

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
22 août 2013 (22.08.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2013/120965 A1**

(51) Classification internationale des brevets :

C10M 141/10 (2006.01) C10N 30/12 (2006.01)  
C10N 30/04 (2006.01) C10N 10/04 (2006.01)  
C10N 30/06 (2006.01) C10N 10/12 (2006.01)  
C10N 30/08 (2006.01) C10N 40/04 (2006.01)  
C10N 30/10 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2013/053012

(22) Date de dépôt international :

14 février 2013 (14.02.2013)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1251393 15 février 2012 (15.02.2012) FR

(71) Déposant : TOTAL RAFFINAGE MARKETING  
[FR/FR]; 24, Cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs : BOUFFET, Alain; 210B rue de la Bezace, F-69440 Taluyers (FR). BOUVIER, Goulven; 36 rue Camille Roy, F-69007 Lyon (FR).

(74) Mandataire : HIRSCH & ASSOCIES (GROUPEMENT 161); 58, Avenue Marceau, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,

AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : LUBRICATING COMPOSITIONS FOR TRANSMISSIONS

(54) Titre : COMPOSITIONS LUBRIFIANTES POUR TRANSMISSIONS

(57) Abstract : The present invention concerns a lubricating composition comprising at least one base oil, at least one compound comprising a dithiocarbamate group, at least one compound comprising a phosphite group and at least one compound comprising a dithiophosphate group. The lubricating composition simultaneously has good anti-wear and extreme-pressure properties, a low friction coefficient and good anti-seize properties. The lubricating composition can be used to lubricate transmissions such as gearboxes and axles, preferably the manual gearboxes of motor vehicles.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition lubrifiante comprenant au moins une huile de base, au moins un composé comprenant un groupement dithiocarbamate, au moins un composé comprenant un groupement phosphite et au moins un composé comprenant un groupement dithiophosphate. La composition lubrifiante présente simultanément de bonnes propriétés anti-usure, extrême-pression, un faible coefficient de frottement et de bonnes propriétés anti-grippage. La composition lubrifiante est utilisable pour la lubrification des transmissions telles que les boîtes de vitesse, les ponts, de préférence les boîtes de vitesse manuelles des véhicules automobiles.



WO 2013/120965 A1

## COMPOSITIONS LUBRIFIANTES POUR TRANSMISSIONS

### Domaine technique

La présente invention est relative à des compositions lubrifiantes pour transmissions, en particulier pour boîtes de vitesse manuelles, ponts ou doubles embrayages. Les compositions lubrifiantes selon l'invention présentent simultanément notamment de bonnes propriétés extrême-pressure, anti-usure et un faible coefficient de frottement.

### Arrière plan technologique

Il est très difficile de formuler des compositions lubrifiantes ayant simultanément de bonnes propriétés extrême-pressure, de bonnes propriétés anti-usure et de bonnes propriétés en frottement, ainsi que de bonnes propriétés anti-grippage. Ainsi la plupart des compositions lubrifiantes ne présentent à la fois que deux de ces propriétés. Par ailleurs, malgré l'existence de très nombreux additifs anti-usure, additifs extrême-pressure ou additifs modificateurs de frottement, tous n'ont pas la même efficacité, certains pouvant améliorer une propriété et en même temps détériorer une seconde propriété. De même, la chimie de ces additifs est complexe et les additifs peuvent réagir entre eux pour former de nouvelles espèces chimiques dont on ne connaît pas au final l'influence sur les propriétés extrême-pressure, usure, frottement et grippage. Il est connu que des additifs comme les diphosphites, qui peuvent être aussi bien des modificateurs de frottement que des composants anti-usure, réagissent avec le soufre utilisé comme agent extrême-pressure pour former des dérivés thiophosphoniques par exemple, dont les propriétés sont notablement différentes de celles des molécules initiales. Ainsi, de très nombreux composants extrême-pressure réagissent avec les additifs anti-usure ou les modificateurs de frottement pour donner de nouvelles entités chimiques. Ces réactions ne sont pas contrôlées et les propriétés exactes du produit final ne sont aussi pas maîtrisées dans le temps. Des interactions peuvent se produire entre les différents additifs extrême-pressure/anti-usure/modificateurs de frottement et conduire à des effets antagonistes sur les propriétés finales des compositions additivées.

Les documents US2009/011964, US 5674820 et US 5872085 décrivent une composition lubrifiante comprenant un composé comprenant un groupement dithiocarbamate, un composé comprenant un groupement phosphite et un composé comprenant un groupement dithiophosphate. Toutefois, aucun de ces documents ne démontre concrètement qu'une telle combinaison permet d'obtenir simultanément de bonnes propriétés extrême-pressure, anti-usure et frottement. De plus, aucune indication n'est donnée dans ces documents quant à l'amélioration des propriétés anti-grippage de ces compositions lubrifiantes.

### **Brève description de l'invention**

La société demanderesse a mis au point une nouvelle composition lubrifiante comprenant au moins quatre additifs essentiels pour obtenir simultanément de bonnes propriétés extrême-pressure, anti-usure, frottement et anti-grippage.

Cette combinaison spécifique d'additifs est basée sur la présence d'au moins un composé comprenant un groupement dithiocarbamate métallique, d'au moins un composé comprenant un groupement dithiocarbamate d'amine, d'au moins un composé comprenant un groupement phosphite et d'au moins un composé comprenant un groupement dithiophosphate.

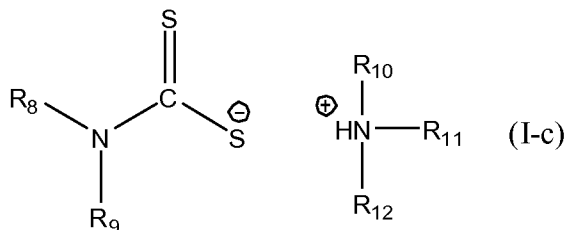
La composition lubrifiante selon l'invention, comprenant au moins un composé comprenant un groupement dithiocarbamate métallique, au moins un composé comprenant un groupement dithiocarbamate d'amine, au moins un composé comprenant un groupement phosphite et au moins un composé comprenant un groupement dithiophosphate, présente simultanément de bonnes propriétés en usure, extrême-pressure, frottement et anti-grippage.

Par ailleurs, cette composition lubrifiante présente aussi de bonnes propriétés en termes d'oxydation et de corrosion.

L'invention concerne une composition lubrifiante comprenant au moins une huile de base, au moins un composé comprenant un groupement dithiocarbamate, au moins un composé comprenant un groupement phosphite et au moins un composé comprenant un groupement dithiophosphate, le composé comprenant un groupement dithiocarbamate étant un mélange:

- d'au moins un dithiocarbamate d'amine de formule générale (I-c)

5



dans laquelle

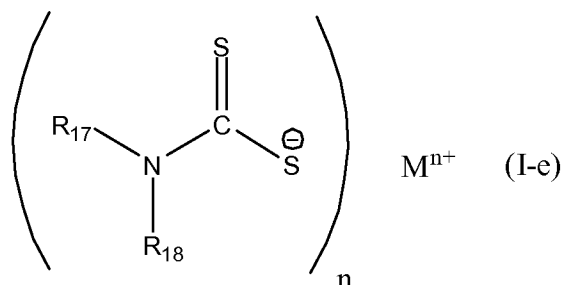
10

- $\text{R}_8$  et  $\text{R}_9$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone,
- $\text{R}_{10}$ ,  $\text{R}_{11}$  et  $\text{R}_{12}$  représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné de 1 à 30 atomes de carbone, étant entendu qu'au moins un des groupes  $\text{R}_{10}$ ,  $\text{R}_{11}$  et  $\text{R}_{12}$  n'est pas un atome d'hydrogène, et

15

- d'au moins un dithiocarbamate métallique de formule générale (I-e),

20



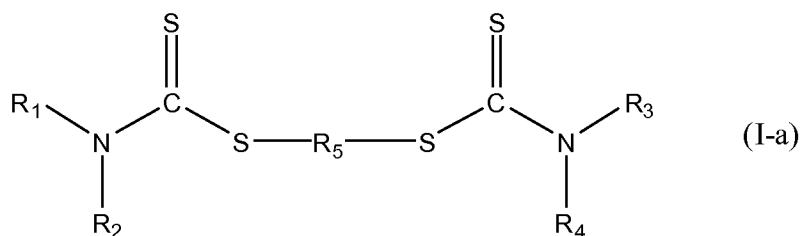
25

dans laquelle  $\text{R}_{17}$  et  $\text{R}_{18}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, M représente un cation métallique et n est la valence de ce cation métallique.

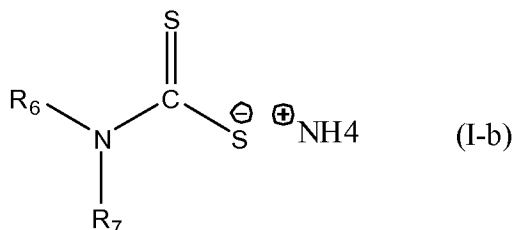
Dans un mode de réalisation, la composition selon l'invention peut comprendre en outre un autre composé comprenant au moins un groupement dithiocarbamate.

De préférence, cet autre composé comprenant un groupement dithiocarbamate est choisi dans le groupe constitué par les bisdithiocarbamates, les dithiocarbamates d'ammonium et les dithiocarbamates d'ester, pris seuls ou en mélange.

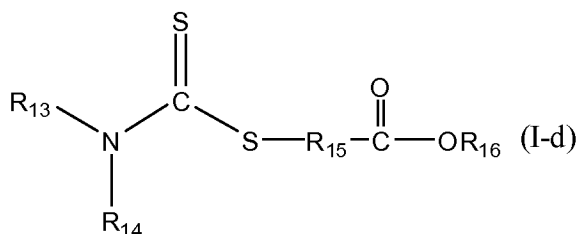
De préférence, le bisdithiocarbamate a pour formule (I-a), dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone,  $R_5$  représente un groupe hydrocarboné de 1 à 8 atomes de carbone:



De préférence, le dithiocarbamate d'ammonium a pour formule (I-b), dans laquelle  $R_6$  et  $R_7$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone:



De préférence, le dithiocarbamate d'ester a pour formule (I-d), dans laquelle  $R_{13}$  et  $R_{14}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone,  $R_{15}$  et  $R_{16}$  représentent indépendamment l'un de l'autre un groupement hydrocarboné de 1 à 18 atomes de carbone:

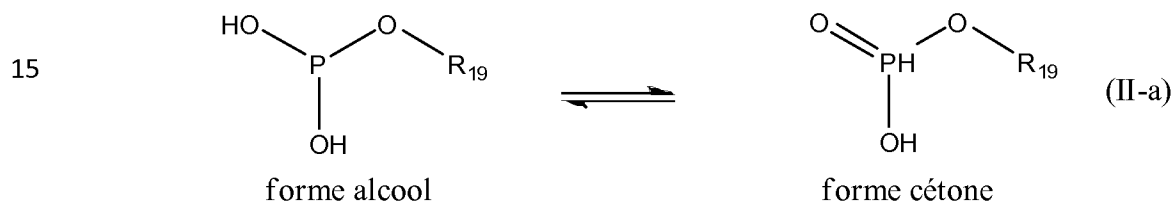


De préférence, la composition lubrifiante comprend de 0,1 à 5% en masse de composés comprenant un groupement dithiocarbamate, par rapport à la masse totale de composition lubrifiante, de préférence de 0,2 à 4%, plus préférentiellement de 0,3 à 2%, encore plus préférentiellement de 0,5 à 1%.

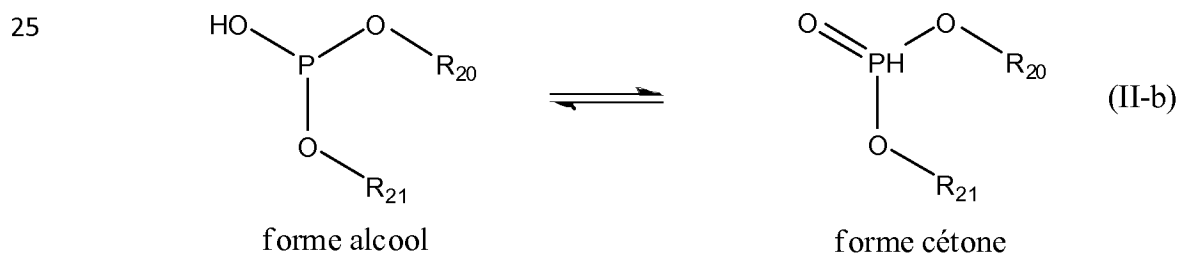
5 De préférence, la composition lubrifiante comprend de 0,1 à 3 % en masse du mélange de composés répondant à la formule (I-c) et (I-e), de préférence de 0,1 à 2% en masse, avantageusement de 0,5 à 2% en masse.

De préférence, le composé comprenant un groupement phosphite est choisi parmi les monoesters de phosphite, les diesters de phosphite ou les triesters de phosphite, pris seuls ou en mélange.

De préférence, le monoester de phosphite a pour formule générale (II-a) sous sa forme alcool et/ou cétone, dans laquelle  $R_{19}$  représente un groupe hydrocarboné, éventuellement substitué, de 1 à 30 atomes de carbone :



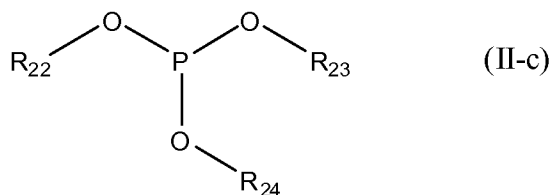
De préférence, le diester de phosphite a pour formule générale (II-b) sous sa forme alcool et/ou cétone, dans laquelle  $R_{20}$  et  $R_{21}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, de 1 à 30 atomes de carbone :



30

De préférence, le triester de phosphite a pour formule générale (II-c) dans laquelle  $R_{22}$ ,  $R_{23}$  et  $R_{24}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone :

5

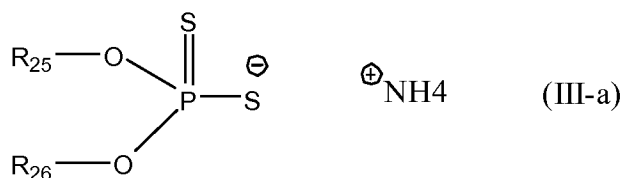


De préférence, la composition lubrifiante comprend de 0,1 à 5% en masse de composé comprenant un groupement phosphite, par rapport à la masse totale de composition lubrifiante, de préférence de 0,2 à 4%, plus préférentiellement de 0,3 à 2%, encore plus préférentiellement de 0,5 à 1%.

De préférence, le composé comprenant un groupement dithiophosphate est choisi dans le groupe constitué par les dithiophosphates d'ammonium, les dithiophosphates d'amine, les dithiophosphates d'ester et les dithiophosphates métalliques, pris seuls ou en mélange.

De préférence, le dithiophosphate d'ammonium a pour formule générale (III-a), dans laquelle  $R_{25}$  et  $R_{26}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone :

20

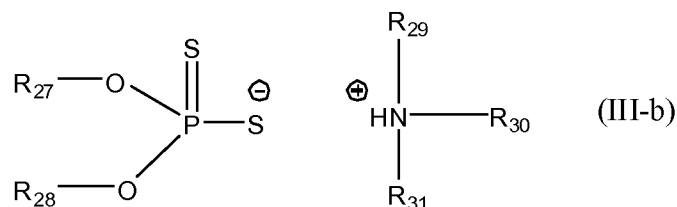


25

De préférence, le dithiophosphate d'amine a pour formule générale (III-b), dans laquelle  $R_{27}$  et  $R_{28}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone,  $R_{29}$ ,  $R_{30}$  et  $R_{31}$  représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné de 1 à 30 atomes de carbone, étant entendu qu'au moins un des groupes  $R_{29}$ ,  $R_{30}$  et  $R_{31}$  n'est pas un atome d'hydrogène :

30

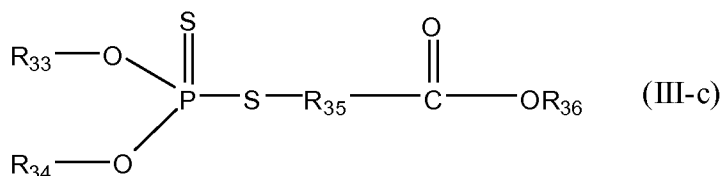
5



10

De préférence, le dithiophosphate d'ester a pour formule générale (III-c), dans laquelle  $\text{R}_{33}$  et  $\text{R}_{34}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone,  $\text{R}_{35}$  et  $\text{R}_{36}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés comprenant de 1 à 18 atomes de carbone :

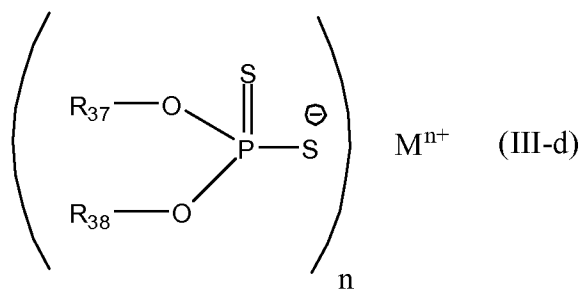
15



20

De préférence, le dithiophosphate métallique a pour formule générale (III-d), dans laquelle  $\text{R}_{37}$  et  $\text{R}_{38}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, M représente un cation métallique et n est la valence de ce cation métallique :

25



30

De préférence, la composition lubrifiante comprend de 0,1 à 5% en masse de composé comprenant un groupement dithiophosphate, par rapport à la masse totale de composition lubrifiante, de préférence de 0,2 à 4%, plus préférentiellement de 0,3 à 2%, encore plus préférentiellement de 0,5 à 1%.



De préférence, la composition lubrifiante comprend en outre un anti-oxydant choisi dans le groupe formé par les amines aromatiques ou les dérivés du phénol. Par dérivés du phénol au sens de la présente invention, on entend tout composé comprenant au moins un groupement phénol ou phénoxy.

5 De préférence, la composition lubrifiante comprenant en outre un dispersant dérivé du polyisobutène.

De préférence, la composition lubrifiante comprend en outre un polymère de type polyméthacrylate.

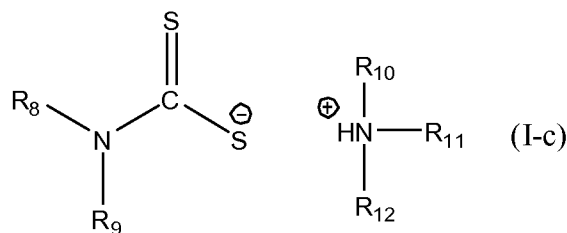
De préférence, la composition lubrifiante a une viscosité cinématique à 100°C selon la norme ASTM D445 comprise entre 4 et 40 cSt, de préférence entre 4,1 et 32,5 cSt, de préférence entre 6 et 18,5 cSt.

L'invention concerne aussi l'utilisation d'une composition lubrifiante telle que définie ci-dessus pour la lubrification des transmissions telles que les boîtes de vitesse, les ponts, de préférence les boîtes de vitesse manuelles des véhicules automobiles.

De préférence, la composition lubrifiante est utilisée pour réduire la consommation de carburant de véhicules, en particulier de véhicules automobiles.

L'invention concerne aussi l'utilisation d'au moins un composé comprenant un groupement dithiocarbamate, d'au moins un composé comprenant un groupement phosphite et d'au moins un composé comprenant un groupement dithiophosphate dans une huile de base pour améliorer les propriétés usure, extrême-pression, frottement et anti-grippage d'une composition lubrifiante, le composé comprenant un groupement dithiocarbamate étant un mélange:

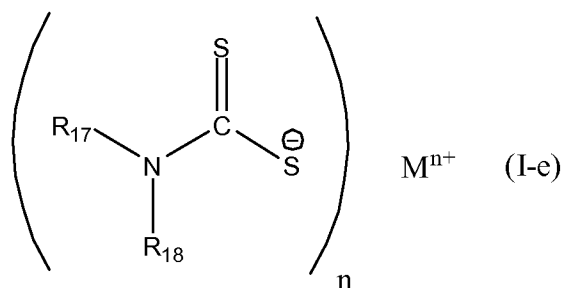
- d'au moins un dithiocarbamate d'amine de formule générale (I-c):



dans laquelle:

- $R_8$  et  $R_9$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone,
- $R_{10}$ ,  $R_{11}$  et  $R_{12}$  représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné de 1 à 30 atomes de carbone, étant entendu qu'au moins un des groupes  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  et  $R_{12}$  n'est pas un atome d'hydrogène, et

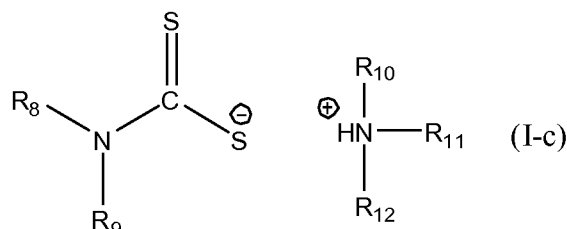
- d'au moins un dithiocarbamate métallique de formule générale (I-e):



dans laquelle  $R_{17}$  et  $R_{18}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, M représente un cation métallique et n est la valence de ce cation métallique.

Dans un mode de réalisation de l'invention, la composition lubrifiante consiste essentiellement en au moins une huile de base, au moins un composé comprenant un groupement dithiocarbamate, au moins un composé comprenant un groupement phosphite et au moins un composé comprenant un groupement dithiophosphate, le composé comprenant un groupement dithiocarbamate étant un mélange:

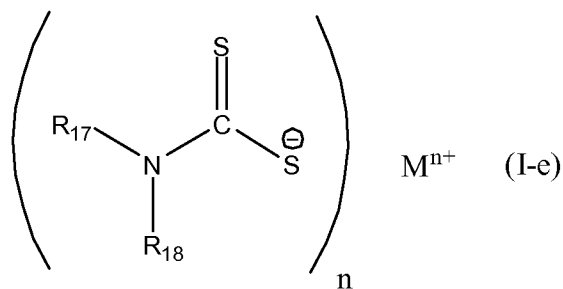
- d'au moins un dithiocarbamate d'amine de formule générale (I-c):



dans laquelle:

- $R_8$  et  $R_9$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone,
- $R_{10}$ ,  $R_{11}$  et  $R_{12}$  représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné de 1 à 30 atomes de carbone, étant entendu qu'au moins un des groupes  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  et  $R_{12}$  n'est pas un atome d'hydrogène, et

- d'au moins un dithiocarbamate métallique de formule générale (I-e):



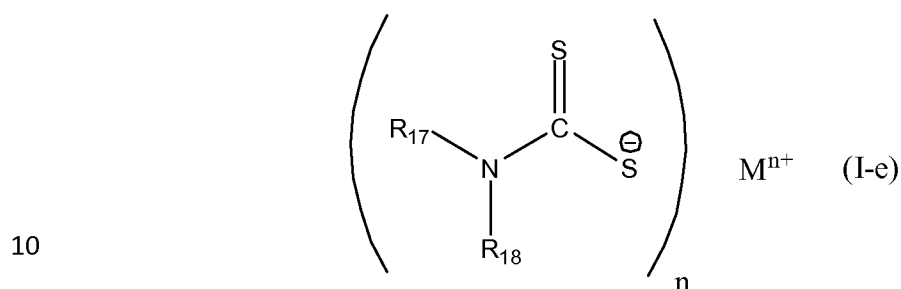
dans laquelle  $R_{17}$  et  $R_{18}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, M représente un cation métallique et n est la valence de ce cation métallique.

## Description détaillée de l'invention

### Dithiocarbamate

La composition lubrifiante selon l'invention comprend au moins un composé comprenant un groupement dithiocarbamate métallique et au moins un composé comprenant un groupement dithiocarbamate d'amine. Par souci de simplification de la description, le composé comprenant un groupement dithiocarbamate métallique est appelé « dithiocarbamate métallique » et le composé comprenant un dithiocarbamate d'amine est appelé « dithiocarbamate d'amine » dans la suite de la présente description.

Le dithiocarbamate métallique est un dithiocarbamate métallique de formule générale (I-e), dans laquelle  $R_{17}$  et  $R_{18}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, M représente un cation métallique et n est la valence de ce cation métallique :



De préférence, le métal est choisi dans le groupe constitué par le zinc, l'aluminium, le cuivre, le fer, le mercure, l'argent, le cadmium, l'étain, le plomb, l'antimoine, le bismuth, le thallium, le chrome, le molybdène, le cobalt, le nickel, le tungstène, le sodium, le calcium, le magnésium, le manganèse et l'arsenic. Les métaux préférés sont le zinc, le molybdène et l'antimoine, de préférence le zinc et le molybdène, de préférence le zinc. Des mélanges de métaux peuvent être utilisés. Les dithiocarbamates métalliques sont neutres comme représentés dans la formule (I-e) ou basiques quand un excès stoechiométrique de métal est présent.

De préférence,  $R_{17}$  et  $R_{18}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 2 à 24 atomes de carbone, plus préférentiellement de 3 à 18 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 5 à 12 atomes de carbone.

De préférence,  $R_{17}$  et  $R_{18}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, non substitués, lesdits groupes hydrocarbonés pouvant être des groupes alkyles, alkényles, alkynyles, comprenant de 2 à 24 atomes de carbone, plus préférentiellement de 3 à 18 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 5 à 12 atomes de carbone, phényles ou benzyles.

De préférence,  $R_{17}$  et  $R_{18}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés alkyles linéaires ou ramifiés, plus préférentiellement des groupes hydrocarbonés alkyles linéaires, comprenant de 2 à 24 atomes de carbone,

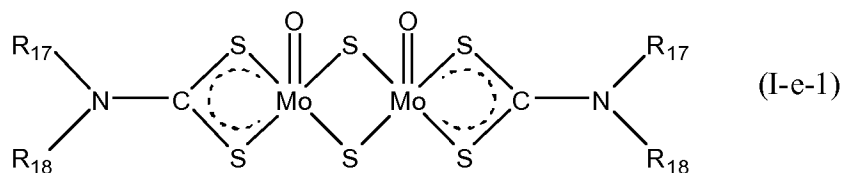
plus préférentiellement de 3 à 18 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 5 à 12 atomes de carbone.

De préférence, R<sub>17</sub> et R<sub>18</sub> représentent indépendamment l'un de l'autre des groupements hydrocarbonés éventuellement substitués par un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'atome d'oxygène, l'atome d'azote, l'atome de soufre, l'atome de phosphore, de préférence par un ou plusieurs atomes d'oxygène.

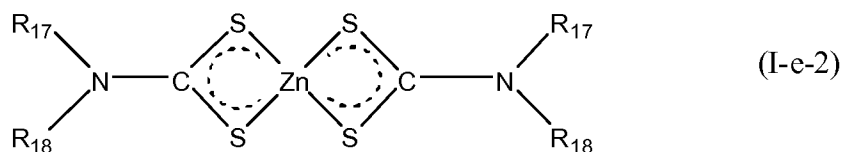
Les dithiocarbamates métalliques utilisables sont des composés bien connus de l'homme du métier. Un des procédés de préparation de ces composés est décrit dans le brevet US2492314. Des fournisseurs de tels additifs sont par exemple Vanderbilt, Rhein Chemie, Adeka, King Industries.

Des composés commerciaux sont par exemple le Vanlube<sup>®</sup> AZ, le Vanlube<sup>®</sup> EZ, le Vanlube<sup>®</sup> 73, le Vanlube<sup>®</sup> 73 Super Plus, le Molyvan<sup>®</sup> A, le Molyvan<sup>®</sup> 807, le Molyvan<sup>®</sup> 822, l'Additin<sup>®</sup> RC 6301, l'Additin<sup>®</sup> RC 6320, le Sakura-Lube<sup>®</sup> 200, le Sakura-Lube<sup>®</sup> 165, le Sakura-Lube<sup>®</sup> 525, le Sakura-Lube<sup>®</sup> 600, le Na-Lube<sup>®</sup> ADTC.

De préférence, le dithiocarbamate métallique est un dithiocarbamate de molybdène de formule (I-e-1), dans laquelle R<sub>17</sub> et R<sub>18</sub> ont la même signification que dans la formule (I-e) :



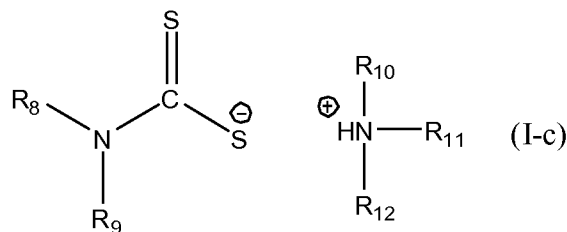
De préférence, le dithiocarbamate métallique est un dithiocarbamate de zinc de formule (I-e-2), dans laquelle R<sub>17</sub> et R<sub>18</sub> ont la même signification que dans la formule (I-e) :



Des composés particulièrement préférés répondant à la formule (I-e-2) sont tels que R<sub>17</sub> et R<sub>18</sub> représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes

hydrocarbonés alkyles linéaires comprenant de 5 à 12 atomes de carbone et sont par exemple, le diamyldithiocarbamate de zinc et le dibutyldithiocarbamate de zinc.

Le dithiocarbamate d'amine est un dithiocarbamate d'amine de formule générale (I-c), dans laquelle  $R_8$  et  $R_9$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  et  $R_{12}$  représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné de 1 à 30 atomes de carbone, étant entendu qu'au moins un des groupes  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  et  $R_{12}$  n'est pas un atome d'hydrogène :



De préférence,  $R_8$  et  $R_9$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 2 à 24 atomes de carbone, plus préférentiellement de 3 à 18 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 5 à 12 atomes de carbone.

De préférence,  $R_8$  et  $R_9$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, non substitués, lesdits groupes hydrocarbonés pouvant être des groupes alkyles, alkényles, alkynyles comprenant de 2 à 24 atomes de carbone, plus préférentiellement de 3 à 18 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 5 à 12 atomes de carbone, phényles ou benzyles.

De préférence,  $R_8$  et  $R_9$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés alkyles linéaires ou ramifiés, plus préférentiellement des groupes hydrocarbonés alkyles linéaires comprenant de 2 à 24 atomes de carbone, plus préférentiellement de 3 à 18 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 5 à 12 atomes de carbone.

De préférence,  $R_8$  et  $R_9$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupements hydrocarbonés éventuellement substitués par un ou plusieurs

hétéroatomes tels que l'atome d'oxygène, l'atome d'azote, l'atome de soufre, l'atome de phosphore, de préférence par un ou plusieurs atomes d'oxygène.

De préférence,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  et  $R_{12}$  représentent indépendamment l'un de l'autre un groupement hydrocarboné 2 à 24 atomes de carbone, plus préférentiellement de 3 à 18 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 5 à 12 atomes de carbone.

Des composés particulièrement préférés sont le diamyldithiocarbamate de diamyl amine et le dibutyldithiocarbamate de diamyl amine.

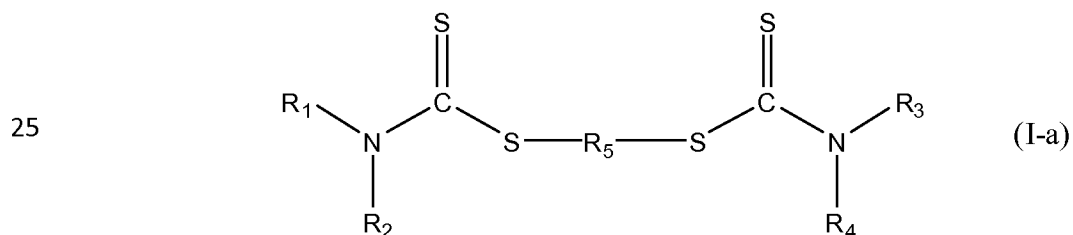
Des composés commerciaux sont par exemple le Vanlube<sup>®</sup> EZ.

De préférence, le dithiocarbamate est un mélange des dithiocarbamates de formule (I-c) et (I-e-2) décrites ci-dessus.

Avantageusement, le dithiocarbamate est un mélange de dithiocarbamate de zinc et de diamyldithiocarbamate de diamyl ammonium.

Dans un mode de réalisation, la composition selon l'invention peut comprendre en outre un autre composé comprenant un groupement dithiocarbamate.

Dans un premier mode de réalisation, cet autre composé dithiocarbamate est un bisdithiocarbamate de formule générale (I-a), dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone,  $R_5$  représente un groupe hydrocarboné de 1 à 8 atomes de carbone :



De préférence,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 2 à 24 atomes de carbone, plus préférentiellement de 3 à 18 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 5 à 12 atomes de carbone.

De préférence,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, non substitués, lesdits groupes hydrocarbonés pouvant être des groupes alkyles, alkényles, alkynyles, phényles ou benzyles.

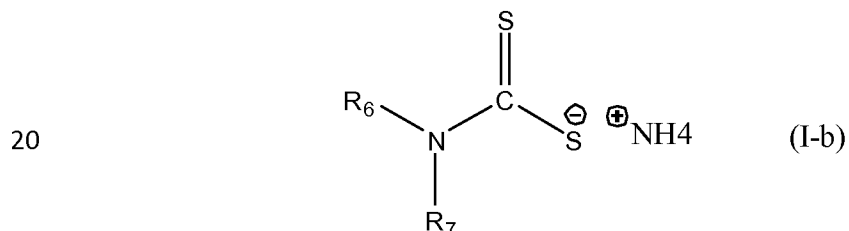
De préférence,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, alkyles linéaires ou ramifiés, plus préférentiellement des groupes hydrocarbonés alkyles linéaires.

De préférence,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés éventuellement substitués par des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de phosphore, de préférence des atomes d'oxygène.

De préférence,  $R_5$  représente un groupe hydrocarboné de 2 à 6 atomes de carbone.

Des composés commerciaux sont par exemple le Vanlube<sup>®</sup> 7723 ou l'Additin<sup>®</sup> RC 6340.

Dans un second mode de réalisation, cet autre composé dithiocarbamate est un dithiocarbamate d'ammonium de formule générale (I-b), dans laquelle  $R_6$  et  $R_7$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone :



De préférence,  $R_6$  et  $R_7$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 2 à 24 atomes de carbone, plus préférentiellement de 3 à 18 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 5 à 12 atomes de carbone.

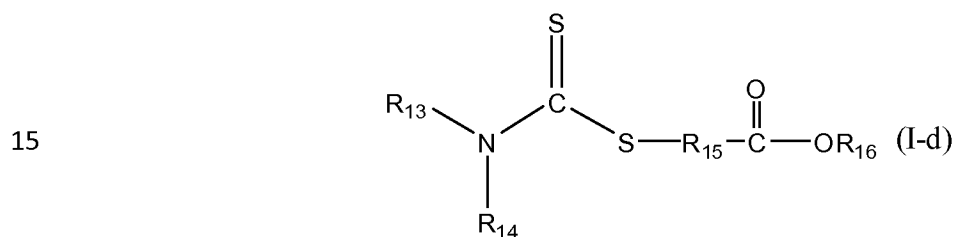
De préférence,  $R_6$  et  $R_7$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, non substitués, lesdits groupes hydrocarbonés pouvant être des groupes alkyles, alkényles, alkynyles, phényles ou benzyles.



De préférence, R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub> représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés alkyles linéaires ou ramifiés, plus préférentiellement des groupes hydrocarbonés alkyles linéaires.

De préférence, R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub> représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés éventuellement substitués par des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de phosphore, de préférence par des atomes d'oxygène.

Dans un troisième mode de réalisation, cet autre composé dithiocarbamate est un dithiocarbamate d'ester de formule générale (I-d), dans laquelle R<sub>13</sub> et R<sub>14</sub> représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, R<sub>15</sub> et R<sub>16</sub> représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés comprenant de 1 à 18 atomes de carbone :



De préférence, R<sub>13</sub> et R<sub>14</sub> représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 2 à 24 atomes de carbone, plus préférentiellement de 3 à 18 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 5 à 12 atomes de carbone.

De préférence, R<sub>13</sub> et R<sub>14</sub> représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, non substitués, lesdits groupes hydrocarbonés pouvant être des groupes alkyles, alkényles, alkynyles, phényles ou benzyles.

De préférence, R<sub>13</sub> et R<sub>14</sub> représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés alkyls linéaires ou ramifiés, plus préférentiellement des groupes hydrocarbonés alkyls linéaires.

De préférence, R<sub>13</sub> et R<sub>14</sub> représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés éventuellement substitués par des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de phosphore, de préférence par des atomes d'oxygène.

De préférence, R<sub>15</sub> et R<sub>16</sub> représente indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés de 2 à 6 atomes de carbone.

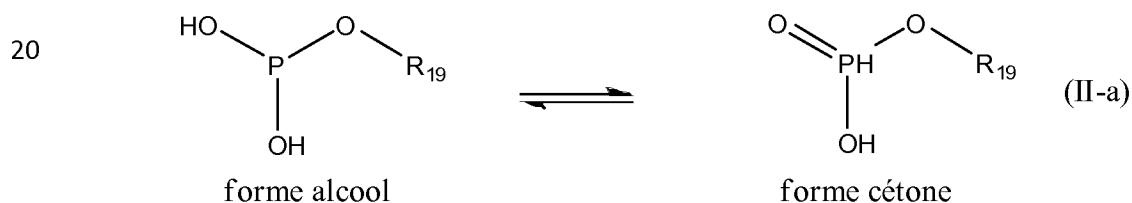
### Phosphite

5 La composition lubrifiante selon l'invention comprend au moins un composé comprenant un groupement phosphite. Par soucis de simplification de la description, le composé comprenant un groupement phosphite est appelé « phosphite » dans la suite de la présente description.

Par phosphite, on entend un ester de phosphite, qu'il s'agisse d'un  
10 monoester de phosphite, d'un diester de phosphite ou d'un triester de phosphite, pris seuls ou en mélange.

Les monoesters de phosphite se trouvent sous deux formes en équilibre, une forme « cétone » et une forme « alcool ». Il en est de même pour les diesters de phosphite.

15 Un phosphite utilisable peut être un monoester de phosphite de formule générale (II-a) sous sa forme alcool et/ou cétone, dans laquelle R<sub>19</sub> représente un groupe hydrocarboné, éventuellement substitué, de 1 à 30 atomes de carbone:



De préférence, R<sub>19</sub> représente un groupe hydrocarboné, éventuellement  
25 substitué, comprenant de 2 à 24 atomes de carbone, plus préférentiellement de 3 à 20 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 4 à 18 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 6 à 16 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 8 à 12 atomes de carbone.

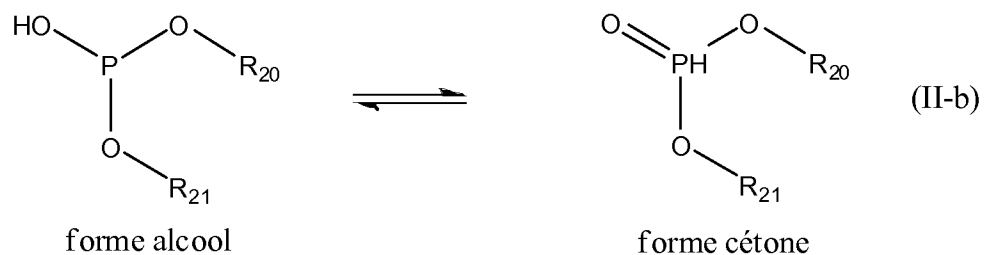
De préférence, R<sub>19</sub> représente un groupe hydrocarboné, non substitué, ledit  
30 groupe hydrocarboné pouvant être un groupe alkyle, alkényle, alkynyle, phényle ou benzyle.

De préférence, R<sub>19</sub> représente un groupe hydrocarboné alkyle linéaire ou ramifié, plus préférentiellement un groupe hydrocarboné alkyle linéaire.

De préférence, R<sub>19</sub> représente un groupe hydrocarboné substitué par des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de phosphore, de préférence des atomes d'oxygène.

Comme exemples de monoesters de phosphite, on peut citer l'alkyl (C<sub>10</sub>) bisphénol A phosphite, l'alkyl (C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>) bisphénol A phosphite.

Un phosphite utilisable peut aussi être un diester de phosphite de formule générale (II-b) sous sa forme alcool et/ou cétone, dans laquelle R<sub>20</sub> et R<sub>21</sub> représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, de 1 à 30 atomes de carbone :



De préférence R<sub>20</sub> et R<sub>21</sub> représentent des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 2 à 24 atomes de carbone, plus préférentiellement de 3 à 20 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 4 à 18 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 6 à 16 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 8 à 12 atomes de carbone.

De préférence, R<sub>20</sub> et R<sub>21</sub> représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, non substitués, lesdits groupes hydrocarbonés pouvant être des groupes alkyles, alkényles, alkynyles, phényles ou benzyles.

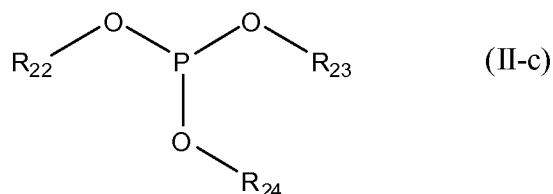
De préférence, R<sub>20</sub> et R<sub>21</sub> représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés alkyles linéaires ou ramifiés, plus préférentiellement des groupes hydrocarbonés alkyles linéaires.

De préférence, R<sub>20</sub> et R<sub>21</sub> représentent des groupes hydrocarbonés substitués par des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de phosphore, de préférence des atomes d'oxygène.

Comme exemple de diesters de phosphite, on peut citer le diméthyl phosphite, le diéthyl phosphite, le diisopropyl phosphite, le dibutyl phosphite, le dihexyl phosphite, le dicyclohexyl phosphite, le diisodécyl phosphite, le di-n-octyl phosphite, le dibenzyl phosphite, le diphényl phosphite, le dioléyl phosphite.

- 5 Un phosphite utilisable peut aussi être un triester de phosphite de formule générale (II-c) dans laquelle  $R_{22}$ ,  $R_{23}$  et  $R_{24}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone:

10



- De préférence  $R_{22}$ ,  $R_{23}$  et  $R_{24}$  représentent des groupes hydrocarbonés ,  
15 éventuellement substitués, comprenant de 2 à 24 atomes de carbone, plus préférentiellement de 3 à 20 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 4 à 18 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 6 à 16 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 8 à 12 atomes de carbone.

- De préférence,  $R_{22}$ ,  $R_{23}$  et  $R_{24}$  représentent indépendamment l'un de l'autre  
20 des groupes hydrocarbonés, non substitués, lesdits groupes hydrocarbonés pouvant être des groupes alkyles, alkényles, alkynyles, phényles ou benzyles.

De préférence,  $R_{22}$ ,  $R_{23}$  et  $R_{24}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés alkyles linéaires ou ramifiés, plus préférentiellement des groupes hydrocarbonés alkyles linéaires.

- 25 De préférence,  $R_{22}$ ,  $R_{23}$  et  $R_{24}$  représentent des groupes hydrocarbonés substitués par des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de phosphore, de préférence des atomes d'oxygène.

- Comme exemple de triesters de phosphite, on peut citer le diphényl isodécyl phosphite, le diphényl isooctyl phosphite, le tridiméthylphényl phosphite, le  
30 diphényl éthylhexyl phosphite, le phényl diisodécyl phosphite, le triisodécyl phosphite, le trilauryl phosphite, le triphényl phosphite, le tris(dipropylèneglycol)

phosphite, le tris(nonylphényl) phosphite, le tris(2,4-di-t-butylphényl) phosphite, le tris(5-norbornène-2-méthyl) phosphite, le tris(tridécyl) phosphite, le triméthyl phosphite, le triéthyl phosphite, le triisopropyl phosphite, le tributyl phosphite, le triisooctyl phosphite, le tribenzylphosphite, le triphényl phosphite, le  
5 poly(dipropylèneglycol) phényl phosphite, le tris(dipropylene glycol) phosphite.

Des composés commerciaux sont par exemple le Duraphos<sup>®</sup> AP230, le Duraphos<sup>®</sup> AP240L, le Duraphos<sup>®</sup> DBHP, le Doverphos<sup>®</sup> 4, le Doverphos<sup>®</sup> 10, le Doverphos<sup>®</sup> 213, le Doverphos<sup>®</sup> 6, le Doverphos<sup>®</sup> 7, le Doverphos<sup>®</sup> 8, le Doverphos<sup>®</sup> 9, le Doverphos<sup>®</sup> 11, le Doverphos<sup>®</sup> 12, le Doverphos<sup>®</sup> 613, le  
10 Doverphos<sup>®</sup> 675, le Doverphos<sup>®</sup> 49, le Doverphos<sup>®</sup> 53, le Doverphos<sup>®</sup> 72, le Doverphos<sup>®</sup> 253, le Doverphos<sup>®</sup> 271, l'Irgaphos<sup>®</sup> OPH, ou les produits de la gamme Rhodaphos<sup>®</sup> commercialisée par la société Rhodia.

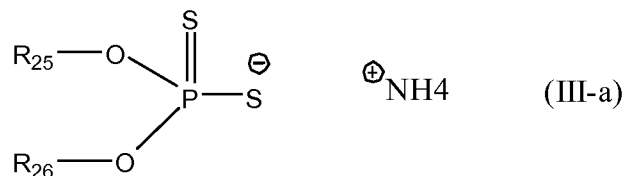
La composition lubrifiante selon l'invention comprend de 0,1 à 5% en masse de phosphite, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante, de  
15 préférence de 0,2 à 4%, plus préférentiellement de 0,3 à 2%, encore plus préférentiellement de 0,5 à 1%.

#### Dithiophosphate

La composition lubrifiante selon l'invention comprend au moins un composé comprenant un groupement dithiophosphate. Par souci de simplification de la  
20 description, le composé comprenant un groupement dithiophosphate est appelé « dithiophosphate » dans la suite de la présente description.

Un dithiophosphate utilisable est un dithiophosphate choisi dans le groupe constitué par les dithiophosphates d'ammonium, les dithiophosphates d'amine, les dithiophosphates d'ester et les dithiophosphates métalliques, pris seuls ou en  
25 mélange. Les dithiophosphates d'ammonium, les dithiophosphates d'amine et les dithiophosphates d'ester ont l'avantage d'être des dithiophosphate sans cendres et en particulier sans zinc.

Dans un premier mode de réalisation, le dithiophosphate est un dithiophosphate d'ammonium de formule générale (III-a), dans laquelle R<sub>25</sub> et R<sub>26</sub>



5

représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone :

De préférence,  $\text{R}_{25}$  et  $\text{R}_{26}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 2 à 24 atomes de carbone, plus préférentiellement de 3 à 18 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 5 à 12 atomes de carbone.

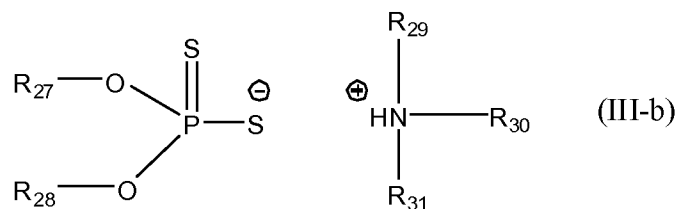
De préférence,  $\text{R}_{25}$  et  $\text{R}_{26}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, non substitués, lesdits groupes hydrocarbonés pouvant être des groupes alkyles alkényles, alkynyles, phényles ou benzyles.

De préférence,  $\text{R}_{25}$  et  $\text{R}_{26}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés alkyles linéaires ou ramifiés, plus préférentiellement des groupes hydrocarbonés alkyles linéaires.

De préférence,  $\text{R}_{25}$  et  $\text{R}_{26}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés éventuellement substitués par des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de phosphore, de préférence des atomes d'oxygène.

Des exemples de produits commerciaux sont les diméthyl dithiophosphates d'ammonium, les diéthyl dithiophosphates d'ammonium, les dibutyl dithiophosphates d'ammonium.

Dans un second mode de réalisation, le dithiophosphate est un dithiophosphate d'amine de formule générale (III-b), dans laquelle  $\text{R}_{27}$  et  $\text{R}_{28}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone,  $\text{R}_{29}$ ,  $\text{R}_{30}$  et  $\text{R}_{31}$  représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné de 1 à 30 atomes de carbone, étant entendu qu'au moins un des groupes  $\text{R}_{29}$ ,  $\text{R}_{30}$  et  $\text{R}_{31}$  n'est pas un atome d'hydrogène :



5

De préférence,  $\text{R}_{27}$  et  $\text{R}_{28}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 2 à 24 atomes de carbone, plus préférentiellement de 3 à 18 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 5 à 12 atomes de carbone.

10

De préférence,  $\text{R}_{27}$  et  $\text{R}_{28}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, non substitués, lesdits groupes hydrocarbonés pouvant être des groupes alkyles, alkényles, alkynyles, phényles ou benzyles.

De préférence,  $\text{R}_{27}$  et  $\text{R}_{28}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés alkyles linéaires ou ramifiés, plus préférentiellement des groupes hydrocarbonés alkyles linéaires.

15

De préférence,  $\text{R}_{27}$  et  $\text{R}_{28}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés éventuellement substitués par des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de phosphore, de préférence par des atomes d'oxygène.

De préférence,  $\text{R}_{29}$ ,  $\text{R}_{30}$  et  $\text{R}_{31}$  représentent indépendamment l'un de l'autre un groupement hydrocarboné 2 à 24 atomes de carbone, plus préférentiellement de 3 à 18 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 5 à 12 atomes de carbone.

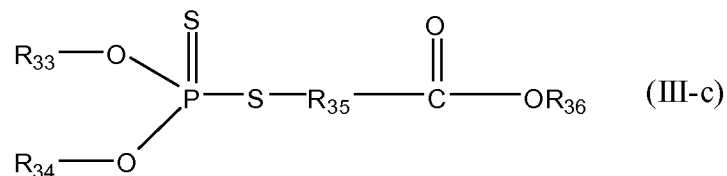
20

Des composés commerciaux sont par exemple l'Additin<sup>®</sup> RC 3880.

Dans un troisième mode de réalisation, le dithiophosphate est un dithiophosphate d'ester de formule générale (III-c), dans laquelle  $\text{R}_{33}$  et  $\text{R}_{34}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone,  $\text{R}_{35}$  et  $\text{R}_{36}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés comprenant de 1 à 18 atomes de carbone :

25

30



5

De préférence,  $\text{R}_{33}$  et  $\text{R}_{34}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 2 à 24 atomes de carbone, plus préférentiellement de 3 à 18 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 5 à 12 atomes de carbone.

10 De préférence,  $\text{R}_{33}$  et  $\text{R}_{34}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, non substitués, lesdits groupes hydrocarbonés pouvant être des groupes alkyles, alkényles, alkynyles, phényles ou benzyles.

De préférence,  $\text{R}_{33}$  et  $\text{R}_{34}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés alkyles linéaires ou ramifiés, plus préférentiellement des  
15 groupes hydrocarbonés alkyles linéaires.

De préférence,  $\text{R}_{33}$  et  $\text{R}_{34}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés éventuellement substitués par des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de phosphore, de préférence des atomes d'oxygène.

De préférence,  $\text{R}_{33}$  et  $\text{R}_{34}$  représentent indépendamment l'un de l'autre, un  
20 groupe hydrocarboné de 2 à 6 atomes de carbone.

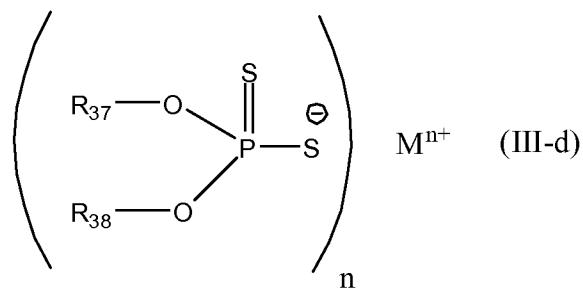
De préférence,  $\text{R}_{35}$  et  $\text{R}_{36}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés de 2 à 6 atomes de carbone.

Des composés commerciaux sont par exemple l'Irgalube<sup>®</sup> 63.

Dans un quatrième mode de réalisation, le dithiophosphate est un  
25 dithiophosphate métallique de formule générale (III-d), dans laquelle  $\text{R}_{37}$  et  $\text{R}_{38}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, M représente un cation métallique et n est la valence de ce cation métallique :



5



De préférence, le métal est choisi dans le groupe constitué par le zinc, l'aluminium, le cuivre, le fer, le mercure, l'argent, le cadmium, l'étain, le plomb, l'antimoine, le bismuth, le thallium, le chrome, le molybdène, le cobalt, le nickel, le tungstène, le sodium, le calcium, le magnésium, le manganèse et l'arsenic. Les métaux préférés sont le zinc, le molybdène, l'antimoine, de préférence le zinc et le molybdène, de préférence le zinc. Des mélanges de métaux peuvent être utilisés. Les dithiophosphates métalliques sont neutres comme exemplifiés dans la formule (III-d) ou basiques quand un excès stoechiométrique de métal est présent.

De préférence,  $\text{R}_{37}$  et  $\text{R}_{38}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 2 à 24 atomes de carbone, plus préférentiellement de 3 à 18 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 5 à 12 atomes de carbone.

De préférence,  $\text{R}_{37}$  et  $\text{R}_{38}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, non substitués, lesdits groupes hydrocarbonés pouvant être des groupes alkyles, alkényles, alkynyles, phényles ou benzyles.

De préférence,  $\text{R}_{37}$  et  $\text{R}_{38}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés alkyles linéaires ou ramifiés, plus préférentiellement des groupes hydrocarbonés alkyles linéaires.

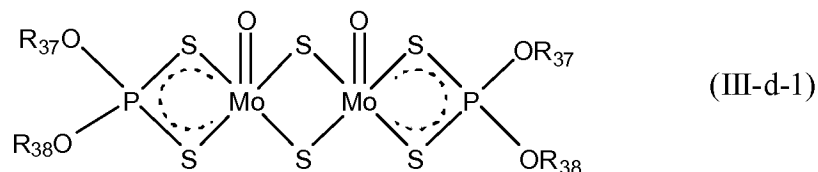
De préférence,  $\text{R}_{37}$  et  $\text{R}_{38}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés éventuellement substitués par des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de phosphore, de préférence par des atomes d'oxygène.

Les dithiophosphates métalliques utilisables sont des composés bien connus de l'homme du métier.

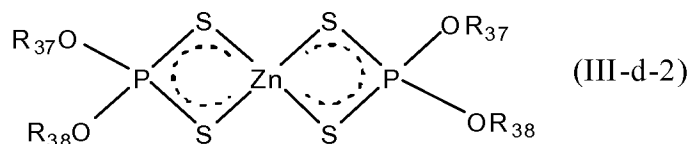
Des composés commerciaux sont par exemple l'Additin<sup>®</sup> RC 3038, l'Additin<sup>®</sup> RC 3045, l'Additin<sup>®</sup> RC 3048, l'Additin<sup>®</sup> RC 3058, l'Additin<sup>®</sup> RC 3080, l'Additin<sup>®</sup> RC

3180, l'Additin<sup>®</sup> RC 3212, l'Additin<sup>®</sup> RC 3580, le Kikulube<sup>®</sup> Z112, le Lubrizol<sup>®</sup> 1371, le Lubrizol<sup>®</sup> 1375, le Lubrizol<sup>®</sup> 1395, le Lubrizol<sup>®</sup> 5179, l'Oloa<sup>®</sup> 260, l'Oloa<sup>®</sup> 267.

De préférence, le dithiophosphate métallique est un dithiophosphate de molybdène de formule (III-d-1), dans laquelle R<sub>37</sub> et R<sub>38</sub> ont la même signification que dans la formule (III-d) :



De préférence, le dithiophosphate métallique est un dithiophosphate de zinc de formule (III-d-2), dans laquelle R<sub>37</sub> et R<sub>38</sub> ont la même signification que dans la formule (III-d) :



La composition lubrifiante selon l'invention comprend de 0,1 à 5% en masse de dithiophosphate, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante, de préférence de 0,2 à 4%, plus préférentiellement de 0,3 à 2%, encore plus préférentiellement de 0,5 à 1%.

#### Huile de base

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

La ou les huiles de base utilisées dans les compositions lubrifiantes selon la présente invention peuvent être des huiles d'origine minérales ou synthétiques des groupes I à V selon les classes définies dans la classification API (ou leurs équivalents selon la classification ATIEL) telle que résumée ci-dessous, seules ou en mélange.

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

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

5 Les huiles de bases des compositions selon la présente invention peuvent également être des huiles synthétiques, tels certains esters d'acides carboxyliques et d'alcools, ou des polyalphaoléfines. Les polyalphaoléfines utilisées comme huiles de base, sont par exemple obtenues à partir de monomères ayant de 4 à 32 atomes de carbone (par exemple octène, décène), et une viscosité à 100°C comprise entre 10 1,5 et 15 cSt selon la norme ASTM D445. Leur masse moléculaire moyenne en poids est typiquement comprise entre 250 et 3000 selon la norme ASTM D5296. Des mélanges d'huiles synthétiques et minérales peuvent également être employés.

Il n'existe aucune limitation quant à l'emploi de telle ou telle base lubrifiante pour réaliser les compositions lubrifiantes selon l'invention, si ce n'est qu'elles 15 doivent avoir des propriétés, notamment de viscosité, indice de viscosité, teneur en soufre, résistance à l'oxydation, adaptées à une utilisation dans une boîte de vitesse, en particulier dans une boîte de vitesse de véhicules automobile, en particulier dans une boîte de vitesse manuelle.

Préférentiellement, les bases lubrifiantes représentent au moins 50% en 20 masse, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante,

préférentiellement au moins 60%, ou encore au moins 70%. Typiquement, elles représentent entre 75 et 90% en masse, par rapport à la masse totale des compositions lubrifiantes selon l'invention.

5 Préférentiellement, les compositions lubrifiantes selon l'invention comprennent des bases minérales de groupe I et/ou III, ou des bases synthétiques de groupe IV selon la classification API.

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

10 Les grades préférés sont tous les grades compris entre les grades 75W et 140, notamment les grades 75W, 75W80 et 75W90.

Préférentiellement, les compositions lubrifiantes selon l'invention ont un indice de viscosité (VI) supérieur à 120 (norme ASTM 2270).

#### Autres additifs

15 Les compositions lubrifiantes selon l'invention peuvent également contenir tous types d'additifs adaptés pour leur utilisation dans les formulations d'huiles pour transmissions, par exemple un ou plusieurs additifs choisis parmi les polymères, les antioxydants, les inhibiteurs de corrosion, les dispersants, présents aux teneurs usuelles requises pour l'application.

20 Les polymères sont choisis dans le groupe des polymères stables au cisaillement, de préférence dans le groupe constitué par les copolymères d'éthylène et d'alpha-oléfine, les polyacrylates tels que les polyméthacrylates, les oléfines copolymères (OCP), les Ethylène Propylène Diène Monomères (EPDM), les polybutènes, les copolymères de styrène et d'oléfine, hydrogénés ou non, les  
25 copolymères de styrène et d'acrylate. Les polymères préférés sont les polyméthacrylates (PMA).

Les dispersants préférés sont les polyisobutylènes (PIB), les polyisobutylène d'anhydride succinique, les dérivés aminés des polyisobutylène d'anhydride succinique (PIB succinimides).

30 Les antioxydants préférés sont par exemple des antioxydants aminés, de préférence des diphenylamines, en particulier des dialkylphénylamine, telles que

les octadiphénylamines, les phényl-alpha-naphtyl amines, ou des antioxydants phénoliques (dibutylhydroxytoluène BHT et dérivés) ou des antioxydants soufrés (phénates sulfurisés).

Les additifs anti-corrosion préférés sont des dérivés phénoliques, en particulier des dérivés phénoliques éthoxylés et substitués par des groupements alkyles en position ortho. Les inhibiteurs de corrosion pourront être des dérivés du dimercaptothiadiazole.

Dans un mode de réalisation de l'invention, la composition lubrifiante comprend :

- 10 - de 80-98,5 % d'une huile de base,
- de 0,5 à 3 % d'un composé comprenant un groupement phosphite,
- de 0,5 à 3 % d'un composé comprenant un groupement dithiophosphate,
- de 0,5 à 3 % d'un composé comprenant un groupement dithiocarbamate, ce composé étant un mélange d'au moins un dithiocarbamate d'amine de
- 15 formule générale (I-c) telle que décrite ci-dessus et d'un dithiocarbamate métallique de formule générale (I-e) telle que décrite ci-dessus.

Dans un mode de réalisation de l'invention, la composition lubrifiante comprend :

- 20 - de 80-98,5 % d'une huile de base,
- de 0,5 à 3 % d'un composé comprenant un groupement phosphite,
- de 0,5 à 3 % d'un composé comprenant un groupement dithiophosphate,
- de 0,5 à 3 % d'un composé comprenant un groupement dithiocarbamate, ce composé étant un mélange d'au moins un dithiocarbamate d'amine de
- 25 formule générale (I-c) telle que décrite ci-dessus et d'un dithiocarbamate métallique de formule générale (I-e-2) telle que décrite ci-dessus.

Dans un mode de réalisation de l'invention, la composition lubrifiante comprend :

- de 80-98 % d'une huile de base,
- 30 - de 0,5 à 3 % d'un composé comprenant un groupement phosphite,
- de 0,5 à 3 % d'un composé comprenant un groupement dithiophosphate,

- de 0,5 à 3 % d'un composé comprenant un groupement dithiocarbamate, ce composé étant un mélange d'au moins un dithiocarbamate d'amine de formule générale (I-c) telle que décrite ci-dessus et d'un dithiocarbamate métallique de formule générale (I-e) telle que décrite ci-dessus,
- 5 - de 0,5 à 3 % d'au moins un autre additif.

L'additif supplémentaire peut être choisi parmi les autres additifs décrits ci-dessus.

De préférence, l'autre additif peut être choisi parmi le groupe formé par les polymères, les antioxydants, les inhibiteurs de corrosion, les dispersants et leurs  
10 mélanges.

De préférence, l'autre additif est un mélange d'au moins un antioxydant et d'au moins un dispersant.

De préférence, l'autre additif est un mélange d'au moins un polysiobutylène succinimide et d'au moins une dialkylphenylamine.

15

Dans un mode de réalisation de l'invention la composition lubrifiante consiste essentiellement en :

- de 80-98,5 % d'une huile de base,
- de 0,5 à 3 % d'un composé comprenant un groupement phosphite,
- 20 - de 0,5 à 3 % d'un composé comprenant un groupement dithiophosphate,
- de 0,5 à 3 % d'un composé comprenant un groupement dithiocarbamate, ce composé étant un mélange d'au moins un dithiocarbamate d'amine de formule générale (I-c) telle que décrite ci-dessus et d'un dithiocarbamate métallique de formule générale (I-e) telle que décrite ci-dessus.

25

Dans un mode de réalisation de l'invention la composition lubrifiante consiste essentiellement en :

- de 80-98,5 % d'une huile de base,
- de 0,5 à 3 % d'un composé comprenant un groupement phosphite,
- 30 - de 0,5 à 3 % d'un composé comprenant un groupement dithiophosphate,

- de 0,5 à 3 % d'un composé comprenant un groupement dithiocarbamate, ce composé étant un mélange d'au moins un dithiocarbamate d'amine de formule générale (I-c) telle que décrite ci-dessus et d'un dithiocarbamate métallique de formule générale (I-e-2) telle que décrite ci-dessus.

5

Dans un mode de réalisation de l'invention, la composition lubrifiante consiste essentiellement en :

- de 80-98 % d'une huile de base,
- de 0,5 à 3 % d'un composé comprenant un groupement phosphite,
- 10 - de 0,5 à 3 % d'un composé comprenant un groupement dithiophosphate,
- de 0,5 à 3 % d'un composé comprenant un groupement dithiocarbamate, ce composé étant un mélange d'au moins un dithiocarbamate d'amine de formule générale (I-c) telle que décrite ci-dessus et d'un dithiocarbamate métallique de formule générale (I-e) telle que décrite ci-dessus,
- 15 - de 0,5 à 3% d'au moins un autre additif.

L'additif supplémentaire peut être choisi parmi les autres additifs décrits ci-dessus.

De préférence, l'autre additif peut être choisi parmi le groupe formé par les polymères, les antioxydants, les inhibiteurs de corrosion, les dispersants et leurs  
20 mélanges.

De préférence, l'autre additif est un mélange d'au moins un antioxydant et d'au moins un dispersant.

De préférence, l'autre additif est un mélange d'au moins un polysiobutylène succinimide et d'au moins une dialkylphenylamine.

25

L'invention est aussi relative à un procédé de lubrification des transmissions telles que les boîtes de vitesse, les ponts, de préférence les boîtes de vitesse manuelles des véhicules automobiles, ledit procédé comprenant une étape de mise en contact de la composition lubrifiante telle que définie ci-dessus avec les  
30 transmissions telles que les boîtes de vitesse.

De préférence, ce procédé permet simultanément de réduire l'usure, d'améliorer les propriétés extrême-pression, de réduire le frottement et d'améliorer les propriétés anti-grippage de la composition lubrifiante. Avantageusement, ce procédé permet de réduire la consommation de carburant de véhicules, en particulier de véhicules automobiles.

L'utilisation de ces quatre additifs dans une composition lubrifiante permet simultanément de réduire l'usure, d'améliorer les propriétés extrême-pression, de réduire le coefficient de frottement et d'améliorer les propriétés anti-grippage de la composition lubrifiante.

Dans un mode de réalisation préféré, la composition lubrifiante comprend au moins une huile de base, au moins un composé comprenant un groupement dithiocarbamate métallique de formule (I-e), au moins un composé comprenant un groupement dithiocarbamate d'amine de formule (I-c), au moins un composé comprenant un groupement phosphite au moins un composé comprenant un groupement dithiophosphate, au moins un anti-oxydant et au moins un dispersant. La présence d'un anti-oxydant et d'un dispersant, et en particulier la présence du dispersant, ne nuit pas aux propriétés extrême-pression, usure, frottement et anti-grippage, qui sont toujours très bonnes et en même temps permet d'assurer une excellente résistance à l'oxydation. Il est surprenant de constater que l'utilisation du dispersant permet d'améliorer nettement la résistance à l'oxydation.

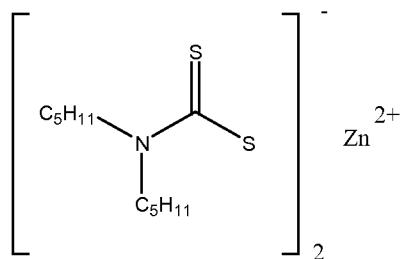
## EXEMPLES :

### Exemple 1.

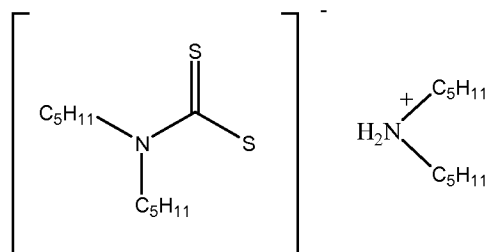
On prépare des compositions lubrifiantes 1 à 7 à partir :

- d'une huile de base de groupe IV de type PAO ayant une viscosité à 100°C de 6 cSt selon la norme ASTDM D445, et d'indice de viscosité égal à 125 selon la norme ASTM 2270,
- d'un dithiocarbamate (Vanlube EZ) qui est un mélange :
  - de diamyldithiocarbamate de zinc de formule





- et de diamyldithiocarbamate de diamyl amine de formule,



- d'un phosphite P<sub>1</sub> qui est le di-n-octyl phosphite,
- 5 • d'un dithiophosphate, le 3-[(bis-isopropoxyphosphinothioyl)thio]propionic acide éthyl ester.

Tableau I – Composition massique (%) des compositions lubrifiantes 1 à 7

| Composition lubrifiante  | 1  | 2  | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  |
|--------------------------|----|----|----|----|----|----|----|
| Huile de base PAO6       | 99 | 99 | 99 | 98 | 98 | 98 | 97 |
| Dithiocarbamate          | 1  | -  | -  | 1  | 1  | -  | 1  |
| Phosphite P <sub>1</sub> | -  | 1  | -  | 1  | -  | 1  | 1  |
| Dithiophosphate          | -  | -  | 1  | -  | 1  | 1  | 1  |

On mesure ensuite les propriétés usure, extrême-pression et frottement de ces compositions lubrifiantes 1 à 7.

Tableau II – Propriétés des compositions lubrifiantes 1 à 7

| Composition lubrifiante                                | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Usure (mm) <sup>1</sup>                                | 0,63  | 0,54  | 0,65  | 0,43  | 0,56  | 0,51  | 0,42  |
| Extrême-pression, charge de soudure (daN) <sup>2</sup> | 80    | 90    | 100   | 90    | 120   | 110   | 110   |
| Coefficient de frottement <sup>3</sup>                 | 0,346 | 0,125 | 0,052 | 0,084 | 0,113 | 0,080 | 0,067 |

<sup>1</sup> Essai 4B (4 billes) usure D55 1078

<sup>2</sup> Essai 4B (4 billes) EP (Extrême-Pression) D55 1136

<sup>3</sup> Les propriétés de frottement des formules ont été évaluées à l'aide d'un tribomètre alternatif de type Cameron-Plint TE-77. Le principe de fonctionnement est par exemple décrit dans la publication « Friction Force Measurement in Reciprocating Tribometers » de A G Plint, publiée par STLE (Society of Tribologists and Lubrification Engineers) en 2011. La procédure utilisée mesure le coefficient de frottement d'un rouleau sur un plan, le tout immergé dans le lubrifiant d'essai, dans des conditions de températures (60°C, 100°C et 140°C), de charge (50, 100, 150 et 200N) et de fréquence (5, 10, 20 et 40 Hz) variables afin de reproduire les conditions de frottement rencontrées dans les mécanismes de commande des boîtes de vitesse en cours d'utilisation. La course du rouleau sur le plan, c'est-à-dire le mouvement alternatif de va et vient, est fixé à 7 mm. La durée de l'essai est de 10 min. La réduction du frottement dans ces conditions d'essai permet d'indiquer une diminution des efforts de passage des vitesses et des pertes par frottement dans les engrenages de la boîte de vitesse fonctionnant avec le type de lubrifiant étudié. La valeur du coefficient de frottement mesuré  $\mu_{\min}$ , prise à différentes températures, correspond à la valeur minimum du coefficient de frottement prise sur la moyenne des 4 charges pour la dernière minute d'essai.

Les compositions lubrifiantes 1 à 6 sont des compositions lubrifiantes témoin ne comprenant qu'un ou deux des trois additifs essentiels à l'invention. Les compositions lubrifiantes 1 à 6 ne présentent pas simultanément de bonnes propriétés en anti-usure, en extrême-pression et frottement. Seule la composition

lubrifiante 7, qui est une composition lubrifiante selon l'invention, possède simultanément de bonnes propriétés en anti-usure, en extrême-pressure et frottement.

5                   **Exemple 2.**

On prépare ensuite des compositions lubrifiantes 8 à 9 selon l'invention à partir :

- d'une huile de base de groupe IV de type PAO ayant une viscosité à 100°C de 6 cSt selon la norme ASTM D445, et d'indice de viscosité égal à 125 selon la  
10                   norme ASTM 2270,
- d'un dithiocarbamate (Vanlube<sup>®</sup> EZ ) qui est un mélange de diamyldithiocarbamate de zinc et de diamyldithiocarbamate de diamyl amine,
- d'un phosphite P<sub>1</sub> qui est le di-n-octyl phosphite,
- 15                   • d'un dithiophosphate, le 3-[(bis-isopropoxyphosphinothioyl)thio]propionic acide éthyl ester.
- d'un anti-oxydant aminé, une diphénylamine dialkylée avec des groupements en C<sub>4</sub> et C<sub>8</sub>,
- d'un dispersant, dérivé du polyisobutylène, en particulier dérivé du  
20                   polyisobutylène succinimide.

Tableau III – Composition massique (%) des compositions lubrifiantes 7 à 9

| <b>Composition lubrifiante</b> | <b>7</b> | <b>8</b> | <b>9</b> |
|--------------------------------|----------|----------|----------|
| Huile de base PAO6             | 97       | 96,5     | 96       |
| Dithiocarbamate                | 1        | 1        | 1        |
| Phosphite                      | 1        | 1        | 1        |
| Dithiophosphate                | 1        | 1        | 1        |
| Anti-oxydant                   | -        | 0,5      | 0,5      |
| Dispersant                     | -        | -        | 0,5      |

On mesure ensuite les propriétés extrême-pression (via le test FZG), oxydation et corrosion de ces compositions lubrifiantes 7 à 9.

5 Tableau IV – Propriétés des compositions lubrifiantes 7 à 9

| <b>Composition lubrifiante</b>                   | <b>7</b> | <b>8</b> | <b>9</b> |
|--|----------|----------|----------|
| Essai FZG (palier de détérioration) <sup>4</sup> | 12       | 12       | 10       |
| Oxydation  |          |          |          |
| Augmentation viscosité à 100°C (%) <sup>5</sup>  | + 1,1    | - 0,7    | + 1,1    |
| Teneur en insolubles (% massique) <sup>5</sup>   | 0,045    | 0,175    | 0,055    |
| Teneur en dépôts (% massique) <sup>6</sup>       | *        | *        | 0,11     |
| Corrosion acier cotation <sup>7</sup>            | 10       | 10       | 10       |
| Corrosion cuivre cotation 4h <sup>8</sup>        | 1b       | 1b       | 1b       |
| Corrosion cuivre cotation 24h <sup>8</sup>       | 1b       | 1b       | 1b       |

<sup>4</sup> CEC L84 (A/16,6R/120)

<sup>5</sup> GFC T-021-A-90

<sup>6</sup> GFC T-022-A-90

<sup>7</sup> ASTM D665

<sup>8</sup> ASTM D130 à 150°C

\*teneur en dépôts trop élevée pour être mesurée

5        On constate que les compositions 7 à 9 présentent un niveau extrême-pression très satisfaisant. Les compositions 7 et 8 donnent un palier de détérioration de 12, la composition 9 donne un palier de détérioration de 10. Ces résultats sont comparables (et meilleurs pour les compositions 7 et 8) aux résultats obtenus avec une huile de référence H qui présente un palier de détérioration de 9. Cette huile de  
10        référence H comprend 72% en masse d'huile de base de groupe I, par rapport à la masse d'huile, 11% en masse de polymère de type polyméthacrylate, 8% en masse de PAO, 8% en masse d'un paquet comprenant un dialkyldithiophosphate de zinc, un dibutyl phosphite, un phosphite d'aryle et une diphénylamine comme anti-  
15        oxydant. Les compositions lubrifiantes 7 à 9 ont donc un meilleur comportement extrême-pression que cette huile de référence H puisque leur défaillance intervient à des charges plus élevées.

De même les compositions lubrifiantes 7 à 9 et surtout la composition 9 sont peu sensibles à la corrosion (cuivre ou acier) et à l'oxydation.

### 20        **Exemple 3.**

On prépare ensuite des compositions lubrifiantes témoins 10 à 15 à partir :

- d'une huile de base de groupe IV de type PAO ayant une viscosité à 100°C de 6 cSt selon la norme ASTM D445, et d'indice de viscosité égal à 125 selon la norme ASTM 2270,
- 25        • d'un dithiocarbamate qui est un mélange de diamyldithiocarbamate de zinc et de diamyldithiocarbamate de diamyl amine. Ce mélange est identique à celui utilisé dans l'exemple 1,
- d'un phosphite P<sub>2</sub> qui est le triphényl phosphite,
- d'une oléfine soufrée connue pour ses propriétés extrême-pression
- 30        l'Additin<sup>®</sup> RC 2545.

Tableau V – Composition massique (%) des compositions lubrifiantes 1 et 10 à 15

| <b>Composition lubrifiante</b> | <b>1</b> | <b>10</b> | <b>11</b> | <b>12</b> | <b>13</b> | <b>14</b> | <b>15</b> |
|--------------------------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Huile de base PAO6             | 99       | 99        | 99        | 98        | 98        | 98        | 97        |
| Dithiocarbamate                | 1        | -         | -         | 1         | 1         | -         | 1         |
| Phosphite P <sub>2</sub>       | -        | 1         | -         | 1         | -         | 1         | 1         |
| Oléfine soufrée                | -        | -         | 1         | -         | 1         | 1         | 1         |

On mesure ensuite les propriétés usure et extrême-pressure de ces compositions lubrifiantes 10 à 15.

5

Tableau VI – Propriétés des compositions lubrifiantes 10 à 15

| <b>Composition lubrifiante</b>                         | <b>1</b> | <b>10</b> | <b>11</b> | <b>12</b> | <b>13</b> | <b>14</b> | <b>15</b> |
|--|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Usure (mm) <sup>1</sup>                                | 0,63     | 0,46      | 0,63      | 0,50      | 0,59      | 0,75      | 0,71      |
| Extrême-pressure, charge de soudure (daN) <sup>2</sup> | 80       | 70        | 100       | 70        | 120       | 80        | 100       |

<sup>1</sup> Essai 4B (4 billes) usure D55 1078

<sup>2</sup> Essai 4B (4 billes) EP (Extrême-Pression) D55 1136

L'Additin<sup>®</sup> RC 2545 est un additif extrême-pressure, il a la même fonction que le composé comprenant un groupement dithiophosphate utilisé dans les compositions selon l'invention.

Cependant, on constate que la combinaison d'un dithiocarbamate, d'un phosphite avec une oléfine soufrée plutôt qu'un dithiophosphate ne permet pas d'obtenir simultanément de bonnes propriétés anti-usure et extrême-pressure.

Ainsi, lorsqu'on choisit au moins un composé de structure chimique différente d'un des composés constituant la composition lubrifiante selon l'invention mais ayant la même fonction (donc un composé appartenant à une autre

famille d'additifs), on n'observe pas d'amélioration simultanée des trois propriétés anti-usure, extrême pression et frottement.

#### Exemple 4.

- 5 On prépare la composition lubrifiante comparative 16 sur la base de la composition selon l'invention 7 ci-dessus dans laquelle le mélange de dithiocarbamate métallique et de dithiocarbamate d'amine (Vanlube EZ) est remplacé par un diamyl dithiocarbamate de zinc (Vanlube AZ).

Tableau VII – Composition massique des compositions lubrifiantes 7 et 16

| Composition lubrifiante                                 | 7  | 16 |
|---|----|----|
| Huile de base PAO6                                      | 97 | 97 |
| Dithiocarbamate métallique +<br>dithiocarbamate d'amine | 1  |    |
| Dithiocarbamate métallique (Vanlube AZ)                 |    | 1  |
| Phosphite   | 1  | 1  |
| Dithiophosphate   | 1  | 1  |

10

Tableau VIII – Propriétés des compositions lubrifiantes 7 et 16

| Composition lubrifiante                          | 7    | 16   |
|--|------|------|
| Usure <sup>1</sup>                               | 0,42 | 0,43 |
| Essai FZG (palier de détérioration) <sup>4</sup> | 12   | 9    |

<sup>1</sup> Essai 4B (4 billes) usure D55 1078

<sup>4</sup> CEC L84 (A/16,6R/120)

- 15 Les résultats montrent que la combinaison d'un dithiocarbamate métallique de formule (I-e) et d'un dithiocarbamate d'amine de formule (I-c) permet d'améliorer très significativement les propriétés anti-grippage d'une composition lubrifiante, tout en présentant des propriétés anti-usure tout à fait satisfaisantes.

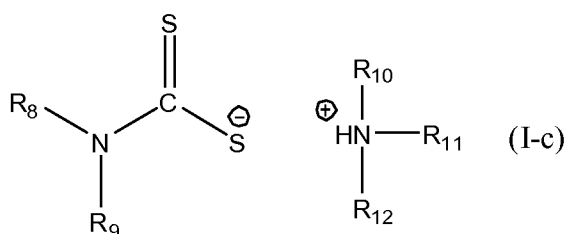
Il est à noter que la seule présence d'un dithiocarbamate métallique de formule (I-e) dans une composition lubrifiante ne permet pas d'obtenir de bonnes propriétés anti-grippage.



**REVENDICATIONS**

1. Composition lubrifiante comprenant au moins une huile de base, au moins un composé comprenant un groupement dithiocarbamate, au moins un composé comprenant un groupement phosphite et au moins un composé comprenant un groupement dithiophosphate, le composé comprenant un groupement dithiocarbamate étant un mélange:

- d'au moins un dithiocarbamate d'amine de formule générale (I-c)

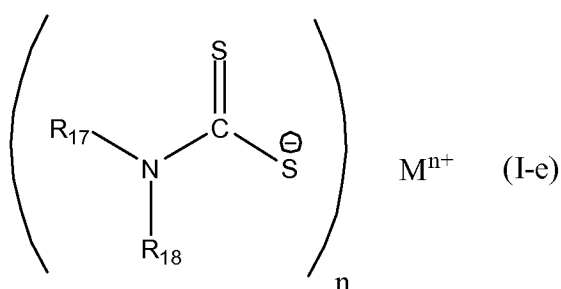


dans laquelle

-  $\text{R}_8$  et  $\text{R}_9$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone,

-  $\text{R}_{10}$ ,  $\text{R}_{11}$  et  $\text{R}_{12}$  représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné de 1 à 30 atomes de carbone, étant entendu qu'au moins un des groupes  $\text{R}_{10}$ ,  $\text{R}_{11}$  et  $\text{R}_{12}$  n'est pas un atome d'hydrogène, et

- d'au moins un dithiocarbamate métallique de formule générale (I-e),



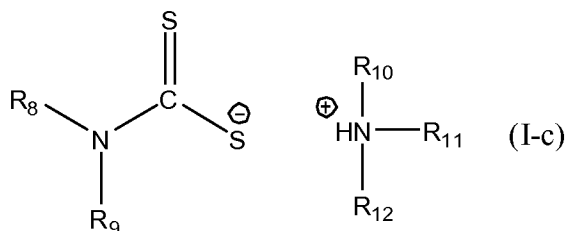
dans laquelle  $\text{R}_{17}$  et  $\text{R}_{18}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30

atomes de carbone, M représente un cation métallique et n est la valence de ce cation métallique.

2. Composition lubrifiante selon la revendication 1 dans laquelle le composé comprenant un groupement dithiocarbamate est un mélange :

- d'au moins un dithiocarbamate d'amine de formule générale (I-c)

10



dans laquelle

15

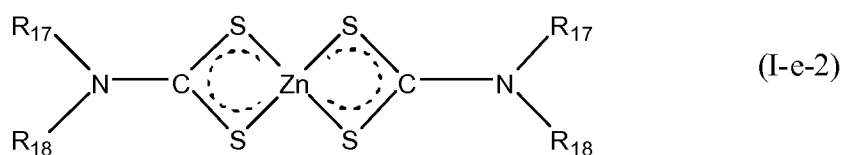
-  $\text{R}_8$  et  $\text{R}_9$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone,

20

-  $\text{R}_{10}$ ,  $\text{R}_{11}$  et  $\text{R}_{12}$  représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné de 1 à 30 atomes de carbone, étant entendu qu'au moins un des groupes  $\text{R}_{10}$ ,  $\text{R}_{11}$  et  $\text{R}_{12}$  n'est pas un atome d'hydrogène, et

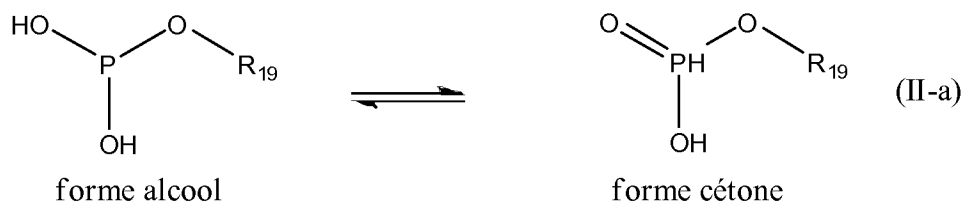
- d'au moins un dithiocarbamate métallique de formule générale (I-e-2),

25

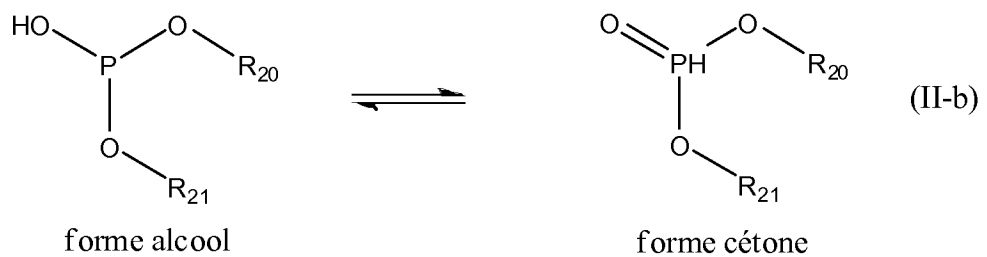


dans laquelle  $\text{R}_{17}$  et  $\text{R}_{18}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés alkyles linéaires.

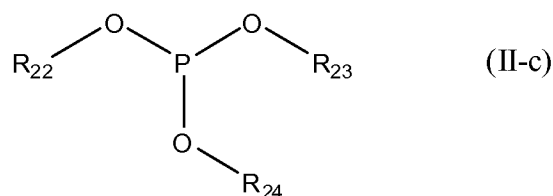
3. Composition selon la revendication 2 dans laquelle  $R_{17}$  et  $R_{18}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes alkyles linéaires comprenant de 5 à 12 atomes de carbone.
4. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendication 1 à 3 comprenant de 0,1 à 5% en masse de composés comprenant un groupement dithiocarbamate, par rapport à la masse totale de composition lubrifiante, de préférence de 0,2 à 4%, plus préférentiellement de 0,3 à 2%, encore plus préférentiellement de 0,5 à 1%.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 comprenant de 0,1 à 3 % en masse du mélange de dithiocarbamate d'amine répondant à la formule (I-c) et de dithiocarbamate métallique répondant à la formule (I-e), de préférence de 0,1 à 2% en masse, avantageusement de 0,5 à 2% en masse, par rapport à la masse de la composition.
6. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans laquelle le composé comprenant un groupement phosphite est choisi parmi les monoesters de phosphite, les diesters de phosphite ou les triesters de phosphite, pris seuls ou en mélange.
7. Composition lubrifiante selon la revendication 6 dans laquelle le monoester de phosphite a pour formule générale (II-a) sous sa forme alcool et/ou cétone, dans laquelle  $R_{19}$  représente un groupe hydrocarboné, éventuellement substitué, de 1 à 30 atomes de carbone :



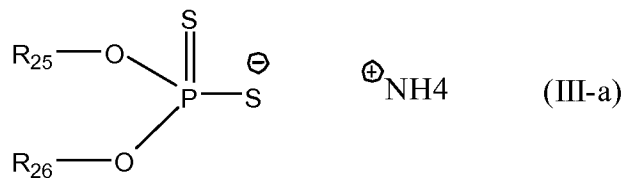
8. Composition lubrifiante selon la revendication 6 dans laquelle le diester de phosphite a pour formule générale (II-b) sous sa forme alcool et/ou cétone, dans laquelle  $R_{20}$  et  $R_{21}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, de 1 à 30 atomes de carbone :



9. Composition lubrifiante selon la revendication 6 dans laquelle le triester de phosphite a pour formule générale (II-c) dans laquelle  $\text{R}_{22}$ ,  $\text{R}_{23}$  et  $\text{R}_{24}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone :



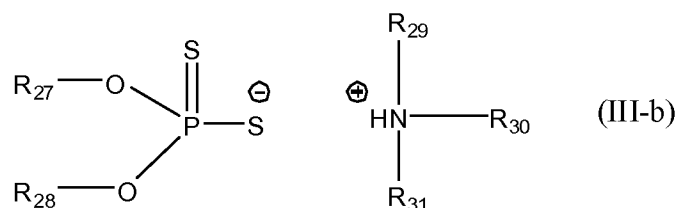
10. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 comprenant de 0,1 à 5% en masse de composé comprenant un groupement phosphite, par rapport à la masse totale de composition lubrifiante, de préférence de 0,2 à 4%, plus préférentiellement de 0,3 à 2%, encore plus préférentiellement de 0,5 à 1%.
11. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans laquelle le composé comprenant un groupement dithiophosphate est choisi dans le groupe constitué par les dithiophosphates d'ammonium, les dithiophosphates d'amine, les dithiophosphates d'ester et les dithiophosphates métalliques, pris seuls ou en mélange.
12. Composition lubrifiante selon la revendication 11 dans laquelle le dithiophosphate d'ammonium a pour formule générale (III-a), dans laquelle  $\text{R}_{25}$  et  $\text{R}_{26}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone :



5

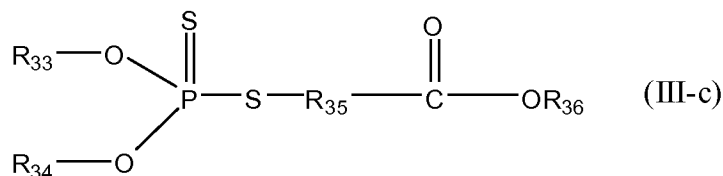
13. Composition lubrifiante selon la revendication 11 dans laquelle le dithiophosphate d'amine a pour formule générale (III-b), dans laquelle  $\text{R}_{27}$  et  $\text{R}_{28}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone,  $\text{R}_{29}$ ,  $\text{R}_{30}$  et  $\text{R}_{31}$  représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné de 1 à 30 atomes de carbone, étant entendu qu'au moins un des groupes  $\text{R}_{29}$ ,  $\text{R}_{30}$  et  $\text{R}_{31}$  n'est pas un atome d'hydrogène :

15



14. Composition lubrifiante selon la revendication 11 dans laquelle le dithiophosphate d'ester a pour formule générale (III-c), dans laquelle  $\text{R}_{33}$  et  $\text{R}_{34}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone,  $\text{R}_{35}$  et  $\text{R}_{36}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés comprenant de 1 à 18 atomes de carbone :

25

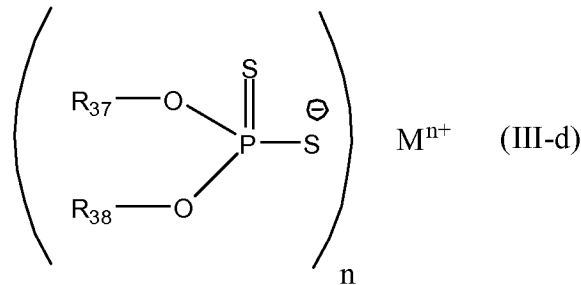


15. Composition lubrifiante selon la revendication 11 dans laquelle le dithiophosphate métallique a pour formule générale (III-d), dans laquelle  $\text{R}_{37}$

30

et  $R_{38}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, M représente un cation métallique et n est la valence de ce cation métallique :

5



10

16. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 comprenant de 0,1 à 5% en masse de composé comprenant un groupement dithiophosphate, par rapport à la masse totale de composition lubrifiante, de préférence de 0,2 à 4%, plus préférentiellement de 0,3 à 2%, encore plus préférentiellement de 0,5 à 1%.
17. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 comprenant en outre un anti-oxydant choisi dans le groupe formé par les amines aromatiques ou les dérivés du phénol.
18. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 comprenant en outre un dispersant dérivé du polyisobutène.
19. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 18 comprenant en outre un polymère de type polyméthacrylate.
20. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 ayant une viscosité cinématique à 100°C selon la norme ASTM D445 comprise entre 4 et 40 cSt, de préférence entre 4,1 et 32,5 cSt, de préférence entre 6 et 18,5 cSt.
21. Utilisation d'une composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 20 pour la lubrification des transmissions telles que les boîtes de vitesse, les ponts, de préférence les boîtes de vitesse manuelles des véhicules automobiles.

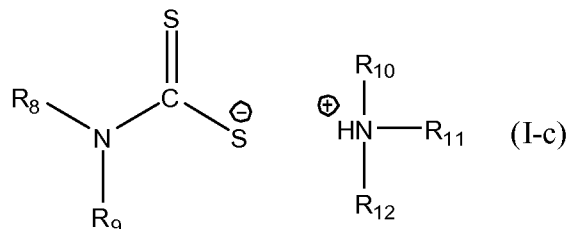
30

22. Utilisation d'une composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 20 pour réduire la consommation de carburant de véhicules, en particulier de véhicules automobiles.

23. Procédé de lubrification de transmissions des véhicules automobiles, ledit procédé comprenant une étape de mise en contact de la composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 20 avec les transmissions.

24. Utilisation d'au moins un composé comprenant un groupement dithiocarbamate, d'au moins un composé comprenant un groupement phosphite et d'au moins un composé comprenant un groupement dithiophosphate dans une huile de base pour améliorer les propriétés usure, extrême-pressure, frottement et anti-grippage d'une composition lubrifiante, le composé comprenant un groupement dithiocarbamate étant un mélange:

• d'au moins un dithiocarbamate d'amine de formule générale (I-c)



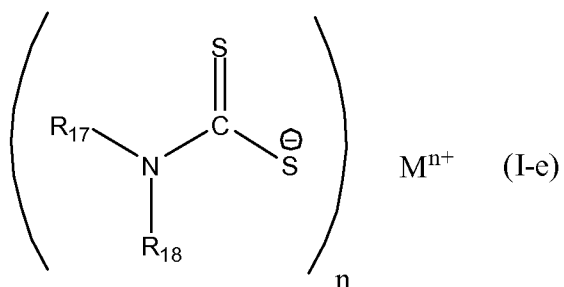
dans laquelle

- R<sub>8</sub> et R<sub>9</sub> représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone,

- R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> et R<sub>12</sub> représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné de 1 à 30 atomes de carbone, étant entendu qu'au moins un des groupes R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> et R<sub>12</sub> n'est pas un atome d'hydrogène, et

• d'au moins un dithiocarbamate métallique de formule générale (I-e),

5



10

dans laquelle  $\text{R}_{17}$  et  $\text{R}_{18}$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes hydrocarbonés, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, M représente un cation métallique et n est la valence de ce cation métallique.

15



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2013/053012

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C10M141/10

ADD. C10N30/04 C10N30/06 C10N30/08 C10N30/10 C10N30/12  
C10N10/04 C10N10/12 C10N40/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y         | US 2009/011964 A1 (WEN HONGMEI [US] ET AL)<br>8 January 2009 (2009-01-08)<br>cited in the application<br>paragraphs [0037], [0074]; example<br>Formulation 4<br>----- | 1-24                  |
| Y         | US 5 674 820 A (MANKA JOHN S [US] ET AL)<br>7 October 1997 (1997-10-07)<br>cited in the application<br>columns 15-18,28; claim 47; table II<br>-----                  | 1-24                  |
| A         | US 5 872 085 A (FROESCHMANN ERASMUS [DE])<br>16 February 1999 (1999-02-16)<br>cited in the application<br>examples<br>-----   | 1-24                  |
| A         | US 5 354 485 A (TIPTON CRAIG D [US] ET AL)<br>11 October 1994 (1994-10-11)<br>column 19, lines 7-15; example IX<br>-----  | 1-24                  |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 March 2013

Date of mailing of the international search report

29/04/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bertrand, Samuel

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/053012

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date         |
|---|---------------------|----------------------------|-----------------------------|
| US 2009011964                             | A1                  | 08-01-2009                 | EP 1814968 A2 08-08-2007    |
|   |                     |                            | EP 1814969 A2 08-08-2007    |
|   |                     |                            | EP 1828357 A2 05-09-2007    |
|   |                     |                            | EP 1828358 A2 05-09-2007    |
|   |                     |                            | JP 2008519124 A 05-06-2008  |
|   |                     |                            | JP 2008519125 A 05-06-2008  |
|   |                     |                            | JP 2008519126 A 05-06-2008  |
|   |                     |                            | JP 2008519127 A 05-06-2008  |
|   |                     |                            | US 2008312116 A1 18-12-2008 |
|   |                     |                            | US 2009011964 A1 08-01-2009 |
|   |                     |                            | US 2009082236 A1 26-03-2009 |
|   |                     |                            | US 2009137436 A1 28-05-2009 |
|   |                     |                            | WO 2006137928 A2 28-12-2006 |
|   |                     |                            | WO 2007001443 A2 04-01-2007 |
|   |                     |                            | WO 2007001444 A2 04-01-2007 |
|   |                     |                            | WO 2007001445 A2 04-01-2007 |
| US 5674820                                | A                   | 07-10-1997                 | AU 708774 B2 12-08-1999     |
|   |                     |                            | AU 6557296 A 27-03-1997     |
|   |                     |                            | CA 2186169 A1 20-03-1997    |
|   |                     |                            | DE 69623211 D1 02-10-2002   |
|   |                     |                            | DE 69623211 T2 17-04-2003   |
|   |                     |                            | EP 0764716 A1 26-03-1997    |
|   |                     |                            | JP H09111274 A 28-04-1997   |
|   |                     |                            | US 5674820 A 07-10-1997     |
| US 5872085                                | A                   | 16-02-1999                 | NONE                        |
| US 5354485                                | A                   | 11-10-1994                 | AU 677276 B2 17-04-1997     |
|   |                     |                            | AU 5792394 A 29-09-1994     |
|   |                     |                            | CA 2119687 A1 27-09-1994    |
|   |                     |                            | EP 0617117 A1 28-09-1994    |
|   |                     |                            | JP H06299183 A 25-10-1994   |
|   |                     |                            | SG 52328 A1 28-09-1998      |
|   |                     |                            | US 5354485 A 11-10-1994     |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2013/053012

| <b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b><br>INV. C10M141/10<br>ADD. C10N30/04 C10N30/06 C10N30/08 C10N30/10 C10N30/12<br>C10N10/04 C10N10/12 C10N40/04  |   |   |
|--|---|---|
| Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB  |   |   |
| <b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b><br>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)<br>C10M  |   |   |
| Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche  |   |   |
| Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)<br>EPO-Internal  |   |   |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>  |   |   |
| Catégorie*   | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents  | no. des revendications visées   |
| Y  | US 2009/011964 A1 (WEN HONGMEI [US] ET AL)<br>8 janvier 2009 (2009-01-08)<br>cité dans la demande<br>alinéas [0037], [0074]; exemple<br>Formulation 4 | 1-24  |
| Y  | US 5 674 820 A (MANKA JOHN S [US] ET AL)<br>7 octobre 1997 (1997-10-07)<br>cité dans la demande<br>colonnes 15-18,28; revendication 47;<br>tableau II | 1-24  |
| A  | US 5 872 085 A (FROESCHMANN ERASMUS [DE])<br>16 février 1999 (1999-02-16)<br>cité dans la demande<br>exemples   | 1-24  |
|  | -----<br>-/-  |   |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents         </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe         </div> </div>  |   |   |
| * Catégories spéciales de documents cités:<br><div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div> |   |   |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée<br><br><div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">27 mars 2013</div>   |   | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale<br><br><div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">29/04/2013</div> |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale<br>Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016   |   | Fonctionnaire autorisé<br><br><div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Bertrand, Samuel</div>                                     |

| C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS |  |                               |
|---|--|-------------------------------|
| Catégorie*                                      | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents   | no. des revendications visées |
| A   | <p>US 5 354 485 A (TIPTON CRAIG D [US] ET AL)<br/> 11 octobre 1994 (1994-10-11)<br/> colonne 19, ligne 7-15; exemple IX<br/> -----</p> | 1-24                          |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2013/053012

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| US 2009011964 A1                                | 08-01-2009             | EP 1814968 A2                           | 08-08-2007             |
|   |                        | EP 1814969 A2                           | 08-08-2007             |
|   |                        | EP 1828357 A2                           | 05-09-2007             |
|   |                        | EP 1828358 A2                           | 05-09-2007             |
|   |                        | JP 2008519124 A                         | 05-06-2008             |
|   |                        | JP 2008519125 A                         | 05-06-2008             |
|   |                        | JP 2008519126 A                         | 05-06-2008             |
|   |                        | JP 2008519127 A                         | 05-06-2008             |
|   |                        | US 2008312116 A1                        | 18-12-2008             |
|   |                        | US 2009011964 A1                        | 08-01-2009             |
|   |                        | US 2009082236 A1                        | 26-03-2009             |
|   |                        | US 2009137436 A1                        | 28-05-2009             |
|   |                        | WO 2006137928 A2                        | 28-12-2006             |
|   |                        | WO 2007001443 A2                        | 04-01-2007             |
|   |                        | WO 2007001444 A2                        | 04-01-2007             |
|   |                        | WO 2007001445 A2                        | 04-01-2007             |
| -----   |                        |   |                        |
| US 5674820 A                                    | 07-10-1997             | AU 708774 B2                            | 12-08-1999             |
|   |                        | AU 6557296 A                            | 27-03-1997             |
|   |                        | CA 2186169 A1                           | 20-03-1997             |
|   |                        | DE 69623211 D1                          | 02-10-2002             |
|   |                        | DE 69623211 T2                          | 17-04-2003             |
|   |                        | EP 0764716 A1                           | 26-03-1997             |
|   |                        | JP H09111274 A                          | 28-04-1997             |
|   |                        | US 5674820 A                            | 07-10-1997             |
| -----   |                        |   |                        |
| US 5872085 A                                    | 16-02-1999             | AUCUN                                   |                        |
| -----   |                        |   |                        |
| US 5354485 A                                    | 11-10-1994             | AU 677276 B2                            | 17-04-1997             |
|   |                        | AU 5792394 A                            | 29-09-1994             |
|   |                        | CA 2119687 A1                           | 27-09-1994             |
|   |                        | EP 0617117 A1                           | 28-09-1994             |
|   |                        | JP H06299183 A                          | 25-10-1994             |
|   |                        | SG 52328 A1                             | 28-09-1998             |
|   |                        | US 5354485 A                            | 11-10-1994             |
| -----   |                        |   |                        |