorsque X¹ représente un atome d'oxygène et m représente 1 lorsque X² représente un atome d'oxygène ;

n représente 2 lorsque X¹ représente un atome d'azote et m représente 2 lorsque X² représente un atome d'azote ;

R₁ représente un groupement alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant de 4 à 36 atomes de carbone, préférentiellement de 4 à 20 atomes de carbone, avantageusement de 6 à 18 atomes de carbone ;

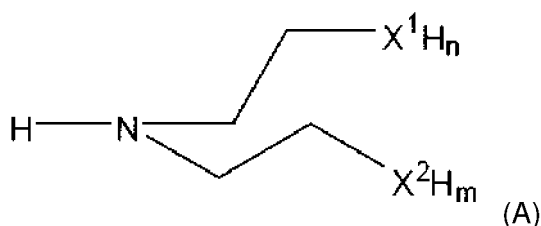
R₂ représente un groupement alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant de 4 à 36 atomes de carbone, préférentiellement de 4 à 20 atomes de carbone, avantageusement de 6 à 18 atomes de carbone.

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle le composé organomolybdène est choisi parmi les complexes organiques du molybdène avec des ligands dithiophosphates ou les complexes organiques du molybdène avec des ligands dithiocarbamates.

9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle le composé organomolybdène est un composé dithiocarbamate de molybdène (MoDTC).

Patentansprüche

1. Verwendung in einer Schmiermittelzusammensetzung, umfassend mindestens ein Basisöl, von 0,05 bis 1,5 Gewichtsprozent einer Organomolybdänverbindung; und von 0,005 bis 1 Gewichtsprozent TiO_2 -Teilchen, bezogen auf das Gewicht der Schmiermittelzusammensetzung, umfasst, um die Umwandlungsrate der Organomolybdänverbindung in MOS_2 zu verbessern, indem die Erzeugung von Molybdänoxysulfid vermieden wird.
2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Partikel einen mittleren Durchmesser, gemessen durch Zählung mittels Licht- oder Elektronenmikroskopie oder durch Lichtstreuung oder Laserbeugung, zwischen 10 nm und 1 μm aufweisen.
3. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, umfassend von 0,08 bis 1 Gewichtsprozent Organomolybdänverbindung, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 3, umfassend von 0,01 bis 0,8 Gewichtsprozent Titanteilchen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Organomolybdänverbindung ausgewählt ist aus organischen Molybdänkomplexen, umfassend mindestens ein chemisches Element Molybdän (Mo) und mindestens einen Liganden, ausgewählt aus Carboxylat-, Ester-, Amid-, Dithiophosphat- oder Dithiocarbamat-Liganden.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Organomolybdänverbindung ausgewählt ist aus organischen Komplexen von Molybdän mit Amidliganden, die durch folgendes Reaktion erlangt werden:
 - (i) eines Fettkörpers vom Typ Mono-, Di- oder Triglycerid oder Fettsäure,
 - (ii) einer Aminoquelle von Formel (A):

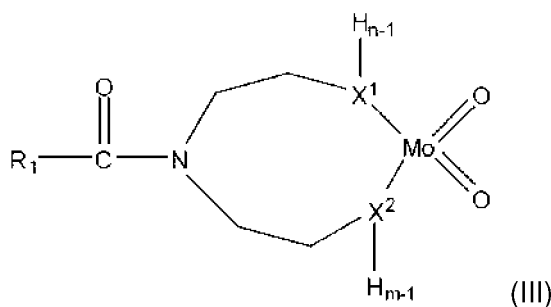


wobei:

- X^1 ein Sauerstoffatom oder ein Stickstoffatom darstellt,
- X^2 ein Sauerstoffatom oder ein Stickstoffatom darstellt,
- n oder m 1 darstellt, wenn X^1 bzw. X^2 ein Sauerstoffatom darstellt,
- n oder m 2 darstellt, wenn X^1 bzw. X^2 ein Stickstoffatom darstellt,

(iii) und einer Molybdänquelle, die ausgewählt ist aus Molybdäntrioxid oder Molybdaten, vorzugsweise Ammoniummolybdat.

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Organomolybdänverbindung mindestens einen organischen Molybdänkomplex von Formel (III) oder (IV) allein oder im Gemisch umfasst:



wobei:

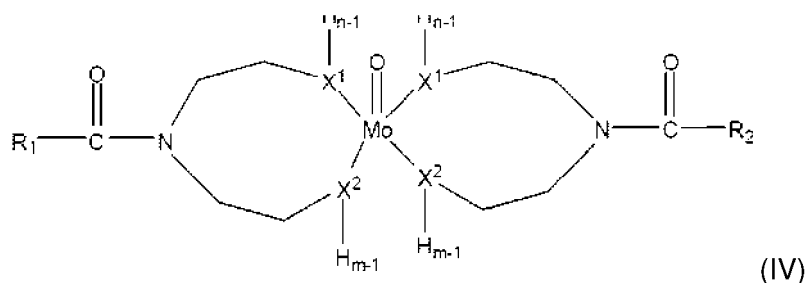
X¹ ein Sauerstoffatom oder ein Stickstoffatom darstellt;

X² ein Sauerstoffatom oder ein Stickstoffatom darstellt;

n 1 darstellt, wenn X¹ ein Sauerstoffatom darstellt, und m 1 darstellt, wenn X² ein Sauerstoffatom darstellt;

n 2 darstellt, wenn X¹ ein Stickstoffatom darstellt, und m 2 darstellt, wenn X² ein Stickstoffatom darstellt;

R₁ eine lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe ist, umfassend 4 bis 36 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 4 bis 20 Kohlenstoffatome, vorteilhafterweise 6 bis 18 Kohlenstoffatome, darstellt;



wobei:

X¹ ein Sauerstoffatom oder ein Stickstoffatom darstellt;

X² ein Sauerstoffatom oder ein Stickstoffatom darstellt;

n 1 darstellt, wenn X¹ ein Sauerstoffatom darstellt, und m 1 darstellt, wenn X² ein Sauerstoffatom darstellt;

n 2 darstellt, wenn X¹ ein Stickstoffatom darstellt, und m 2 darstellt, wenn X² ein Stickstoffatom darstellt;

R₁ eine lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe ist, umfassend 4 bis 36 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 4 bis 20 Kohlenstoffatome, vorteilhafterweise 6 bis 18 Kohlenstoffatome, darstellt;

R₂ eine lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe ist, umfassend 4 bis 36 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 4 bis 20 Kohlenstoffatome, vorteilhafterweise 6 bis 18 Kohlenstoffatome, darstellt.

8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Organomolybdänverbindung ausgewählt ist aus organischen Komplexen von Molybdän mit Dithiophosphat-Liganden oder organischen Komplexen von Molybdän mit Dithiocarbamat-Liganden.

9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Organomolybdänverbindung eine Molybdändithiocarbamatverbindung (MoDTC) ist.

Claims

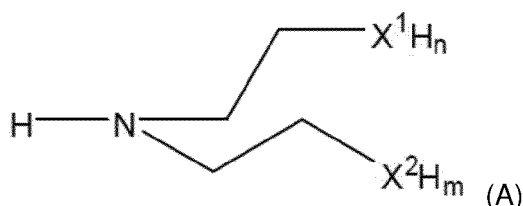
1. Use of a lubricant composition comprising at least one base oil, from 0.05 to 1.5% by weight of an organomolybdenum compound; and from 0.005 to 1% by weight of TiO₂ particles with respect to the weight of the lubricating composition to improve the conversion rate of organomolybdenum compound MoS₂ while avoiding the generation of molybdenum oxysulfide

2. Use according to claim 1, wherein the particles have an average size measured by counting by optical or electronic microscopy, by light scattering or by laser diffraction of between 10 nm and 1 μm.

3. Use according to one of claims 1 or 2, comprising from 0.08 to 1% by weight of organomolybdenum compound relative to the total weight of said composition.
4. Use according to any one of claims 1 to 3, comprising from 0.01 to 0.8% by weight of titanium particles relative to the total weight of said composition.
5. Use according to any one of claims 1 to 4, in which the organomolybdenum compound is chosen from organic complexes of molybdenum comprising at least one molybdenum (Mo) chemical element and at least one ligand chosen from carboxylate and ester, amide, dithiophosphate or dithiocarbamate ligands.
6. Use according to any one of claims 1 to 5, wherein the organomolybdenum compound is chosen from organic complexes of molybdenum with amide ligands obtained by reaction of:

(i) a mono, di or tri glyceride fatty substance, or fatty acid,

(ii) an amine source of formula (A):

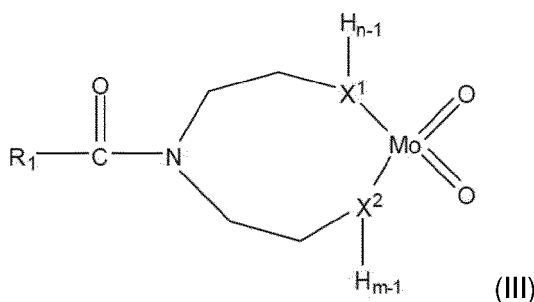


in which:

- X¹ represents an oxygen atom or a nitrogen atom,
- X² represents an oxygen atom or a nitrogen atom,
- n or m represents 1 when X¹ or X² respectively represents an oxygen atom,
- n or m represents 2 when X¹ or X² respectively represents a nitrogen atom,

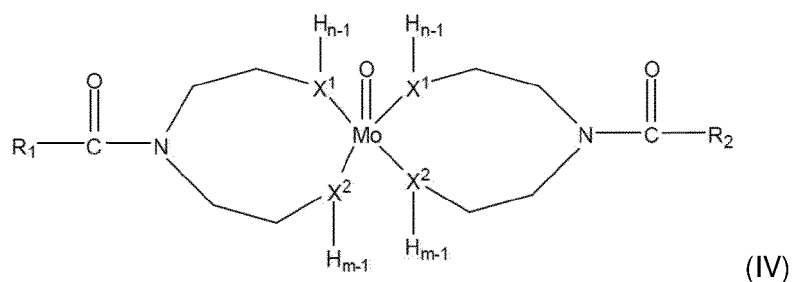
(iii) and a molybdenum source selected from molybdenum trioxide or molybdates, preferably ammonium molybdate.

7. Use according to any one of claims 1 to 5, wherein the organomolybdenum compound comprises at least one organic complex of molybdenum of formula (III) or (IV), alone or as a mixture:



in which:

- X¹ represents an oxygen atom or a nitrogen atom;
- X² represents an oxygen atom or a nitrogen atom;
- n represents 1 when X¹ represents an oxygen atom and m represents 1 when X² represents an oxygen atom;
- n represents 2 when X¹ represents a nitrogen atom and m represents 2 when X² represents a nitrogen atom;
- R₁ represents a linear or branched, saturated or unsaturated alkyl group comprising from 4 to 36 carbon atoms, preferably from 4 to 20 carbon atoms, advantageously from 6 to 18 carbon atoms;



in which:

X¹ represents an oxygen atom or a nitrogen atom;

X² represents an oxygen atom or a nitrogen atom;

n represents 1 when X¹ represents an oxygen atom and m represents 1 when X² represents an oxygen atom;

n represents 2 when X¹ represents a nitrogen atom and m represents 2 when X² represents a nitrogen atom;

R₁ represents a linear or branched, saturated or unsaturated alkyl group comprising from 4 to 36 carbon atoms, preferably from 4 to 20 carbon atoms, advantageously from 6 to 18 carbon atoms;

R₂ represents a linear or branched, saturated or unsaturated alkyl group comprising from 4 to 36 carbon atoms, preferably from 4 to 20 carbon atoms, advantageously from 6 to 18 carbon atoms.

8. Use according to any one of claims 1 to 5, wherein the organomolybdenum compound is selected from organic complexes of molybdenum with dithiophosphate ligands or organic complexes of molybdenum with dithiocarbamate ligands.

9. Use according to any one of claims 1 to 5, wherein the organomolybdenum compound is a molybdenum dithiocarbamate compound (MoDTC).

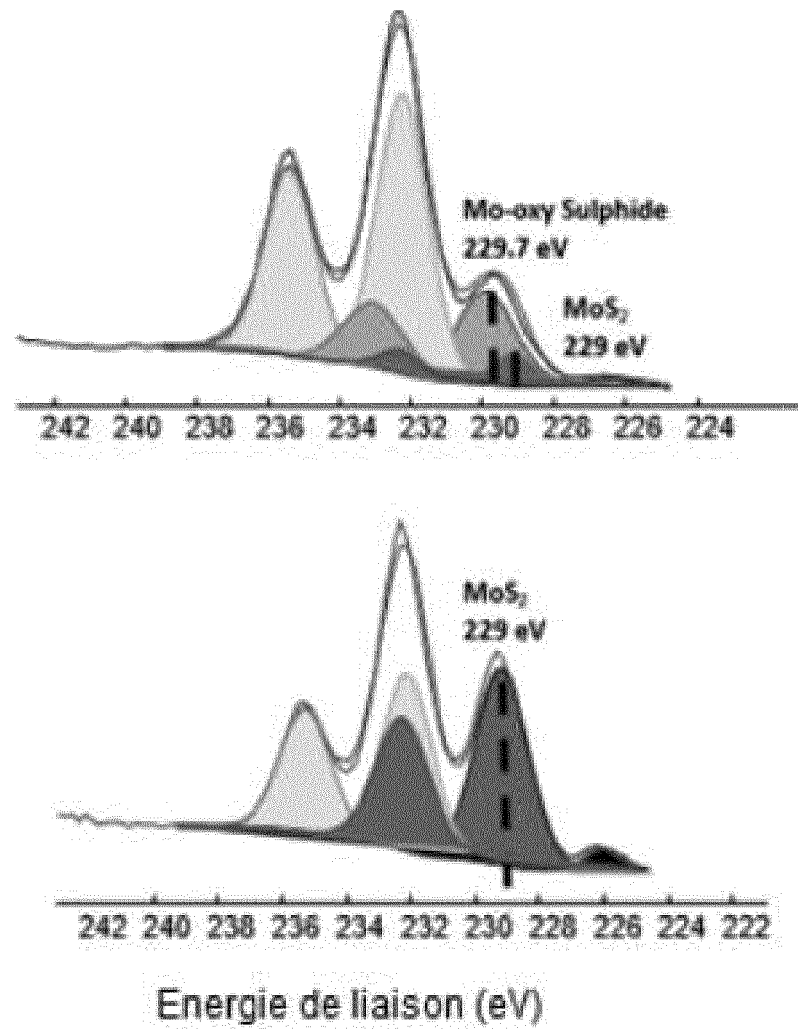


Fig.1

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

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

Documents brevets cités dans la description

- CN 104450069 **[0003]**
- US 5709936 A **[0004]**
- WO 2011112372 A **[0005]**
- WO 2015091466 A **[0006]**
- US 4889647 A **[0026]**
- EP 0546357 A **[0026]**
- US 5412130 A **[0026]**
- EP 1770153 A **[0026]**
- WO 9826030 A **[0043]**
- US 2003022954 A **[0043]**
- EP 0757093 A **[0045]**
- EP 150719851 A **[0045]**
- EP 0743354 A **[0045]**
- EP 1013749 A **[0045]**