

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 213 340 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

12.06.2002 Bulletin 2002/24

(51) Int Cl.7: **C10M 125/20**, C10M 169/04

// (C10M169/04, 107:32,
125:20), C10N30:10,
C10N40:25

(21) Numéro de dépôt: **01403164.5**

(22) Date de dépôt: **07.12.2001**

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

Etats d'extension désignés:

AL LT LV MK RO SI

(71) Demandeur: **Renault**

92100 Boulogne Billancourt (FR)

(72) Inventeurs:

- **Davias, Nathalie**
78320 La Verriere (FR)
- **Woydt, Mathias**
13465 Berlin (DE)

(30) Priorité: **08.12.2000 FR 0015956**

(54) **Fluide fonctionnel pour véhicules automobiles comprenant de l'urée**

(57) L'invention concerne un nouveau fluide fonctionnel pour véhicules automobiles comprenant outre les additifs usuels, un agent réducteur capable de réduire les oxydes d'azote émis lors de la combustion,

l'acide nitrique et l'acide nitreux, et capable de protéger les PAG contre l'oxydation par ces acides. Cet agent réducteur est de préférence l'urée.

EP 1 213 340 A1

Description

[0001] L'invention concerne des fluides fonctionnels pour véhicules automobiles et plus particulièrement des fluides fonctionnels permettant une lubrification durable des moteurs.

[0002] Chaque véhicule automobile contient actuellement une variété de fluides remplissant différentes fonctions comme les huiles lubrifiantes de moteur et/ou d'engrenage, les huiles hydrauliques comme les huiles pour direction assistée, le liquide de frein ou le fluide d'amortisseur et le liquide de refroidissement.

[0003] Tous ces fluides présentent une instabilité thermique et oxydative à l'usage. Cette instabilité entraîne une modification de leurs propriétés physiques et chimiques. Les fluides ne remplissent plus leur rôle de manière satisfaisante, ce qui peut être à l'origine de dysfonctionnements mécaniques graves du véhicule. Ces fluides doivent alors être retirés et mis en décharge, ce qui pose des problèmes d'ordre financier et environnemental.

[0004] Parmi ces fluides fonctionnels, le plus problématique est sans doute le lubrifiant de moteur. Les vidanges fréquentes de ces huiles de moteur dégradées, actuellement majoritairement à base d'huiles minérales ou synthétiques, peu ou pas biodégradables et toxiques, sont à l'origine d'une pollution non négligeable liée au stockage et à la non maîtrise du recyclage de ces huiles.

[0005] On a proposé alors d'utiliser des fluides de base non toxiques et rapidement biodégradables comme les polyalkylèneglycols (ultérieurement PAG dans le texte), obtenus notamment à partir d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène (DE-P-196 47 554 C1 et FR 2792 326).

[0006] Or, il s'avère que le phénomène de dégradation thermique et oxydative des lubrifiants comprenant des PAG comme fluides de base est particulièrement important.

[0007] En effet, on a observé, en utilisant des PAG comme fluides de base dans des lubrifiants de moteur la formation de dépôts et/ou d'encrassement autour de pièces comme les segments racleurs et/ou les bossages des pistons.

[0008] Les moteurs à combustion interne actuels produisent notamment des oxydes d'azote NO_x . Ces oxydes d'azote qui se forment pendant la combustion peuvent se dissoudre dans le film lubrifiant PAG existant sur la chemise. En effet, le PAG contient par nature ou attire une certaine quantité d'eau, qui peut augmenter pendant le fonctionnement du moteur. Ainsi, les acides azotés, formés par dissolution des oxydes d'azote, oxydent l'éthylèneglycol et le propylèneglycol des PAG pour former de l'acide oxalique, puis, à un stade ultérieur, des acides dicarboxyliques comme l'acide maléique ou malonique.

[0009] L'acide oxalique est un acide cristallin qui se dépose sur les parties du moteur dont la température

est inférieure à sa température de décomposition (de l'ordre de 189°C) et les encrasse.

[0010] La présence d'acide maléique, malonique et oxalique stimule par ailleurs une réaction d'estérification avec les polyalkylèneglycols (diols). Les chaînes de polyalkylèneglycol contiennent des groupes hydroxyles terminaux qui sont susceptibles de réagir par estérification avec un acide dicarboxylique en formant de l'eau et des polyesters. La formation de polyesters se manifeste par une perte volatile de l'huile lubrifiante de base et une augmentation de l'indice d'acide total et de la viscosité du fluide lubrifiant dégradant ainsi les qualités de ce dernier.

[0011] Jusqu'à présent, afin de limiter autant que se peut l'oxydation dans les fluides fonctionnels, on a utilisé comme additifs des agents antioxydants tels que les phénols et les amines (voir US 4 701 273 et DE 28 06 133). Toutefois ces produits ne sont pas toujours satisfaisants tant du point de vue de leur efficacité que du point de vue de leur écotoxicité ou de leur biodégradabilité.

[0012] Il existe donc un besoin de limiter davantage ou plus efficacement ces phénomènes d'oxydation dans les fluides fonctionnels, notamment accrus avec l'utilisation de PAG comme huile de base, afin de garantir une stabilité thermique et oxydative à ces fluides.

[0013] Il existe également un besoin de fournir un fluide fonctionnel de véhicule automobile qui permette une lubrification durable du moteur.

[0014] En outre, il apparaît de plus en plus incontournable de devoir fournir un fluide fonctionnel de véhicule automobile qui surmonte également les problèmes liés à l'écotoxicité et au recyclage des fluides fonctionnels et notamment des lubrifiants de moteur.

[0015] La demanderesse a découvert à présent d'une manière surprenante qu'il était possible de surmonter les problèmes liés à la stabilité thermique et oxydative dans les fluides fonctionnels en introduisant dans ceux-ci un agent réducteur. Lorsque le fluide est un lubrifiant de moteur, l'adjonction de cet additif réducteur permet d'assurer une lubrification à long terme du moteur.

[0016] L'utilisation d'agents réducteurs présents directement dans le fluide fonctionnel s'est avérée particulièrement efficace pour garantir la stabilité thermique et oxydative de fluides lubrifiants comprenant comme fluides de base des polyalkylèneglycols.

[0017] On entend par agent ou additif réducteur un composé capable de réduire les oxydes d'azote émis lors de la combustion, les acides nitrique et nitreux présents dans le moteur dans les conditions de fonctionnement normal de ce dernier.

[0018] Par ailleurs, l'utilisation de tels agents réducteurs présente l'avantage supplémentaire, lorsque du fluide lubrifiant les contenant parvient dans la chambre de combustion, de réduire à la source les oxydes d'azote émis par la combustion ou par les guides de soupapes, de manière à diminuer la concentration de ces oxydes nocifs dans les gaz d'échappement.

[0019] La présente invention a donc pour objet un nouveau type de fluides fonctionnels pour véhicules automobiles caractérisé en ce qu'il comprend un additif réducteur.

[0020] L'invention a également pour objet l'utilisation d'un agent réducteur pour diminuer, limiter et/ou supprimer l'oxydation dans les fluides fonctionnels de véhicules automobiles.

[0021] Selon une mise en oeuvre avantageuse de l'invention, le fluide fonctionnel comprend, comme fluide de base, au moins un polyalkylèneglycol et/ou un éther de polyalkylèneglycol tel que ceux décrits dans les demandes de brevets EP 0570 121 et EP 0 355 977. Plus particulièrement, le fluide fonctionnel peut être un lubrifiant pour moteur.

[0022] Selon une mise en oeuvre préférentielle de l'invention, on préfère utiliser l'urée comme agent réducteur.

[0023] En effet, il a été constaté que l'utilisation d'urée comme agent réducteur donnait d'excellents résultats notamment sur la diminution de l'oxydation des fluides lubrifiants comprenant des polyalkylèneglycols comme fluides de base.

[0024] Un autre avantage de l'urée est sa solubilité dans les PAG.

[0025] En outre, l'utilisation d'urée dans des fluides à base de polyalkylèneglycol contribue, du fait de sa biodégradabilité et de sa faible toxicité (DL₅₀ d'environ 8.500 mg/kg, administration par voie orale à des rats), aux efforts en matière d'écotoxicité qui ont mené à l'utilisation de polyalkylèneglycols comme fluides de base.

[0026] Bien que pouvant s'appliquer de façon générale à tout type de fluides fonctionnels pour véhicules automobiles, l'invention sera plus particulièrement décrite dans le cadre d'un fluide lubrifiant de moteur et plus particulièrement d'un fluide lubrifiant de moteur utilisant comme fluide de base des polyalkylèneglycols.

[0027] Les polyalkylèneglycols utilisés comme fluide de base pour la fabrication de fluides fonctionnels et plus particulièrement de lubrifiants de moteur, sont généralement des copolymères statistiques contenant de 30 à 90 % en poids de motif dérivés d'oxyde d'éthylène et de 70 à 10 % en poids de motif dérivés d'oxyde de propylène, ayant une masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 300 et 1200.

[0028] Selon la présente invention, le fluide lubrifiant est additionné d'un agent réducteur capable de réduire les oxydes d'azote émis lors de la combustion, et l'acide nitreux et l'acide nitrique dissous dans le fluide lubrifiant dans des conditions normales de fonctionnement du moteur.

[0029] L'action réductrice de l'additif permet ainsi de palier à la réaction d'oxydation par les acides nitriques et nitreux des PAG qui conduit à la formation d'acide oxalique cristallin responsable de l'encrassement ou des dépôts observés sur les pièces "froides", dont la température n'excède pas celle de décomposition de l'acide oxalique.

[0030] L'utilisation de cet agent réducteur permet également de palier à la réaction d'estérification initiée par les acides dicarboxylique sur les groupes terminaux hydroxyles des chaînes de polyalkylèneglycols. Cette réaction d'estérification était responsable d'un épaississement du fluide lubrifiant.

[0031] On préfère plus particulièrement utiliser l'urée comme agent antioxydant notamment du fait d'une action réductrice sélective.

[0032] En outre, l'utilisation d'urée comme agent réducteur présente les avantages supplémentaires que l'urée est une substance naturelle, biodégradable et de faible toxicité (l'urée est classée en Allemagne en tant que composé à faible pouvoir polluant, c'est-à-dire dans la classe de pollution 1 (*Wassergefährdungsklasse 1*)) et n'est pas corrosive envers les alliages en aluminium ou les fontes grises.

[0033] En effet, le lubrifiant peut comprendre outre le fluide de base, un mélange d'additifs très variés. Or l'urée, mélangée au lubrifiant, réagit de préférence avec les oxydes d'azote, l'acide nitreux et l'acide nitrique en les transformant en eau, gaz carbonique et azote. En d'autres termes, l'urée réagit de sélectivement avec les composés responsables de la dégradation oxydative du fluide lubrifiant et agit ainsi comme un consommateur de radicaux libres.

[0034] On utilise généralement l'urée dans des concentrations inférieures ou égales à 10 % en poids par rapport au poids total du lubrifiant. Plus particulièrement, l'urée est présente dans le fluide lubrifiant dans des concentrations inférieures comprises entre 0,01 et 5 % en poids par rapport au poids total du lubrifiant, encore plus particulièrement entre 0,5 et 2 % en poids par rapport au poids total du lubrifiant.

[0035] Il s'avère que l'utilisation de l'urée, même en faible quantité, dans des lubrifiants de la présente invention à base de polyalkylèneglycols, garantit une stabilité thermique et oxydative du lubrifiant sur une distance parcourue par le véhicule automobile qui équivaut environ au triple de celle parcourue en n'utilisant pas d'agent réducteur dans le fluide lubrifiant.

[0036] Le fluide fonctionnel selon l'invention, lorsqu'il est un lubrifiant, permet une lubrification à long terme du moteur, car même une faible quantité d'urée ralentit considérablement les phénomènes d'encrassement et d'augmentation de la viscosité du fluide lubrifiant.

[0037] De manière générale, le fluide fonctionnel fabriqué par adjonction d'agents réducteurs à des fluides de base tels que les polyalkylèneglycols peut être par exemple, une huile de moteur, une huile d'engrenage, une huile pour transmission automatique, une huile pour direction assistée, un fluide hydraulique pour amortisseurs, un liquide de freins ou un liquide de refroidissement.

[0038] D'autres additifs peuvent être ajoutés au fluide fonctionnel final suivant la nature du fluide fonctionnel. Il s'agit d'additifs usuels de préférence biodégradables et de faible toxicité.

Revendications

1. Fluide fonctionnel pour véhicules automobiles, **caractérisé en ce qu'il** comprend un additif réducteur. 5
2. Fluide fonctionnel pour véhicules automobiles selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** comprend, comme fluide de base, au moins un polyalkylèneglycol et/ou un éther de polyalkylèneglycol. 10
3. Fluide fonctionnel pour véhicules automobiles selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** le fluide de base est un copolymère d'oxyde d'éthylène (OE) et d'oxyde de propylène (OP) avec un rapport en poids OE/OP compris entre 30/70 et 90/10 et ayant une masse moléculaire moyenne en poids entre 300 et 1200. 15
4. Fluide fonctionnel pour véhicules automobiles selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce qu'il** s'agit d'un fluide lubrifiant de moteur. 20
5. Fluide fonctionnel pour véhicules automobiles selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** l'additif réducteur est l'urée. 25
6. Fluide fonctionnel pour véhicules automobiles selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** la quantité d'urée est inférieure ou égale à 10 % en poids par rapport au poids total de fluide fonctionnel. 30
7. Fluide fonctionnel pour véhicules automobiles selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** la quantité d'urée est comprise entre 0,01 et 5 % en poids par rapport au poids total de fluide fonctionnel, et de préférence entre 0,5 et 2 % en poids par rapport au poids total de fluide fonctionnel. 35
40
8. Utilisation d'un agent réducteur pour diminuer, limiter ou supprimer l'oxydation par les oxydes d'azote, l'acide nitrique et l'acide nitreux dans un fluide fonctionnel d'un véhicule automobile. 45
9. Utilisation selon la revendication 8, **caractérisée en ce que** le fluide fonctionnel comprend des polyalkylèneglycols comme fluide de base. 50
10. Utilisation selon la revendication 8 ou 9, **caractérisée en ce que** le fluide fonctionnel est un lubrifiant de moteur. 55
11. Utilisation selon la revendication 8 ou 10, **caractérisée en ce que** l'agent réducteur est l'urée. 55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 01 40 3164

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
X	GB 348 642 A (IG FARBENINDUSTRIE AG) 11 mai 1931 (1931-05-11) * page 5, ligne 78 - ligne 94; revendications 1,2 * ----	1-3,5-11	C10M125/20 C10M169/04 //(C10M169/04, 107:32, 125:20), C10N30:10, C10N40:25
X	GB 802 941 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 15 octobre 1958 (1958-10-15) * page 1, ligne 47 - page 2, ligne 56 * ----	1,2,4-8, 10,11	
X	GB 1 002 434 A (UNION CARBIDE CORP) 25 août 1965 (1965-08-25) * page 1, ligne 12 - ligne 74 * * page 3, ligne 25 - ligne 37 * -----	1-11	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			C10M
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
LA HAYE		15 mars 2002	Rotsaert, L
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.82 (P4002)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 01 40 3164

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

15-03-2002

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 348642	A	11-05-1931	FR NL	700254 A 31017 C	26-02-1931
GB 802941	A	15-10-1958	AUCUN		
GB 1002434	A	25-08-1965	US FR	3164553 A 1312654 A	05-01-1965 21-12-1962

EPO FORM P0480

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82