



Office de la Propriété  
Intellectuelle  
du Canada

Un organisme  
d'Industrie Canada

Canadian  
Intellectual Property  
Office

An agency of  
Industry Canada

CA 2871433 A1 2013/11/07

(21) **2 871 433**

**(12) DEMANDE DE BREVET CANADIEN  
CANADIAN PATENT APPLICATION**

**(13) A1**

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2013/05/03  
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2013/11/07  
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2014/10/21  
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: EP 2013/059267  
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2013/164457  
(30) Priorité/Priority: 2012/05/04 (FR12 54 149)

(51) Cl.Int./Int.Cl. **C10M 161/00** (2006.01)

(71) **Demandeurs/Applicants:**  
TOTAL MARKETING SERVICES, FR;  
DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC, US

(72) **Inventeurs/Inventors:**  
LERASLE, OLIVIER, FR;  
VALADE, JEROME, FR;  
KHELIDJ, NADJET, CH

(74) **Agent:** ROBIC

(54) Titre : COMPOSITION LUBRIFIANTE POUR MOTEUR  
(54) Title: LUBRICANT COMPOSITION FOR AN ENGINE

**(57) Abrégé/Abstract:**

La présente invention est relative à des compositions lubrifiantes pour moteur comprenant au moins une huile de base, au moins un polymère améliorant l'indice de viscosité, au moins un composé organomolybdène et au moins un polyalkylène glycol, obtenu par polymérisation ou copolymérisation d'oxydes d'alkylène comprenant de 3 à 8 atomes de carbone, dont au moins un oxyde de butylène, la quantité de polyalkylène glycol étant de 1 à 28% en masse, par rapport à la masse totale de composition lubrifiante. L'utilisation d'au moins un polyalkylène glycol, obtenu par polymérisation ou copolymérisation d'oxydes d'alkylène comprenant de 3 à 8 atomes de carbone, dont au moins un oxyde de butylène dans une huile de base permet de réduire l'usure des coussinets de bielle des moteurs à combustion interne thermique des véhicules à motorisation hybride et/ou microhybride.

**(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  
7 novembre 2013 (07.11.2013)



**(10) Numéro de publication internationale**

WO 2013/164457 A1

- |  |   |   |
|--|---|---|
| (51) <b>Classification internationale des brevets :</b>  | <b>C10M 161/00</b> (2006.01) <b>C10N 30/06</b> (2006.01)  | (81) <b>États désignés</b> ( <i>sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible</i> ) : 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. |
| (21) <b>Numéro de la demande internationale :</b>  | PCT/EP2013/059267   |   |
| (22) <b>Date de dépôt international :</b>  | 3 mai 2013 (03.05.2013)   |   |
| (25) <b>Langue de dépôt :</b>  | français  |   |
| (26) <b>Langue de publication :</b>  | français  |   |
| (30) <b>Données relatives à la priorité :</b>  | 12 54 149      4 mai 2012 (04.05.2012)  | FR  |
| (71) <b>Déposants :</b>  | <b>TOTAL MARKETING SERVICES</b> [FR/FR]; 24, Cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR). <b>DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC</b> [US/US]; 2040 Dow Center, Midland, Michigan 48674 (US).   |   |
| (72) <b>Inventeurs :</b>   | <b>LERASLE, Olivier</b> ; 4, rue du Docteur Salvat, F-69007 Lyon (FR). <b>VALADE, Jérôme</b> ; 15 quai Jean Moulin, F-69002 Lyon (FR). <b>KHELIDJ, Nadjet</b> ; Dow Europe GmbH, Bachtobelstrasse 3, CH-8810 Horgen (CH). |   |
| (74) <b>Mandataire :</b>   | <b>HIRSCH &amp; ASSOCIES</b> ; 58, Avenue Marceau, F-75008 Paris (FR).  |   |
| (84) <b>États désignés</b> ( <i>sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible</i> ) : 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). |   |   |
| <b>Déclarations en vertu de la règle 4.17 :</b>  |   |   |
| — <i>relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))</i>  |   |   |
| <b>Publiée :</b>   |   |   |

## Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

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

**(54) Title : LUBRICANT COMPOSITION FOR AN ENGINE**

**(54) Titre : COMPOSITION LUBRIFIANTE POUR MOTEUR**

**(57) Abstract :** The present invention relates to lubricant compositions for an engine, including at least one base oil, at least one polymer for improving the viscosity index, at least one organomolybdenum compound, and at least one polyalkylene glycol obtained by polymerizing or copolymerizing alkylene oxides including 3 to 8 carbon atoms, at least one of which is butylene oxide, the polyalkylene glycol content being 1 to 28 wt % relative to the total weight of the lubricant composition. The use of at least one polyalkylene glycol, obtained by polymerizing or copolymerizing alkylene oxides including 3 to 8 carbon atoms, at least one of which is butylene oxide, in a base oil enables a reduction in the wear of the connecting-rod bearings of internal combustion heat engines of vehicles having hybrid and/or micro-hybrid engines.

**(57) Abrégé :** La présente invention est relative à des compositions lubrifiantes pour moteur comprenant au moins une huile de base, au moins un polymère améliorant l'indice de viscosité, au moins un composé organomolybdène et au moins un polyalkylène glycol, obtenu par polymérisation ou copolymérisation d'oxydes d'alkylène comprenant de 3 à 8 atomes de carbone, dont au moins un oxyde de butylène, la quantité de polyalkylène glycol étant de 1 à 28% en masse, par rapport à la masse totale de composition lubrifiante. L'utilisation d'au moins un polyalkylène glycol, obtenu par polymérisation ou copolymérisation d'oxydes d'alkylène comprenant de 3 à 8 atomes de carbone, dont au moins un oxyde de butylène dans une huile de base permet de réduire l'usure des coussinets de bielle des moteurs à combustion interne thermique des véhicules à motorisation hybride et/ou microhybride.

WO 2013/164457 A1

## COMPOSITION LUBRIFIANTE POUR MOTEUR

### Domaine technique

La présente invention concerne la lubrification de moteurs de véhicules à 5 motorisation hybride et de véhicules à motorisation micro-hybride, en particulier de véhicules à motorisation micro-hybride équipés du système «Stop-and-Start».

### Arrière plan technique

Les préoccupations environnementales et la recherche d'économies sur les 10 ressources en énergies fossiles ont conduit au développement de véhicules à moteurs électriques. Toutefois, ces derniers sont limités en puissance, en autonomie, et nécessitent un très long temps de recharge des batteries.

Les systèmes de motorisation hybride remédient à ces inconvénients en mettant 15 en œuvre un moteur électrique et un moteur à combustion interne thermique classique, en série, en parallèle ou en combiné.

Dans un véhicule hybride, le démarrage est assuré par le moteur électrique. Jusqu'à une vitesse de l'ordre de 50 km/h, c'est le moteur électrique qui assure la traction du véhicule. Dès lors qu'une vitesse plus élevée est atteinte ou qu'une accélération forte est demandée, le moteur à combustion interne thermique prend le 20 relais. Lorsque la vitesse diminue ou lors des arrêts du véhicule, le moteur à combustion interne thermique s'arrête et le moteur électrique prend le relais. Ainsi le moteur à combustion interne thermique des véhicules hybrides subit un nombre important d'arrêts et de redémarrages comparativement à un moteur à combustion interne thermique de véhicules conventionnels.

Par ailleurs, certains véhicules sont équipés du système «Stop-and-Start» aussi 25 appelé dispositif d'arrêts et de redémarrages automatiques. Ces véhicules sont généralement considérés comme des véhicules « micro-hybrides ». En effet ces véhicules sont équipés d'un moteur à combustion interne thermique et d'un alterno-démarreur ou d'un démarreur renforcé qui assurent l'arrêt et le redémarrage du moteur 30 à combustion interne thermique lorsque le véhicule s'immobilise. Les moteurs à combustion interne thermique des véhicules microhybrides équipés du système « stop-and-start », comme les moteurs à combustion interne thermique des véhicules hybrides, subissent donc un nombre important d'arrêts et de redémarrages comparativement à un moteur à combustion interne thermique de véhicules conventionnels.

Ainsi, le moteur à combustion interne thermique des véhicules hybrides ou des 35 véhicules micro-hybrides subit, au cours de sa durée de vie, un nombre d'arrêts et de

démarrages beaucoup plus importants que celui d'un véhicule classique. Ceci engendre potentiellement, pour les moteurs à combustion interne thermique des véhicules hybrides et micro-hybrides, des problèmes d'usure spécifiques, en particulier sur le long terme. Ces problèmes d'usure spécifiques sont notamment visibles au niveau des 5 coussinets des têtes de bielles.

Il existe donc un besoin de développer de nouvelles compositions lubrifiantes permettant un fonctionnement fiable des moteurs à combustion interne thermique des véhicules hybrides et micro-hybrides équipés du système Stop-and-Start, et en particulier susceptibles de réduire l'usure, en particulier l'usure des coussinets, en 10 particulier l'usure des coussinets des têtes de bielle, dans les moteurs à combustion interne thermique desdits véhicules.

De façon surprenante, la demanderesse a constaté que l'utilisation, dans les moteurs à combustion interne thermique des véhicules à motorisations hybrides et micro-hybrides équipés du système Stop-and-Start, de certains polyalkylène glycols 15 permet de diminuer considérablement l'usure des coussinets présents dans lesdits moteurs, ce qui permet d'augmenter la durée de vie du moteur, d'augmenter l'intervalle de temps entre les changements de pièces du moteur.

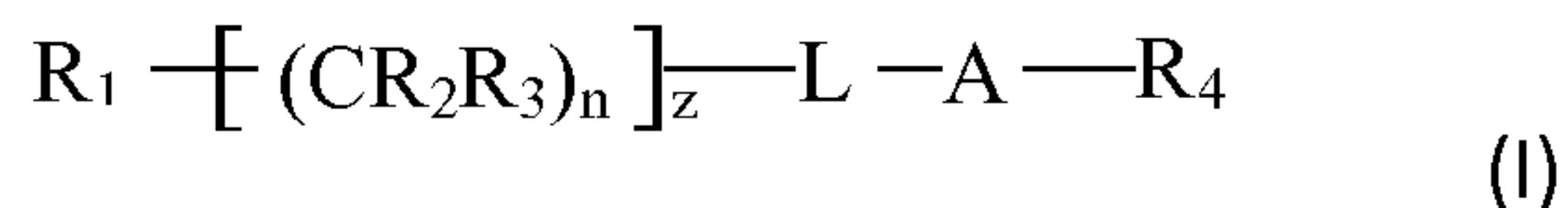
La société demanderesse a donc mis au point de nouvelles compositions lubrifiantes comprenant au moins un polyalkylène glycol obtenu par polymérisation ou 20 copolymérisation d'oxydes d'alkylène, dont au moins un oxyde de butylène, et comprenant aussi au moins un polymère améliorant l'indice de viscosité. De plus, la quantité de polyalkylène glycol dans les compositions lubrifiantes selon l'invention est comprise entre 1 à 28% en masse, par rapport à la masse totale de composition lubrifiante. Ces quantités particulières permettent de réduire l'usure des moteurs à 25 combustion interne thermique. En particulier, les compositions selon l'invention permettent de réduire l'usure des coussinets présents dans les moteurs, notamment des moteurs de véhicules à motorisation hybride et de véhicules à motorisation micro-hybride, dont notamment les moteurs de véhicules à motorisation micro-hybride équipés du système «Stop-and-Start».

30 Par ailleurs, la société demanderesse a constaté de manière surprenante que l'association de ces polyalkylène glycols et de certains modificateurs de frottement inorganiques, en particulier de composés organomolybdène, permet avantageusement de réduire encore plus l'usure des coussinets des moteurs.

Il est connu du document WO11011656 des polyalkylène glycols utilisés comme 35 additifs de compositions lubrifiantes. Ces composés présentent l'avantage d'être

biodégradables et solubles dans les quatre groupes d'huile de bases utilisées pour la fabrication de compositions lubrifiantes.

Le document US 6,458,750 décrit une composition huile-moteur pour réduire la formation de dépôt, cette composition comprenant au moins une huile de base et au moins un alkoxylate d'alkyle de formule (I),



10 dans laquelle:

- $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné ayant jusqu'à 40 atomes de carbone,
- $R_4$  est un atome d'hydrogène, un groupement méthyle ou un groupement éthyle,
- $L$  est un groupe de liaison,
- $n$  est un nombre entier compris entre 4 et 40,
- $A$  est un groupe alcoxy ayant de 2 à 25 unités dérivées d'oxyde d'éthylène, d'oxyde de propylène et/ou d'oxyde de butylène et comprend des homopolymères et des copolymères statistiques d'au moins deux des unités ci-dessus et
- $z$  est 1 ou 2.

Cette composition peut également comprendre un polymère améliorant l'indice de viscosité. Toutefois, ce document ne décrit pas une composition lubrifiante pour moteur comprenant au moins un composé organomolybdène.

25 Le document EP0438709 décrit une huile pour moteur comprenant au moins une huile de base, au moins un polymère améliorant l'indice de viscosité et au moins un produit résultant de la réaction d'alkylphénols ou de bisphénol A avec au moins un oxyde de butylène ou un oxyde de butylène/propylène pour améliorer la propreté des pistons des moteurs automobiles. Toutefois, ce document ne décrit pas une 30 composition lubrifiante pour moteur comprenant au moins un composé organomolybdène.

En outre, aucun de ces documents ne décrit l'utilisation de polyalkylène glycols dans une composition lubrifiante pour réduire l'usure de moteurs à combustion interne thermique des véhicules à motorisation hybride ou micro-hybride et notamment pour 35 réduire l'usure des coussinets.

**Brève description**

L'invention a pour objet une composition lubrifiante pour moteur comprenant au moins une huile de base, au moins un polymère améliorant l'indice de viscosité, au moins un composé organomolybdène et au moins un polyalkylène glycol, obtenu par polymérisation ou copolymérisation d'oxydes d'alkylène comprenant de 3 à 8 atomes de carbone, dont au moins un oxyde de butylène, la quantité de polyalkylène glycol étant de 1 à 28% en masse, par rapport à la masse totale de composition lubrifiante.

De préférence, la composition lubrifiante comprend de 0,1 à 10% en masse, par rapport à la masse totale de composition lubrifiante, de composé organomolybdène, de préférence de 0,5 à 8%, plus préférentiellement de 1 à 5%.

De préférence, le composé organomolybdène est choisi parmi les dithiocarbamates et/ou les dithiophosphates de molybdène, pris seuls ou en mélange.

De préférence, le polyalkylène glycol est un copolymère d'oxyde de butylène et d'oxyde de propylène.

De préférence, le rapport massique oxyde de butylène sur oxyde de propylène est d'une valeur allant de 3 :1 à 1 :3, de préférence de 3 :1 à 1 :1.

De préférence, le polyalkylène glycol a une masse molaire mesurée selon la norme ASTM D4274 de 300 à 1000 grammes par mole, de préférence de 500 à 750 grammes par mole.

De préférence, le polyalkylène glycol a une viscosité cinématique à 100°C mesurée selon la norme ASTM D445 de 1 à 12 cSt, de préférence de 3 à 7 cSt, plus préférentiellement de 3,5 à 6,5 cSt.

De préférence, la composition lubrifiante comprend de 2 à 20% en masse de polyalkylène glycol, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante, de préférence de 3 à 15% encore plus préférentiellement de 5 à 12%, encore plus préférentiellement de 6 à 10%.

De préférence, le polymère améliorant l'indice de viscosité est choisi dans le groupe constitué par les oléfines copolymères, les copolymères d'éthylène et d'alpha-oléfine, les copolymères de styrène et d'oléfine, les polyacrylates pris seuls ou en mélange.

De préférence, la composition lubrifiante comprend de 1 à 15% en masse de polymère améliorant l'indice de viscosité, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante, de préférence de 2 à 10%, plus préférentiellement de 3 à 8%.

Dans un mode de réalisation, la composition lubrifiante consiste en :

- de 40 à 80% en masse d'huile de base,
- de 1 à 28% en masse de polyalkylène glycol, obtenu par polymérisation ou copolymérisation d'oxydes d'alkylène comprenant de 3 à 8 atomes de carbone, dont au moins un oxyde de butylène,
- de 1 à 15% en masse de polymère améliorant l'indice de viscosité,
- de 1 à 15% en masse d'additifs choisis parmi les additifs anti-usure, les détergents, les dispersants, les anti-oxydants, les modificateurs de frottement, les abaisseurs de point d'écoulement, pris seuls ou en mélange,
- de 0,1 à 10% en masse d'au moins un composé organomolybdène,

la somme des constituants étant égale à 100% et les pourcentages étant exprimés par rapport à la masse totale de composition lubrifiante.

L'invention a aussi pour objet l'utilisation d'au moins un polyalkylène glycol, obtenu par polymérisation ou copolymérisation d'oxydes d'alkylène comprenant de 3 à 8 atomes de carbone, dont au moins un oxyde de butylène dans une composition lubrifiante pour la lubrification de surfaces métalliques, de surfaces polymériques et/ou de surfaces de carbone amorphe, des moteurs à combustion interne thermique des véhicules à motorisation hybride et/ou microhybride.

De préférence, dans cette utilisation ledit polyalkylène glycol est combiné à au moins un composé organomolybdène.

De préférence, cette utilisation vise à réduire l'usure du moteur à combustion interne thermique, en particulier l'usure des coussinets du moteur à combustion interne thermique, en particulier l'usure des coussinets de bielle du moteur à combustion interne thermique.

Un autre objet de l'invention est un procédé de lubrification d'au moins une pièce d'un moteur de véhicules à motorisation hybride et ou micro-hybride, ledit procédé comprenant au moins une étape de mise en contact de la composition lubrifiante telle que définie ci-dessus avec au moins une pièce dudit moteur, ladite pièce comprenant au moins une surface métallique ou une surface polymérique et /ou une surface de carbone amorphe.

Dans un mode de réalisation dudit procédé, ladite pièce est un coussinet, de préférence un coussinet de bielle.

### **Description détaillée**

La présente invention concerne le domaine de la lubrification des moteurs à combustion interne thermique des véhicules à motorisation hybride ou micro-hybride.

On entend ici par véhicules à motorisation hybride, les véhicules faisant appel à deux stockages d'énergie distincts capables de mouvoir lesdits véhicules. En particulier, les véhicules hybrides associent un moteur à combustion interne thermique et un moteur électrique, ledit moteur électrique participant à la traction du véhicule. Le principe de fonctionnement des véhicules hybrides est le suivant:

- 10 - lors des phases stationnaires (où le véhicule est immobile), les deux moteurs sont à l'arrêt,
- au démarrage, c'est le moteur électrique qui assure la mise en mouvement de la voiture, jusqu'à des vitesses plus élevées (25 ou 30 km/h),
- lorsque des vitesses plus élevées sont atteintes, le moteur à combustion interne thermique prend le relais,
- 15 - en cas de grande accélération, on observe la mise en marche des deux moteurs à la fois, qui permet d'avoir des accélérations équivalentes au moteur de même puissance, voire supérieures,
- optionnellement, en phase de décélération et de freinage, l'énergie cinétique est utilisée pour recharger les batteries.
- 20

Ainsi, dans les véhicules hybrides, le moteur à combustion interne thermique subit, au cours de sa durée de vie, un nombre d'arrêts et de démarrages beaucoup plus important que dans un véhicule classique (phénomène de «Stop-and-Start»).

On entend ici par véhicule à motorisation micro-hybride, des véhicules comprenant un moteur à combustion interne thermique, mais pas de moteur électrique comme les véhicules hybrides, le caractère « hybride » étant apporté par la présence du système Stop and Start apporté par un alterno-démarreur ou un démarreur renforcé qui assurent l'arrêt et le redémarrage du moteur thermique lorsque le véhicule s'immobilise puis redémarre.

30 La présente invention concerne plus préférentiellement la lubrification des moteurs à combustion interne thermique des véhicules équipés de systèmes hybrides ou micro-hybrides circulant en milieu urbain, où le phénomène Stop-and-Start et l'usure résultante sont accusés.

35 L'usure engendrée par ces arrêts et redémarrages fréquents est visible au niveau des différentes pièces en contact avec le lubrifiant : piston, segment, axe de piston, bossage d'axe de piston, pied de bielle, tête de bielle, coussinets de bielle, maneton,

tourillon, palier de ligne d'arbre, coussinets de ligne d'arbre ou coussinets de tourillon ou coussinets de vilebrequin, axe de chaîne, denture de pompe à huile, engrenage, arbre à came, palier d'arbre à came, poussoirs de distribution, rouleau de linguet, butée hydraulique pour rattrapage de jeu, axe de turbocompresseur, palier de 5 turbocompresseur.

Dans un moteur automobile, il existe une partie fixe comprenant le bloc-moteur, la culasse, le joint de culasse, la chemise et diverses pièces assurant l'assemblage et l'étanchéité de ces différentes pièces. Il existe aussi une partie mobile comprenant le vilebrequin, la bielle et ses coussinets, le piston et ses segments.

10 Le rôle de la bielle est de transmettre au vilebrequin les efforts reçus par le piston, en transformant un mouvement rectiligne alternatif en un mouvement circulaire dans un seul sens.

15 Une bielle comporte deux alésages circulaires, l'un de petit diamètre, appelé pied de bielle, et l'autre de grand diamètre appelé tête de bielle. Entre ces deux alésages, se trouve le corps de la bielle qui relie le pied de bielle et la tête de bielle.

Le pied de bielle est engagé autour de l'axe du piston, la friction entre le pied de bielle et l'axe du piston est réduite par l'interposition entre les deux pièces mobiles d'une bague circulaire recouverte ou constituée de métal anti-friction (bronze, par exemple), ou de roulements (à aiguilles le plus souvent).

20 La tête de bielle, elle, enserre le maneton du vilebrequin. La friction entre l'ensemble tête de bielle et maneton est réduite par l'existence d'un film d'huile et l'interposition entre la tête de bielle et le maneton, de coussinets. On parle dans ce cas de coussinets de tête de bielle.

25 Le vilebrequin est une pièce en rotation. Son positionnement et son maintien sont réalisés par un certain nombre de paliers, dits tourillons. On a donc une pièce fixe, le palier de vilebrequin, qui enserre une partie mobile, le tourillon de vilebrequin. Une lubrification entre ces deux pièces est impérative et des coussinets sont mis en place afin de permettre de résister aux efforts appliqués sur ces paliers. On parle dans ce cas de coussinets de tourillon (ou coussinets de ligne d'arbre ou coussinets de vilebrequin).

30 Le rôle du coussinet dans le cas d'une tête de bielle ou d'un tourillon, est de permettre une bonne rotation de l'arbre du vilebrequin. Les coussinets sont des coquilles minces ayant la forme d'un demi-cylindre. Ce sont des pièces qui sont extrêmement sensibles aux conditions de lubrification. S'il y a un contact entre le coussinet et l'arbre tournant, maneton ou tourillon, l'énergie dégagée entraîne de 35 manière systématique une usure importante ou une casse du moteur. L'usure générée peut en outre jouer le rôle d'amplificateur du phénomène et de la gravité du contact.

Dans le cadre d'arrêts et de redémarrage fréquents, comme c'est le cas pour les véhicules à motorisation hybride ou micro-hybride, les coussinets sont soumis à des ruptures et réamorçages fréquents du film d'huile. Ainsi à chaque arrêt/redémarrage a lieu un contact entre les interfaces métalliques et c'est la fréquence d'occurrence de ces contacts qui est problématique pour les coussinets.

Les coussinets sont soumis à plusieurs types d'usure dans les moteurs. Les différents types d'usure rencontrés dans les moteurs sont : l'usure adhésive ou l'usure par contact métal-métal, l'usure abrasive, l'usure corrosive, l'usure par fatigue, ou les formes complexes d'usure (corrosion de contact, érosion par cavitation, usures d'origine électrique). Les coussinets sont soumis en particulier à l'usure adhésive, l'invention est plus particulièrement utile pour améliorer ce type d'usure mais l'invention peut néanmoins s'appliquer aux autres types d'usure citées ci dessus.

Les surfaces qui sont sensibles à l'usure, en particulier la surface des coussinets, sont des surfaces de type métallique, ou des surfaces de type métalliques revêtues d'une autre couche qui peut être, soit un polymère, soit une couche de carbone amorphe. L'usure se produit à l'interface entre lesdites surfaces qui entrent en contact lorsque le film d'huile devient insuffisant.

La surface de type métallique peut être une surface constituée d'un métal pur tel que l'étain (Sn) ou le plomb (Pb). La plupart du temps, la surface de type métallique est un alliage de type métallique, à base d'un métal et d'au moins un autre élément métallique ou non. Un alliage fréquemment utilisé est l'acier, alliage de fer (Fe) et de carbone (C). Les coussinets utilisés dans l'industrie automobile, sont la plupart du temps des coussinets dont le support est en acier, support revêtu ou non d'un autre alliage métallique.

Les autres alliages métalliques constituant les surfaces métalliques selon l'invention, sont des alliages comprenant comme élément de base de l'étain (Sn), du plomb (Pb), du cuivre (Cu) ou de l'aluminium (Al). Le cadmium (Cd), l'argent (Ag) ou le zinc (Zn) peuvent aussi être des éléments de base des alliages métalliques constituant les surfaces métalliques selon l'invention. A ces éléments de base vont s'ajouter d'autres éléments choisis parmi l'antimoine (Sb), l'arsenic (As), le chrome (Cr), l'indium (In), le magnésium (Mg), le nickel (Ni), le platine (Pt) ou le silicium (Si).

Des alliages préférés sont basés sur les combinaisons suivantes Al/Sn, Al/Sn/Cu, Cu/Sn, Cu/Al, Sn/Sb/Cu, Pb/Sb/Sn, Cu/Pb, Pb/Sn/Cu, Al/Pb/Si, Pb/Sn, Pb/In, Al/Si, Al/Pb. Les combinaisons préférées sont les combinaisons Sn/Cu, Sn/Al, Pb/Cu ou Pb/Al.

Les alliages à base de cuivre et de plomb sont des alliages préférés, ils sont aussi appelés alliages en cupro-plomb ou métal blanc.

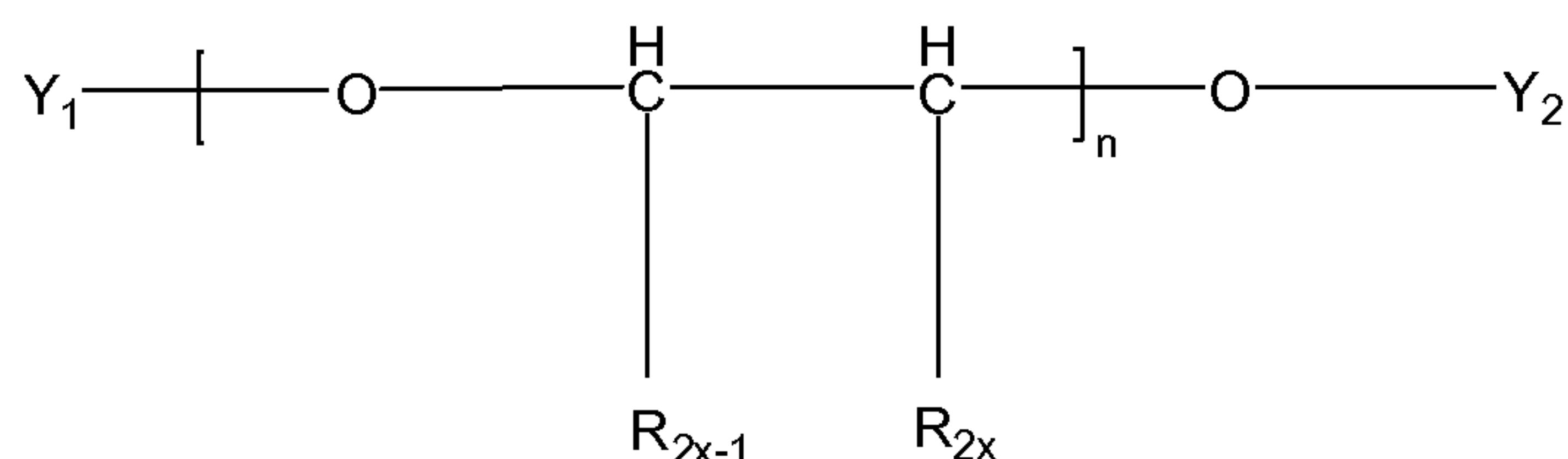
Selon un autre mode de réalisation, les surfaces concernées par l'usure sont des surfaces de type polymérique. La plupart du temps, les coussinets sont en acier et comprennent en plus cette surface polymérique. Les polymères utilisables, sont soit des thermoplastiques tels que les polyamides, les polyéthylènes, les fluoropolymères tels que les tétrafluoroéthylènes, en particulier les polytétrafluoroéthylènes (PTFE), soit des thermodurcissables tels que les polyimides, les phénoplastes (ou résines phénol-formaldéhydes PF).

Selon un autre mode de réalisation, les surfaces concernées par l'usure sont des surfaces de type carbone amorphe. La plupart du temps, les coussinets sont en acier et 10 comprennent en plus cette surface de type carbone amorphe. Les surfaces de type carbone amorphe sont aussi appelées DLC, ou Diamond Like Carbon ou Diamond Like Coating, dont les carbones sont d'hybridations  $sp^2$  et  $sp^3$ .

## Polyalkylène glycols

Les polyalkylène glycols utilisés dans le cadre de la présente invention ont des propriétés adaptées à une utilisation dans une huile moteur. Ce sont des polymères ou copolymères (statistiques ou blocs) d'oxydes d'alkylènes, qui peuvent être préparés selon les méthodes connues décrites dans la demande WO 2009/134716, page 2 ligne 26 à page 4 ligne 12, par exemple par attaque d'un initiateur alcool sur la liaison époxy d'un oxyde d'alkylène et propagation de la réaction.

20 Les polyalkylène glycols (PAG) selon l'invention répondent notamment à la formule générale (A) :



(A)

où

30 -Y<sub>1</sub> et Y<sub>2</sub> sont, indépendamment l'un de l'autre, l'hydrogène, ou un groupe hydrocarboné, par exemple un groupe alkyl ou alkylphényl, ayant entre 1 et 30 atomes de carbone,

-n représente un entier supérieur ou égal à 2, préférentiellement inférieur à 60, préférentiellement allant de 5 à 30, préférentiellement allant de 7 à 15,

35  $-x$  représente un ou plusieurs entiers allant de 1 à  $n$ ,

-les groupements  $R_{2x-1}$  et  $R_{2x}$  sont, indépendamment les uns des autres, l'hydrogène, ou des radicaux hydrocarbonés, comprenant entre 1 et 6 atomes de carbone, préférentiellement alkyl.

$R_{2x-1}$  et  $R_{2x}$  sont de préférence linéaires.

5 De préférence au moins, l'un au moins de  $R_{2x-1}$  et  $R_{2x}$  est l'hydrogène.

$R_{2x}$  est préférentiellement l'hydrogène.

La somme des nombres d'atomes de carbone de  $R_{2x-1}$  et  $R_{2x}$  est d'une valeur allant de 1 à 6.

10 Pour au moins une valeur de  $x$ , la somme des nombres d'atomes de carbone de  $R_{2x-1}$  et  $R_{2x}$  est égale à 2. Le monomère oxyde d'alkylène correspondant est l'oxyde de butylène.

15 Les oxydes d'alkylène entrant dans la structure des PAG utilisés dans les compositions selon l'invention comportent de 3 à 8 atomes de carbone. Au moins un des oxydes d'alkylène entrant dans la structure de ces PAG est un oxyde de butylène, ledit oxyde de butylène étant du 1,2-oxyde de butylène ou du 2,3-oxyde de butylène, de préférence du 1,2-oxyde de butylène.

20 En effet, les PAG obtenus, en partie ou en totalité, à partir d'oxyde d'éthylène ne présentent pas un caractère lipophile suffisant pour être employés dans des formules d'huile moteur. En particulier, ils ne peuvent être utilisés en combinaison avec d'autres huiles de base minérale, synthétique ou naturelle.

25 L'utilisation d'oxydes d'alkylène comprenant plus de 8 atomes de carbone n'est pas non plus souhaitée car, pour réaliser des bases ayant la masse molaire et donc le grade viscosimétrique ciblé pour les applications moteurs, on aura alors un nombre de monomères réduits ( $n$  faible dans la formule (A) ci-dessus), avec des chaînes latérales  $R_{2x-1}$  et  $R_{2x}$  longues. Ceci nuit au caractère linéaire global de la molécule de PAG et conduit à des indices de viscosité (VI) trop faibles pour une application en huile moteur.

30 Préférentiellement, l'indice de viscosité VI (mesuré selon la norme NFT 60136) des PAG de formule (A) utilisés dans l'invention est supérieur ou égal à 100, préférentiellement supérieur ou égal à 120.

35 De manière à leur conférer un caractère lipophile suffisant, et donc une bonne solubilité dans les huiles de bases synthétique, les huiles de base minérale ou naturelle, et une bonne compatibilité avec certains additifs indispensables aux huiles moteurs, les PAG selon l'invention sont obtenus à partir d'oxydes d'alkylène comprenant au moins un oxyde de butylène.

35 Parmi ces PAG, les copolymères d'oxyde de butylène (BO) et d'oxyde de propylène (PO) sont particulièrement préférés, car ils présentent à la fois les bonnes

propriétés tribologiques et rhéologiques des PAG contenant des motifs oxyde d'éthylène et/ou de polypropylène, et une bonne solubilité dans les bases minérales, synthétiques, et naturelles classiques, et autres composés huileux.

La demande WO2011/011656, paragraphes [011] à [014] décrit le mode de préparation, les caractéristiques, et les propriétés (notamment de solubilité et de miscibilité dans les huiles de base) de tels PAG copolymères d'oxyde de butylène et d'oxyde de propylène.

Ces PAG sont préparés, par réaction d'un ou plusieurs alcools avec un mélange d'oxyde de butylène et d'oxyde de propylène.

De manière à conférer aux PAG une bonne solubilité et une bonne miscibilité dans les huiles de base minérale, synthétique et naturelle, on préfère utiliser, dans les compositions selon l'invention, des PAG préparés avec un mélange d'oxyde de butylène et d'oxyde de propylène où le rapport massique entre oxyde de butylène et oxyde de propylène est d'une valeur de 3 :1 à 1 :3. Les PAG préparés avec un mélange où ce rapport est d'une valeur de 3 :1 à 1 :1 sont particulièrement bien miscibles et solubles dans les huiles de base, y compris les huiles synthétiques de groupe IV (polyalphaoléfines).

Selon un mode préféré, les PAG selon l'invention sont préparés à partir d'alcool comportant de 8 à 12 atomes de carbone. Le 2-éthylhexanol et le dodécanol, seuls ou en mélange, et en particulier le dodécanol, sont particulièrement préférés, car les PAG préparés à partir de ces alcools ont des coefficients de traction très bas.

Selon un mode préféré, les PAG selon l'invention sont telles que leur rapport molaire carbone sur oxygène est supérieur à 3 :1, préférentiellement allant de 3 :1 à 6 :1. Ceci confère auxdits PAG des propriétés de polarité et d'indice de viscosité particulièrement adaptés à une utilisation en huile moteur.

La masse molaire, mesurée selon la norme ASTM D2502, des PAG selon l'invention est préférentiellement comprise entre 300 et 1000 grammes par mole (g/mol), préférentiellement entre 350 et 600 g/mol (c'est pourquoi ils contiennent un nombre de motifs oxyde d'alkylène n limité comme décrit ci-dessus dans la formule (A)).

La masse molaire, mesurée selon la norme ASTM D4274, des PAG selon l'invention a une valeur préférentiellement allant de 300 à 1000 grammes par mole (g/mol), préférentiellement allant de 500 à 750 g/mol.

Ceci leur confère des viscosités cinématiques à 100°C (KV100) généralement allant de 1 à 12 cSt, préférentiellement de 3 à 7 cSt, préférentiellement de 3,5 à 6,5 cSt, ou de 4 à 6 cSt ou de 3,5 à 4,5 cSt. Le KV100 des compositions est mesuré selon la norme ASTM D445.

On choisit préférentiellement l'utilisation de PAG légers (KV100 approximativement de 2 à 6,5 cSt), pour pouvoir formuler plus facilement des huiles multigrades de grade à froid 5W ou 0W selon la classification SAEJ300, car les PAG (a) plus lourds ont des propriétés à froid (CCS élevé) qui ne permettent pas facilement 5 d'atteindre ces grades.

#### Composition lubrifiante

Un autre objet de l'invention est une composition lubrifiante pour moteur, notamment pour moteur hybride ou micro-hybride, ladite composition lubrifiante comprenant au moins une huile de base, au moins un composé organomolybdène et de 10 1 à 28% en masse d'un ou plusieurs polyalkylènes glycols décrits ci-dessus, par rapport à la masse totale de composition lubrifiante.

De préférence, les compositions lubrifiantes selon l'invention comprennent de 2 à 20% en masse d'un ou plusieurs polyalkylènes glycols décrits ci-dessus, par rapport à la masse totale de composition lubrifiante, plus préférentiellement de 3 à 15%, encore 15 plus préférentiellement de 5 à 12%, encore plus préférentiellement de 6 à 10%.

#### Huiles de base

Les compositions lubrifiantes utilisées selon la présente invention comprennent une ou plusieurs huiles de base, représentant généralement de 50% à 90% en masse, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante, de préférence de 60% à 85%, 20 plus préférentiellement de 65 à 80%, encore plus préférentiellement de 70 à 75%.

La ou les huiles de base utilisées dans les compositions lubrifiantes selon la présente invention peuvent être des huiles d'origine minérale ou synthétique des groupes I à V selon les classes définies dans la classification API (ou leurs équivalents selon la classification ATIEL) telle que résumée ci-dessous, seules ou en mélange. En 25 outre, la ou les huile de base utilisées dans les compositions lubrifiantes selon l'invention peuvent être choisies parmi les huiles d'origine synthétique du groupe VI selon la classification ATIEL.

	Teneur en saturés	Teneur en soufre	Indice de viscosité (VI)
Groupe I Huiles minérales	< 90 %	> 0.03 %	80 ≤ VI < 120
Groupe II Huiles hydrocraquées	≥ 90 %	≤ 0.03 %	80 ≤ VI < 120
Groupe III Huiles hydrocraquées ou hydro-isomérisées	≥ 90 %	≤ 0.03 %	≥ 120
Groupe IV	(PAO) Polyalphaoléfines		
Groupe V	Esters et autres bases non incluses dans les groupes I à IV		
Groupe VI*	(PIO) Polyoléfines internes (en terme anglo-saxon Poly Internal Olefins)		

\* pour la classification ATIEL seulement

Ces huiles peuvent être des huiles d'origine végétale, animale, ou minérale. Les huiles de base minérale selon l'invention incluent tous types de bases obtenues par 5 distillation atmosphérique et sous vide du pétrole brut, suivies d'opérations de raffinage tels qu'extraction au solvant, désasphaltage, déparaffinage au solvant, hydrotraitement, hydrocraquage et hydroisomérisation, hydrofinition.

Les huiles de base des compositions selon la présente invention peuvent également être des huiles synthétiques, tels certains esters d'acides carboxyliques et 10 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 1,5 et 15 cSt (ASTM D445). Leur masse moléculaire moyenne en poids est typiquement comprise entre 250 et 3000 (ASTM D5296).

15 Des mélanges d'huiles synthétiques et minérales peuvent également être employés, par exemple lorsqu'on formule des huiles multigrades permettant d'éviter les problèmes de démarrage à froid.

#### Composés organomolybdène

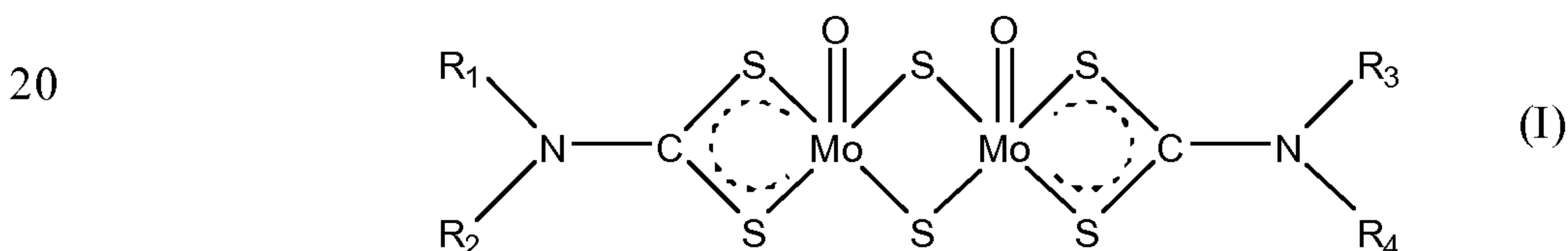
Les compositions lubrifiantes selon l'invention comprennent aussi au moins un 20 modificateur de frottement inorganique choisi parmi les composés organomolybdène. Ces composés sont comme leur nom l'indique des composés à base de molybdène, de carbone et d'hydrogène, mais on trouve aussi dans ces composés du soufre et du phosphore, et aussi de l'oxygène et de l'azote.

Les composés organomolybdène utilisés dans les compositions selon l'invention sont par exemple, les dithiophosphates de molybdène, les dithiocarbamates de molybdène, les dithiophosphinates de molybdène, les xanthates de molybdène, les thioxanthates de molybdène, et divers complexes organique du molybdène tels que les carboxylates de molybdène, les esters de molybdène, les amides de molybdène, pouvant être obtenu par réaction d'oxyde de molybdène ou de molybdates d'ammonium avec des corps gras, des glycérides ou des acides gras, ou des dérivés d'acides gras (esters, amines, amides...).

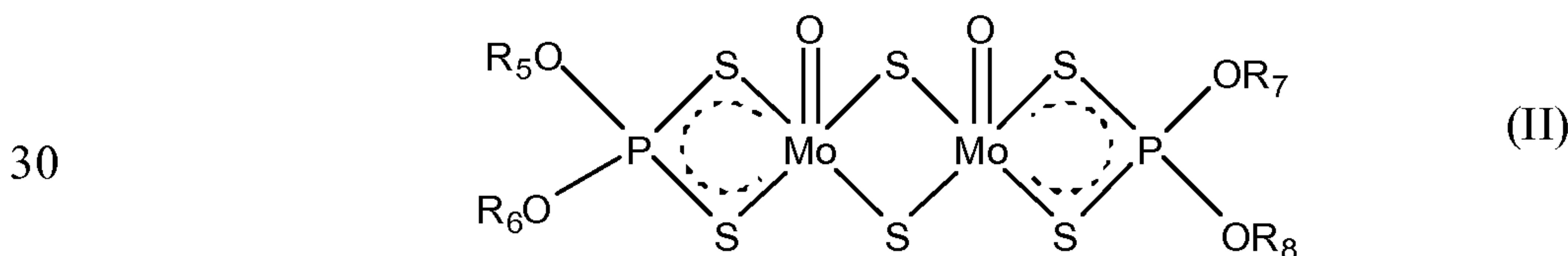
Des composés organomolybdène convenant pour les compositions lubrifiantes selon la présente invention sont par exemple décrits dans la demande EP2078745, du paragraphe [0036] au paragraphe [062].

Les composés organomolybdène préférés sont les dithiophosphates de molybdène et/ou les dithiocarbamates de molybdène.

En particulier, les dithiocarbamates de molybdène se sont avérés très efficaces pour réduire l'usure des coussinets. Ces dithiocarbamates de molybdène ont pour formule générale la formule générale (I) suivante dans laquelle R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> ou R<sub>4</sub> sont indépendamment l'un de l'autre des groupements alkyles linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, comprenant de 4 à 18 atomes de carbone, préférentiellement de 8 à 13.



De même pour les dithiophosphates de molybdène. Ces dithiophosphates de molybdène ont pour formule générale la formule générale (II) suivante dans laquelle R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> ou R<sub>8</sub> sont indépendamment l'un de l'autre des groupements alkyles linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, comprenant de 4 à 18 atomes de carbone, préférentiellement de 8 à 13.



Les compositions lubrifiantes selon l'invention peuvent comprendre entre 0,1 et 10% en masse, par rapport à la masse totale de composition lubrifiante, de composé organomolybdène, de préférence entre 0,5 et 8%, plus préférentiellement entre 1 et 5%, encore plus préférentiellement entre 2 et 4%.

De façon surprenante, la demanderesse a mis en évidence que l'emploi des polyalkylène glycols décrits ci-dessus en combinaison avec ces composés organomolybdène, dans une huile moteur, permet de réduire considérablement l'usure des coussinets de bielle des moteurs de véhicules hybrides ou micro-hybrides, sans 5 modifier la consommation de carburant ou en réduisant la consommation de carburant.

Les composés organomolybdène utilisables dans les compositions selon l'invention comprennent de 1 à 30% en masse de molybdène, par rapport à la masse totale de composé organomolybdène, de préférence de 2 à 20%, plus préférentiellement de 4 à 10%, encore plus préférentiellement de 8 à 5%.

10 Les composés organomolybdène utilisables dans les compositions selon l'invention comprennent de 1 à 30% en masse de soufre, par rapport à la masse totale de composé organomolybdène, de préférence de 2 à 20%, plus préférentiellement de 4 à 10%, encore plus préférentiellement de 8 à 5%.

15 Les composés organomolybdène utilisables dans les compositions selon l'invention comprennent de 1 à 10% en masse de phosphore, par rapport à la masse totale de composé organomolybdène, de préférence de 2 à 8%, plus préférentiellement de 3 à 6%, encore plus préférentiellement de 4 à 5%.

#### Polymère améliorant l'indice de viscosité

20 Les compositions lubrifiantes peuvent comprendre au moins un ou plusieurs polymères améliorants l'indice de viscosité (VI), tels que par exemple les Oléfines Copolymères (OCP), les copolymères d'éthylène et d'alpha-oléfine, les copolymères de styrène et d'oléfine tels que les copolymères de styrène et d'isoprène, les polyacrylates tels que les polyméthacrylates (PMA).

25 Les compositions lubrifiantes selon la présente invention peuvent contenir de l'ordre de 1 à 15 % en masse, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante, d'au moins un polymère améliorant l'indice de viscosité, de préférence de 2 à 10%, plus préférentiellement de 3 à 8%.

30 Préférentiellement, les compositions lubrifiantes selon l'invention ont préférentiellement une valeur d'indice de viscosité ou VI, mesuré selon ASTM D2270 supérieur à 130, préférentiellement supérieur à 140, préférentiellement supérieur à 150.

35 Préférentiellement, les compositions lubrifiantes selon l'invention ont une viscosité cinématique (KV100) à 100°C mesurée selon la norme ASTM D445, comprise entre 3,8 cSt et 26,1 cSt, de préférence entre 5,6 et 12,5 cSt, ce qui correspond d'après la classification SAE J 300 à des grades 20 (5,6 à 9,3 cSt) ou 30 (9,3 à 12,5 cSt) à chaud.

Préférentiellement, les compositions lubrifiantes selon l'invention sont des huiles moteur multigrades de grade 0W ou 5W à froid, et 20 ou 30 à chaud selon la classification SAE J 300.

Autres additifs

5 Les compositions lubrifiantes pour moteurs utilisées selon l'invention peuvent en outre contenir tous types d'additifs adaptés à une utilisation comme huile moteur. Ces additifs peuvent être introduits isolément et/ou inclus dans des paquets d'additifs utilisés dans les formulations des lubrifiants commerciaux, de niveaux de performance tels que définis par l'ACEA (Association des constructeurs Européens d'Automobiles) 10 et/ou l'API (American Petroleum Institute). Ces paquets d'additifs (ou compositions additives) sont des concentrés comportant environ 30% en poids d'huile de base de dilution.

15 Ainsi, les compositions lubrifiantes selon l'invention peuvent contenir notamment et non limitativement des additifs anti-usure et extrême pression, des antioxydants, des détergents surbasés ou non, des améliorants de point d'écoulement, des dispersants, 20 des anti mousse, des épaississants...

Les additifs anti-usure et extrême-pression protègent les surfaces en frottement par formation d'un film protecteur adsorbé sur ces surfaces. Le plus couramment utilisé est le dithiophosphate de zinc ou ZnDTP. On trouve également dans cette catégorie divers composés phosphorés, soufrés, azotés, chlorés et borés.

Il existe une grande variété d'additifs anti-usure, mais la catégorie la plus utilisée dans les huiles pour moteur est celle des additifs phosphosoufrés comme les alkylthiophosphates métalliques, en particulier les alkylthiophosphates de zinc, et plus spécifiquement les dialkyldithiophosphates de zinc ou ZnDTP. Les composés préférés 25 sont de formule  $Zn((SP(S)(OR_9)(OR_{10})))_2$ , où  $R_9$  et  $R_{10}$  sont des groupements alkyl, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, comportant préférentiellement de 1 à 18 atomes de carbones. Le ZnDTP est typiquement présent à des teneurs de l'ordre de 0,1 à 2% en masse, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante.

30 Les phosphates d'amines, les polysulfures, notamment oléfines soufrées, sont également des additifs anti-usure employés couramment.

Les additifs anti-usure et extrême-pression sont généralement présents dans les compositions pour lubrifiants moteur à des teneurs comprises entre 0,5 et 6% en masse, préférentiellement comprises entre 0,7 et 2%, préférentiellement entre 1 et 1,5%, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante.

35 Les antioxydants retardent la dégradation des huiles en service, dégradation qui peut se traduire par la formation de dépôts, la présence de boues, ou une augmentation

de la viscosité de l'huile. Ils agissent comme inhibiteurs radicalaires ou destructeurs d'hydropéroxydes. Parmi les antioxydants couramment employés on trouve les antioxydants de type phénolique et/ou aminés.

Les antioxydants phénoliques peuvent être sans cendre, ou bien être sous forme 5 de sels métalliques neutres ou basiques. Typiquement, ce sont des composés contenant un groupement hydroxyle stériquement encombré, par exemple lorsque deux groupements hydroxyles sont en position ortho ou para l'un de l'autre, ou que le phénol est substitué par un groupe alkyl comportant au moins 6 atomes de carbone.

Les composés aminés sont une autre classe d'antioxydants pouvant être utilisés, 10 seuls ou éventuellement en combinaison avec les composés phénoliques. Des exemples typiques sont les amines aromatiques, de formule  $R_{11}R_{12}R_{13}N$ , où  $R_{11}$  est un groupement aliphatique, ou un groupement aromatique éventuellement substitué,  $R_{12}$  est un groupement aromatique éventuellement substitué,  $R_{13}$  est l'hydrogène, ou un groupement alkyl ou aryl, ou un groupement de formule  $R_{14}S(O)_xR_{15}$ , où  $R_{14}$  et  $R_{15}$  sont 15 des groupes alkylène, alkenylène, ou aralkylène, et  $x$  est un nombre entier égal à 0, 1 ou 2.

Des alkyl phénols sulphurisés ou leurs sels de métaux alcalins et alcalino terreux sont également utilisés comme antioxydants.

Une autre classe d'antioxydants est celle des composés cuivrés solubles dans 20 l'huile, par exemple les thio- ou dithiophosphates de cuivre, les sels de cuivre et d'acides carboxyliques, les dithiocarbamates, sulphonates, phénates, acétylacétonates de cuivre. Les sels de cuivre I et II, d'acide ou d'anhydride succiniques sont utilisés.

Les antioxydants, seuls ou en mélange, sont typiquement présents dans les compositions lubrifiantes pour moteur dans des quantités comprises entre 0,1 et 5% en 25 masse, préférentiellement entre 0,3 et 2%, encore plus préférentiellement entre 0,5 et 1,5%, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante.

Les détergents réduisent la formation de dépôts à la surface des pièces métalliques par dissolution des produits secondaires d'oxydation et de combustion, et permettent la neutralisation de certaines impuretés acides provenant de la combustion 30 et se retrouvant dans l'huile.

Les détergents communément utilisés dans la formulation de compositions lubrifiantes sont typiquement des composés anioniques comportant une longue chaîne hydrocarbonée lipophile et une tête hydrophile. Le cation associé est typiquement un cation métallique d'un métal alcalin ou alcalino-terreux.

Les détergents sont préférentiellement choisis parmi les sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux d'acides carboxyliques, sulfonates, salicylates, naphténates, ainsi que les sels de phénates, préférentiellement de calcium, magnésium, sodium ou baryum.

Ces sels métalliques peuvent contenir le métal en quantité approximativement 5 stoechiométrique ou bien en excès (en quantité supérieure à la quantité stoechiométrique). Dans ce dernier cas, on a affaire à des détergents dits surbasés.

Le métal en excès apportant le caractère surbasé au détergent se présente sous la forme de sels métalliques insolubles dans l'huile, par exemple carbonate, hydroxyde, oxalate, acétate, glutamate, préférentiellement carbonate, préférentiellement de 10 calcium, magnésium, sodium ou baryum.

Les compositions lubrifiantes selon la présente invention peuvent contenir tous types de détergents connus de l'homme du métier, neutres ou bien surbasés. Le caractère plus ou moins surbasé des détergents est caractérisé par le BN (base number), mesuré selon la norme ASTM D2896, et exprimé en mg de KOH par gramme. Les 15 détergents neutres ont un BN compris environ entre 0 et 80 mg KOH/g. Les détergents surbasés ont, eux, des valeurs de BN typiquement de l'ordre de 150 mg KOH/g et plus, voire 250 mg KOH/g ou 450 mg KOH/g ou plus. Le BN de la composition lubrifiante contenant les détergents est mesuré par la norme ASTM D2896 et exprimé en mg de KOH par gramme de lubrifiant.

20 Préférentiellement, les quantités de détergents inclus dans les huiles moteur selon l'invention sont ajustées de manière à ce que le BN desdites huiles, mesuré selon la norme ASTM D2896, soit compris entre 5 et inférieur ou égal à 20 mg de KOH par gramme d'huile moteur, préférentiellement entre 8 et 15 à mg de KOH par gramme d'huile moteur.

25 Les additifs abaisseurs de point d'écoulement améliorent le comportement à froid des huiles, en ralentissant la formation de cristaux de paraffine. Ce sont par exemple des polyméthacrylates d'alkyle, polyacrylates, polyarylamides, polyalkylphénols, polyalkylnaphtalènes, polystyrène alkylé. Ils sont généralement présents dans les huiles selon l'invention à des teneurs comprises entre 0,1 et 0,5% en masse, par rapport à la 30 masse de composition lubrifiante.

Les dispersants comme par exemples des succinimides, des PIB (polyisobutène) succinimides, des Bases de Mannich assurent le maintien en suspension et l'évacuation des contaminants solides insolubles constitués par les produits secondaires d'oxydation qui se forment lorsque l'huile moteur est en service. Le taux de dispersant est 35 typiquement compris entre 0,5 et 10% en masse, préférentiellement entre 1 et 5%, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante.

Un autre objet de l'invention est un procédé de lubrification d'au moins une pièce d'un moteur de véhicule à motorisation hybride et/ou micro-hybride, ledit procédé comprenant au moins une étape de mise en contact de la composition lubrifiante telle que définie ci-dessus avec au moins une pièce dudit moteur, ladite pièce comprenant au moins une surface métallique ou une surface polymériques et /ou une surface de carbone amorphe.

Dans un mode de réalisation dudit procédé, la pièce moteur est un coussinet, de préférence un coussinet de bielle.

Le procédé selon l'invention permet de réduire l'usure du moteur à combustion interne de véhicules à motorisation hybride ou micro-hybride. Avantageusement, le procédé selon l'invention permet de réduire l'usure des coussinets, notamment des coussinets de bielle.

### **Exemples**

On a simulé l'aggravation sur l'usure des coussinets d'un moteur muni d'un système Stop-and-Start par un essai consistant en une succession de 12000 cycles arrêt/démarrage pendant 150 heures:

- 1) Démarrage moteur,
- 2) Fonctionnement 10 secondes sur point de ralenti,
- 20 3) Arrêt moteur,

Reprise de la séquence 1 à 3.

Le système testé comprend un moteur diesel 4 cylindres de couple maximum 200 N.m de 1750 à 2500 tours/min. Il est de type Stop-and-Start et comprend un alerter-démarreur entre l'embrayage et la boite de vitesse du véhicule. L'huile moteur est maintenue aux environs de 100°C dans ces essais. L'usure est suivie par une technique usuelle de radiotraceurs, consistant à irradier la surface des coussinets de bielle dont on veut tester l'usure, et à mesurer en cours d'essai l'augmentation en radioactivité de l'huile moteur, c'est-à-dire la vitesse de chargement de l'huile en particules métalliques irradiées. Cette vitesse est directement proportionnelle à la vitesse d'usure des coussinets.

Les résultats se basent sur l'analyse comparative de ces vitesses d'endommagement (huile de référence et huile à tester) et sont validés par un encadrement avec une huile de référence afin d'intégrer des éléments d'adaptation de surface positif ou négatif à la vitesse d'endommagement.

Les vitesses d'endommagement des huiles testées sont toutes comparées à la vitesse d'endommagement de l'huile de référence et quantifiées sous forme de ratio % de vitesse nommé Usure dans le Tableau I ci-dessous.

La composition lubrifiante A est une composition lubrifiante de référence de 5 grade 5W-30.

Les compositions lubrifiantes B et C sont des compositions lubrifiantes selon l'invention additivées avec un polyalkylène glycol qui est un PAG BO/PO (oxyde de butylène/oxyde de propylène) ayant un ratio massique 50/50, de KV100 égal à 6 cSt (mesurée selon la norme ASTM D445) et de masse molaire égale à 750 g/mol (mesurée 10 selon la norme ASTM D4274).

La composition lubrifiante D est une composition lubrifiante selon l'invention additivée avec le PAG décrit ci-dessus et un composé organomolybdène de formule générale (I) avec  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  qui sont des groupes alkyles de 13 et/ou 18 atomes de carbone, la quantité de molybdène en masse, par rapport à la masse du composé, est de 15 10%, la quantité de soufre en masse, par rapport à la masse du composé, est de 11%.

La composition lubrifiante E est une composition lubrifiante selon l'invention additivée avec le PAG décrit ci-dessus et un composé organomolybdène de formule générale (II) avec  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  qui sont des groupes alkyles de 8 atomes de carbone, la quantité de molybdène en masse, par rapport à la masse du composé, est de 9%, la 20 quantité de soufre en masse, par rapport à la masse du composé, est de 10,1%, la quantité de phosphore en masse, par rapport à la masse du composé, est de 3,2%.

Les compositions lubrifiantes F et G sont des compositions témoins comprenant respectivement un composé organomolybdène de formule générale (I) et un composé organomolybdène de formule générale (II) tels que décrits ci-dessus.

25 Les compositions massiques et propriétés des compositions lubrifiantes testées sont regroupées dans le tableau I ci-dessous :

Tableau I

	A	B	C	D	E	F	G
Huile de base *	70 %	68 %	42 %	41 %	41 %	69 %	69 %
Paquet d'additifs	12,3 %	12,3 %	12,3 %	12,3 %	12,3 %	12,3 %	12,3 %
Polymère	16,6 %	16,6 %	16,6 %	16,6 %	16,6 %	16,6 %	16,6 %
Anti-oxydant	0,8 %	0,8 %	0,8 %	0,8 %	0,8 %	0,8 %	0,8 %
PPD	0,3 %	0,3 %	0,3 %	0,3 %	0,3 %	0,3 %	0,3 %
PAG PO/BO	-	2%	28%	28%	28%	-	-
MoDTC	-	-	-	1%	-	1%	-
MoDTP	-	-	-	-	1%	-	1%
HTHS (High Temperature High Shear), mPa.s, ASTM D4741	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
KV100, cSt, ASTM D445	12,0	11,8	11,9	11,8	11,7	11,8	12,1
CCS (Cold Crank Simulator), -30°C, mPa.s, ASTM D5293	6360	6400	6350	6340	6520	6460	6490
Grade SAE	5W-30						
Usure	100%	46%	57%	34%	31%	51%	40%

\* hors huile de base de dilution du paquet d'additifs

L'huile de base utilisée est un mélange d'huiles de base de groupe III, d'indice de viscosité égal à 171.

5 Le polymère améliorant l'indice de viscosité utilisé est un polymère styrène/butadiène linéaire de masse  $M_w$  égale à 139 700 (mesurée selon la norme ASTM D5296), de masse  $M_n$  égale à 133 000 (mesurée selon la norme ASTM D5296), d'indice de polydispersité égal à 1,1, à 8% de matière active dans une huile de base de groupe III.

10 L'anti-oxydant est un anti-oxydant aminé de structure alkylarylamine.

Le PPD ou Pour Point Depressant ou Abaisseur de Point d'Ecoulement est de type polyméthacrylate.

Le paquet d'additifs utilisé comprend des additifs anti-usure, anti-oxydants, dispersants et détergents classiques.

5 La composition lubrifiante A est prise comme référence.

On constate que l'utilisation d'un polyalkylène glycol permet de réduire l'usure dans les compositions B et C. Par ailleurs l'utilisation conjointe d'un polyalkylène glycol et d'un composé organomolybdène permet de réduire encore plus le taux d'usure dans les compositions D et E.

**Revendications :**

1. Composition lubrifiante pour moteur comprenant au moins une huile de base, au moins un polymère améliorant l'indice de viscosité, au moins un composé organomolybdène et au moins un polyalkylène glycol, obtenu par polymérisation ou copolymérisation d'oxydes d'alkylène comprenant de 3 à 8 atomes de carbone, dont au moins un oxyde de butylène, la quantité de polyalkylène glycol étant de 1 à 28% en masse, par rapport à la masse totale de composition lubrifiante.

2. Composition lubrifiante selon la revendication 1 comprenant de 0,1 à 10% en masse, par rapport à la masse totale de composition lubrifiante, de composé organomolybdène, de préférence de 0,5 à 8%, plus préférentiellement de 1 à 5%.

3. Composition lubrifiante selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle le composé organomolybdène est choisi parmi les dithiocarbamates et/ou les dithiophosphates de molybdène, pris seuls ou en mélange.

4. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans laquelle le polyalkylène glycol est un copolymère d'oxyde de butylène et d'oxyde de propylène.

5. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans laquelle le rapport massique oxyde de butylène sur oxyde de propylène est d'une valeur allant de 3 :1 à 1 :3, de préférence de 3 :1 à 1 :1.

6. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans laquelle le polyalkylène glycol a une masse molaire mesurée selon la norme ASTM D4274 de 300 à 1000 grammes par mole, de préférence de 500 à 750 grammes par mole.

7. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans laquelle le polyalkylène glycol a une viscosité cinématique à 100°C mesurée selon la norme ASTM D445 de 1 à 12 cSt, de préférence de 3 à 7 cSt, plus préférentiellement de 3,5 à 6,5 cSt.

8. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 comprenant de 2 à 20% en masse de polyalkylène glycol, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante, de préférence de 3 à 15%, , encore plus préférentiellement de 5 à 12%, encore plus préférentiellement de 6 à 10%.

9. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans laquelle le polymère améliorant l'indice de viscosité est choisi dans le groupe constitué par les oléfines copolymères, les copolymères d'éthylène et d'alpha-oléfine, les copolymères de styrène et d'oléfine, les polyacrylates pris seuls ou en mélange.

10. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 comprenant de 1 à 15% en masse de polymère améliorant l'indice de viscosité, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante, de préférence de 2 à 10%, plus préférentiellement de 3 à 8%.

5 11. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 consistant en :

- de 40 à 80% en masse d'huile de base,
- de 1 à 28% en masse de polyalkylène glycol, obtenu par polymérisation ou copolymérisation d'oxydes d'alkylène comprenant de 3 à 8 atomes de carbone, dont au moins un oxyde de butylène,
- de 1 à 15% en masse de polymère améliorant l'indice de viscosité,
- de 1 à 15% en masse d'additifs choisis parmi les additifs anti-usure, les détergents, les dispersants, les anti-oxydants, les modificateurs de frottement, les abaisseurs de point d'écoulement, pris seuls ou en mélange,
- de 0,1 à 10% en masse d'au moins un composé organomolybdène,

10 la somme des constituants étant égale à 100% et les pourcentages étant exprimés par rapport à la masse totale de composition lubrifiante.

15 20 25 12. Utilisation d'au moins un polyalkylène glycol, obtenu par polymérisation ou copolymérisation d'oxydes d'alkylène comprenant de 3 à 8 atomes de carbone, dont au moins un oxyde de butylène dans une composition lubrifiante pour la lubrification de surfaces métalliques, de surfaces polymériques et/ou de surfaces de carbone amorphe, des moteurs à combustion interne thermique des véhicules à motorisation hybride et/ou microhybride.

13. Utilisation selon la revendication 12 dans laquelle ledit polyalkylène glycol est combiné à au moins un composé organomolybdène.

30 14. Utilisation selon la revendication 12 ou 13 pour réduire l'usure du moteur à combustion interne thermique, en particulier l'usure des coussinets du moteur à combustion interne thermique, en particulier l'usure des coussinets de bielle du moteur à combustion interne thermique.