

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **89403355.4**

(22) Date de dépôt: **05.12.89**

(51) Int. Cl.⁵: **C10M 133/12, C10M 133/14,
C10M 133/16, C10M 133/22,
C10M 133/38, C10M 135/20,
C10M 135/36**

(30) Priorité: **05.12.88 FR 8815913**

(43) Date de publication de la demande:
11.07.90 Bulletin 90/28

(84) Etats contractants désignés:
BE DE FR GB IT NL

(71) Demandeur: **ELF FRANCE**
Tour Elf 2, Place de la Coupole
LA DEFENSE 6 - 92400 Courbevoie(FR)

(72) Inventeur: **Germanaud, Laurent**
Route de Lafayette Valentin le Fayet
F-38540 Heyrieux(FR)
Inventeur: **Azorin, Patrick**
Lotissement Joly La Plaine
F-69440 Mornant(FR)
Inventeur: **Turello, Patrick**
Bât. E - Le Grillon Chemin de Chantegrillet
F-69400 Francheville(FR)

(74) Mandataire: **Boillot, Marc**
SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE
Division Propriété Industrielle Tour Elf
F-92078 Paris la Défense Cédex 45(FR)

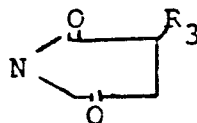
(54) **Additifs azotes à effet antioxydant et compositions lubrifiantes renfermant lesdits additifs.**

(57) La présente invention concerne la préparation d'additifs antioxydants aux lubrifiants et leur utilisation dans les compositions lubrifiantes.

Les additifs selon l'invention renferment le groupe fonctionnel:

$\text{ArAr}'(\text{H})\text{N}-(\text{R}-\text{X})_a-\text{R}'\text{Y}$

où - Ar et Ar' sont des radicaux aromatiques identiques ou différents, R et R' identiques ou différents représentent un radical alkylène, linéaire ou ramifié en C₂ à C₁₈, X représente un atome d'oxygène, de soufre ou un groupe -NH, a est un nombre entier entre 0 et 5 et Y est choisi dans le groupe formé par -NR₁,R₂, où R₁ et R₂ identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, alkényle, cycloalkyle ou arylalkyle en C₁ à C₁₂ - N=CH-Ar₁ ou Ar₁ est un radical aryle renfermant au moins un groupement phénolique -N R₁ - CO-Ar₁ et -



où R₃ représente un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé.

ADDITIFS AZOTES A EFFET ANTIOXYDANT ET COMPOSITIONS LUBRIFIANTES RENFERMANT LESDITS ADDITIFS

La présente invention concerne la préparation de nouveaux additifs inhibiteurs d'oxydation et leur utilisation dans les compositions lubrifiantes.

On sait que les huiles lubrifiantes, et en particulier les huiles pour carter destinées aux moteurs à combustion interne, renfermant des additifs variés servant à améliorer leurs performances. Certains de ces additifs sont utilisés pour protéger l'huile contre l'oxydation provoquée par les températures élevées ou par certains ions métalliques dispersés dans l'huile.

Cette dégradation du lubrifiant est liée à la décomposition thermique et oxydative de l'huile et des additifs. Elle donne lieu à la formation et au dépôt de substances charbonneuses sur les parois du piston. Si ces dépôts deviennent trop importants, ils peuvent initier un gommage ou un grippage du piston et augmenter l'usure des pièces métalliques en mouvement. Il est donc important de limiter au mieux la dégradation des lubrifiants en utilisant des additifs antioxydants efficaces à des concentrations économiquement raisonnables.

La protection des lubrifiants par divers additifs organiques est largement décrite. On distingue en général ces composés selon leur mode d'action, d'une part les inhibiteurs de radicaux libres (phénols encombrés, amines aromatiques, phénothiazines...), et d'autre part les produits qui décomposent les hydroperoxydes ou les peroxydes (dithiocarbamates ou dithiophosphates métalliques, phosphites, thioethers...).

On connaît également les désactivateurs métalliques qui empêchent les ions métalliques présents dans l'huile ou sur les surfaces, d'initier une auto-oxydation du lubrifiant. Ces produits agissent par complexation des métaux.

Parmi tous ces composés les amines aromatiques et plus particulièrement les dérivés de la phénothiazine sont les plus efficaces car ils agissent selon plusieurs mécanismes, décomposition des hydroperoxydes, agents de transfert électronique, chélation des métaux et accepteurs d'oxygène.

Ainsi le brevet US 2 781 318 décrit l'utilisation dans les lubrifiants synthétiques d'alkylphénothiazines dont les groupements alkyles sont portés par les carbones aromatiques de la phénothiazine.

Le brevet US 3 536 706 mentionne l'utilisation de phénothiazines substituées sur les noyaux aromatiques par des groupements alkyles tertiaires de 4 à 12 atomes de carbone ou par des groupements aryles.

Le brevet US 3 803 140 suggère l'utilisation de dérivés teralkylés des N-alkyl ou N-alkényl phénothiazines. Néanmoins les dérivés teralkylés des phénothiazines non substituées sur l'azote sont préférés.

Le brevet US 3 344 068 décrit l'utilisation d'antioxydants dérivés d'amines aromatiques dans les lubrifiants synthétiques à base d'esters. Ces additifs peuvent être des N-alkylphénothiazines substituées sur des noyaux aromatiques par au moins un groupement alkyle.

Le brevet US 3 376 224 revendique des antioxydants dérivés de la phénothiazine substitués par un groupe alkoxyméthyle sur l'atome d'azote.

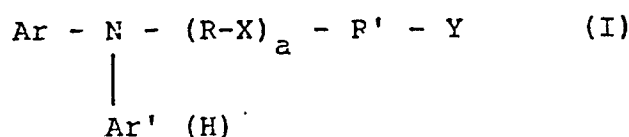
Le brevet WO 88 02007 décrit la préparation et l'utilisation de N-alkylthioalkylphénothiazines obtenues par condensation d'une phénothiazine et d'un alkylthioalkanol. La présence d'un atome de soufre renforce le pouvoir antioxydant de la phénothiazine ainsi substituée.

Nous avons trouvé que les propriétés des additifs antioxydants comportant un azote aromatique pouvaient être améliorées par la présence d'une chaîne aminoalkylée.

La solubilité de ces additifs dans les lubrifiants d'origine synthétique ou minérale est considérablement améliorée.

La présence d'une fonction amine permet d'introduire d'autres fonctions dans la molécule pour renforcer son pouvoir antioxydant ou lui conférer d'autres propriétés utiles.

Les additifs antioxydants renfermant un azote aromatique, selon l'invention, sont caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule générale:



où

- Ar et Ar' sont des radicaux aromatiques identiques ou différents, Ar' pouvant être remplacé par un atome

d'hydrogène, ou bien Ar et Ar' sont reliés entre eux pour former avec l'azote auquel ils sont rattachés une structure hétérocyclique aromatique

- R et R' identiques ou différents représentent un radical alkylène, linéaire ou ramifié en C₂ à C₁₈, de préférence en C₂ à C₆ et avantageusement en C₃, éventuellement substitué par un halogène ou un groupe

5 - OH ou - NH₂

- X représente un atome d'oxygène, de soufre ou un groupe -NH-

- a est un nombre entier entre 0 et 5 et de préférence entre 0 et 2,

- Y est choisi dans le groupe formé par

- NR₁R₂ (II)

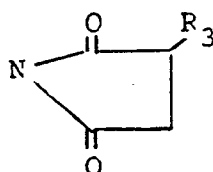
10 où R₁ et R₂, identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, alkényle, cycloalkyle ou arylalkyle en C₁ à C₁₂

- N = CH - Ar₁ (III)

où Ar₁ est un radical aryl renfermant au moins un groupement phénolique,

- NR₁ - CO - Ar₁ et (IV)

15



(V)

20

où R₃ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé.

L'azote aromatique peut être un groupement amine relié à un ou deux radicaux aromatiques Ar et Ar'.

25 Ar peut représenter par exemple un radical phényle, naphthyle, anilinophényle ou phénothiazinyle, Ar' étant remplacé par un atome d'hydrogène. Ar et Ar' peuvent être identiques et représenter un radical phényle.

L'azote aromatique peut également faire partie d'un hétérocycle. Dans ce cas Ar et Ar' sont reliés entre eux pour former avec l'azote auquel ils sont rattachés une structure hétérocyclique aromatique, comme la phénothiazine, l'imidazole, le benzimidazole, le triazole ou le benzotriazole. On utilise de préférence des

30 dérivés de la phénothiazine.

Ar et Ar' peuvent être substitués par des radicaux alkyle ou aryle, de préférence en C₁ à C₁₂ ou par des groupes hydroxyle, alkoxy, alkylthio ou bien un halogène.

R₁ et R₂ représentent avantageusement un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁ à C₄.

Selon un autre aspect de l'invention R₁ est un atome d'hydrogène et R₂ représente un radical

35 arylalkyle, de formule générale -CH₂ - Ar₁ ou Ar₁ a la signification précitée.

L'introduction du groupement phénolique Ar₁ renforce le pouvoir antioxydant de l'additif.

Le radical Ar₁, renfermant au moins un OH phénolique, est issu par exemple du phénol, du p-terbutylphénol, du diterbutyl-2,6-phénol, du diteramyl-2,4-phénol, du dodécylphénol, du do écyphénol sulfurisé, du catéchol, du bêta-naphtol ou du resorcinol.

40 R₃ représente avantageusement un oligomère d'une oléfine en C₂ à C₅ dont la masse moléculaire est comprise entre 500 et 3000 et de préférence entre 800 et 1500.

Ces additifs peuvent être préparés par toute méthode connue.

On obtient, par exemple, les additifs où Y = NR₁R₂ par alkylation d'un composé renfermant un azote aromatique. Le composé renfermant un azote aromatique est soit une amine aromatique, comme l'aniline, la

45 naphtylamine, la diphenylamine, la 3-aminophénothiazine ou l'amino-diphenylamine, soit un hétérocycle azoté, comme la phénothiazine, l'imidazole, le benzimidazole, le triazole ou le benzotriazole. L'utilisation d'autres hétérocycles peut être envisagée, à conditions que l'hétérocycle comporte un atome d'azote pouvant être alkylé.

L'acrylamide, le chloroacétamide, l'iodoacétamide, l'acrylonitrile ou le chloro-3-propionitrile sont de

50 bons réactifs d'alkylation. La réaction d'alkylation est suivie de l'hydrogénation des groupes nitrile ou amide.

On peut par exemple condenser la phénothiazine avec l'acrylonitrile dans les conditions de cyanoéthyl-lation avec une quantité d'acrylonitrile supérieure à la quantité théorique en présence d'un catalyseur alcalin tel que le Triton B (hydroxyde de benzyltriméthylammonium) en solution méthanolique tel que le décrit N.L. SMITH (J. Org. Chem. 15, 1129, 1950). L'intermédiaire est ensuite réduit en N-aminopropylphénothiazine,

55 par hydrogénation catalytique dans un autoclave sous pression d'hydrogène et d'ammoniac. Si a > 1 plusieurs réactions successives sont nécessaires.

Une autre méthode consiste à faire réagir un époxyde, comme l'oxyde d'éthylène ou l'oxyde de propylène avec l'azote aromatique, suivie d'une aminolyse de l'intermédiaire alcool par traitement à

l'ammoniac ou par une amine de formule générale $R_1 \text{ NH } R_2$ où R_1 et R_2 ont la signification précitée.

Il est bien entendu possible d'obtenir des composés où $a > 1$ par réactions successives avec plusieurs molécules d'époxydes, ou mélanges d'époxydes.

Si R_2 est un radical arylalkyle renfermant au moins un OH phénolique, on utilise avantageusement la réaction de Mannich pour sa synthèse.

La base de Mannich est obtenue par la réaction d'un composé de formule générale (I) où $Y = -N$ $R_1 R_2$ et où au moins un des groupes R_1 ou R_2 est un atome d'hydrogène avec un phénol ayant au moins un hydrogène actif dans sa molécule et un aldéhyde.

On utilise des alkylaldéhydes linéaires ou cycliques ou bien aldéhyde aromatique, mais de préférence le formaldéhyde ou ses dérivés comme le paraformaldéhyde, l'acétaldéhyde ou le propionaldéhyde.

Parmi les phénols on choisit en général le phénol lui-même, le p-terbutylphénol, le diterbutyl-2,6-phénol, le diteramyl-2,4-phénol, le terbutylparacrésol, le dodécylphénol, le dodécylphénol sulfurisé, le catéchol, le bêta-naphtol ou le résorcinol. On utilisera avantageusement le diterbutyl-2,6-phénol ou le dodécylphénol sulfurisé.

La base de Mannich est généralement obtenue par addition de 0,8 à 1,5 mole, de préférence 1,2 mole d'aldéhyde, de 0,8 à 2,5 de préférence 1 mole de composé de formule (I) à une mole de phénol.

La réaction est effectuée sous agitation sous une atmosphère de gaz inerte tel que l'azote, à une température comprise entre 60 et 130 °C et de préférence autour de 100 °C, pendant une durée comprise entre 2 à 10 heures.

On opère généralement en présence d'un solvant polaire comme l'isopropanol ou encore un solvant aromatique comme le toluène ou les xylènes. L'eau formée au cours de la réaction est éliminée par entraînement azéotropique.

Après la réaction, il suffit d'éliminer le solvant pour recueillir la base de Mannich qui peut être directement utilisée dans les compositions lubrifiantes selon la présente invention.

Les composés à fonction oxaldine ou base de SCHIFF ($Y = -N=CH-Ar_1$) sont obtenus par réaction d'aldéhydes de formule générale Ar_1-CHO avec des composés de formule générale (I) où $Y = NR_1 R_2$ et R_1 et R_2 représentent un atome d'hydrogène.

Le composé $Ar_1 - CHO$ sera avantageusement le salicyaldéhyde, le terbutylsalicyaldéhyde, le diterbutyl-3,5-hydroxy-4-benzaldéhyde ou le diterbutyl-3,5-hydroxy-4-phényl-3-propionaldéhyde.

Les composés à fonction amide ($Y = -NR_1-CO-Ar_1$) sont obtenus par réaction d'un acide de formule générale $Ar_1 - CO_2H$ avec des composés de formule générale (I) où $Y = NR_1 R_2$ et au moins un des groupes R_1 et R_2 représente un atome d'hydrogène.

Le composé $Ar_1 - CO_2H$ sera avantageusement l'acide salicylique, l'acide terbutylsalicylique, l'acide diterbutyl-3,5-hydroxy-4-phényl-3-propionique.

La formation des bases de SCHIFF ou des amides a lieu généralement par chauffage des réactifs dans les mêmes conditions opératoires que celles décrites pour l'obtention des bases de MANNICH.

Les composés à fonction imide,



45 sont obtenus par réaction d'un dérivé de l'anhydride succinique avec un composé de formule générale (I) ou $Y = NR_1 R_2$ et R_1 et R_2 représentent un atome d'hydrogène.

L'introduction de la fonction imide dans la molécule confère des propriétés dispersantes aux additifs selon l'invention.

L'anhydride succinique utilisé est en général substitué par un groupe alkyle, de préférence un oligomère.

50 L'oligomère provient de l'oligomérisation d'une oléfine en C_2 à C_5 . Il a une masse moléculaire comprise entre 500 et 3000, et de préférence entre 800 et 1500. L'oligomère comporte une insaturation résiduelle et réagit avec l'anhydride maléique pour donner l'anhydride succinique substitué.

On opère généralement en condensant 0,5 à 1,5 mole de préférence 1 mole de composé de formule (I) par mole d'anhydride dans un solvant organique tel que le toluène ou les xylènes, capable d'éliminer l'eau formée au cours de la réaction par entraînement azéotropique. La réaction donne lieu à la formation de fonctions amides et imides.

Après la réaction, il suffit d'éliminer le solvant pour recueillir l'additif utilisable dans les compositions

lubrifiantes de l'invention.

L'additif peut être incorporé dans les huiles lubrifiantes naturelles ou synthétiques ou bien dans des mélanges de telles huiles. A titre d'exemple on peut citer des huiles minérales ordinaires ou raffinées de composition paraffinique ou naphénique et les huiles hydrosolubles. Les huiles synthétiques, comme les polybutènes, les alkybenzènes tels que les dinonylbenzènes et le tétradécylbenzène, les éthers ou esters de polypropylèneglycols, les esters d'acides polycarboxyliques tels que l'adipate de méthyle et l'heptanoate de pentaérythritol, les huiles de silicone telles que les polysiloxanes, les esters totaux ou partiels de l'acide phosphorique notamment le tricrésylphosphate et les acides alkylphosphoriques conviennent également.

La concentration des additifs selon l'invention dans les compositions lubrifiantes prêtes à l'emploi est généralement de l'ordre de 0,01 à 10 % poids et de préférence de 0,1 à 2,5 % poids.

Il est possible d'associer les composés antioxydants selon l'invention avec d'autres additifs usuels des lubrifiants comme des inhibiteurs de corrosion, des détergents et des additifs antiusure, dispersant et antimousse.

Les compositions lubrifiantes renfermant le composé antioxydant selon l'invention sont utilisables notamment comme huiles pour carter destinées aux moteurs à combustion interne, comme huiles pour carter de pont, comme huiles pour engrenage et pour faciliter l'usinage des métaux.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

20

EXEMPLE I (préparation de la N(aminopropyl) phénothiazine).

Dans un réacteur contenant 100 g (0,5 mole) de phénothiazine et 530 g (10 moles) d'acrylonitrile, et refroidi à une température inférieure à 10 °C, on ajoute goutte à goutte 2,5 ml d'une solution méthanolique à 40 % d'hydroxyde de benzyltriméthyl ammonium. L'ensemble est chauffé à 80 °C pendant 1 heure 30 mn. L'excès d'acrylonitrile est ensuite éliminé par distillation sous vide. Le solide est isolé et recristallisé deux fois dans l'acétone. Le phénothiazinyl-10 propionitrile est obtenu avec un rendement de 66 % (83,9 g, F = 156-157 °C.).

50,6 g de ce nitrile sont placés dans un appareillage Soxhlet et sont extraits en continu par 1000 ml d'éther éthylique contenant 16 g d'hydrure de lithium et d'aluminium. Après 72 heures de réaction la solution éthérée est traitée successivement par 16 ml d'eau, 12 ml de soude à 25 % et deux fois 50 ml d'eau. Après filtration des sels insolubles, la N-aminopropylphénothiazine est obtenue après séchage et distillation de l'éther (Rt = 70 %).

35

EXEMPLE II (base de Mannich avec le diterbutyl-2,6-phénol).

Dans un réacteur de 250 ml on introduit sous agitation 2,56 g (0,01 mole) de N-aminopropylphénothiazine et 1,96 g (0,01 mole) de diterbutyl-2,6-phénol et 100 ml d'éthanol. On laisse sous agitation pendant 10 minutes à température ambiante, puis on ajoute 0,33 g (0,011 mole) de paraformaldéhyde. L'ensemble est porté à reflux pendant 24 heures puis laissé à température ambiante pendant encore 96 heures. Le solide est séparé par filtration, lavé à l'éthanol et séché à l'étuve à 100 °C (m = 2,31 g, Rt 51 %).

EXEMPLE III (base de Mannich avec le dodécylphénol sulfuré).

a) Dans un réacteur contenant 550 g de dodécylphénol, on introduit sous agitation, sous atmosphère d'azote et en maintenant la température entre 20 et 30 °C, 141,5 g de S₂Cl₂ en une heure environ. Après addition complète, le mélange est chauffé 1 heure à 150 °C, puis 1 heure à 180 °C et 1 heure à 200 °C en maintenant un courant d'azote pour éliminer le chlorure d'hydrogène. On laisse refroidir sous agitation, en maintenant un léger courant d'azote (Le produit obtenu a une teneur en soufre de 10,3 %).

b) Dans un réacteur de 250 ml on introduit sous agitation 2,56 g (0,01 mole) de N-aminopropylphénothiazine, 2,93 g (0,005 mole) de dodécylphénol sulfuré (IIIa) et 200 ml d'éthanol. On laisse 5 minutes à température ambiante sous agitation puis on additionne 0,33 g de paraformaldéhyde et on porte à reflux 8 h. L'eau formée est éliminée avec le solvant au fur et à mesure de sa formation, On laisse ensuite refroidir. Après 2 jours à température ambiante, le précipité obtenu est filtré puis dissous dans le dichlorométhane. Après filtration et élimination du solvant, on recueille 1,3 g d'une poudre marron. Par spectroscopie IR on vérifie la présence de la bande d'adsorption du doublet de l'azote à 3300 cm⁻¹.

caractéristique du produit attendu.

EXEMPLE IV

5 On chauffe à reflux sous agitation 16,7 g (0,1 mole) de naphtylamine avec 4,09g d'amidure de sodium dans 200 ml de toluène. Au bout d'une heure on ajoute goutte à goutte 12,1g de diméthylamino-3-chloro-1-propane et on chauffe à reflux pendant encore 4 heures. Après refroidissement, on lave avec de l'eau et on sèche la solution toluénique sur du sulfate de magnésium. Après évaporation du solvant, on recueille une huile jaune composée principalement par la (N,N-diméthylamino-3 propyl)naphtylamine.

10

EXEMPLE V

15 On chauffe à reflux sous agitation 20g (0,1 mole) de phénothiazine et 4,1g d'amidure de sodium dans 200ml de toluène. Au bout d'une heure on verse cette solution préalablement refroidie dans 250ml de bis-(chloro-2 éthoxy)-1,2 éthane. On chauffe l'ensemble à reflux pendant 4 heures. On évapore le toluène et l'excès de di(chloro-2 éthoxy)-1,2 éthane.

Le résidu est repris avec 200 ml d'une solution aqueuse d'ammoniaque à 30 % et 100 ml de méthanol et l'ensemble est maintenu à 60 ° C pendant 72 heures. On élimine l'alcool et on extrait le produit avec deux 20 fois 150 ml de toluène. La phase organique est lavée avec deux fois 50 ml d'eau et séchée sur sulfate de magnésium. Après évaporation du solvant on récupère un produit composé principalement par 1' (amino-2-éthoxy)-2-(phénothiazinyl-2-éthoxy) éthane.

25 EXEMPLE VI

Dans cet exemple on évalue la stabilité à l'oxydation de compositions lubrifiantes contenant un additif de l'invention. Les essais sont réalisés à 160 ° C, en utilisant une bombe pressurisée à l'oxygène en présence d'un catalyseur métallique, d'un catalyseur carburant et d'eau de façon à simuler en partie, les 30 conditions auxquelles l'huile peut être soumise dans un moteur à essence.

Le catalyseur métallique est un mélange de naphtéates solubles de Pb, Cu, Fe, Mn et Sn.

La stabilité à l'oxydation des lubrifiants est appréciée par la mesure du temps d'induction, c'est-à-dire l'intervalle de temps entre le début de l'essai et la chute rapide de la pression dans la bombe.

35 Plus ce temps d'induction est élevé, plus les additifs antioxydants entrant dans la composition des lubrifiants sont efficaces.

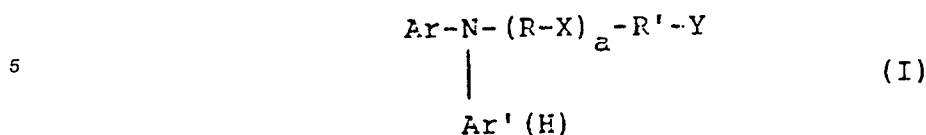
TABLEAU I

	Temps d'induction
Lubrifiant de référence = A	113
A + 0,3 % additif exemple I	131
A + 0,5 % additif exemple I	185
45 A + 0,5 % additif exemple II	140
A + 1 % additif exemple II	172
A + 1 % additif exemple III	168
A + 0,5 % additif exemple IV	136
50 A + 0,5 % additif exemple V	137
A = Lubrifiant ELF grade 15 W 30 sans additif antioxydant type amine aromatique.	

55

Revendications

1 - Additifs aux huiles lubrifiantes à effet antioxydant comportant un azote aromatique caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule générale générale



où - Ar et Ar' sont des radicaux aromatiques identiques ou différents, Ar' pouvant être remplacé par un atome d'hydrogène, ou bien Ar et Ar' sont reliés entre eux pour former avec l'azote auquel ils sont rattachés une structure hétérocyclique aromatique,

- R et R' identiques ou différents représentent un radical alkylène linéaire ou ramifié en C₂ à C₁₈, éventuellement substitué par un halogène ou un groupe - OH ou - NH₂,

- X représente un atome d'oxygène, de soufre ou un groupe - NH -, et

- a est un nombre entier entre 0 et 5 et Y est choisi dans le groupe formé par

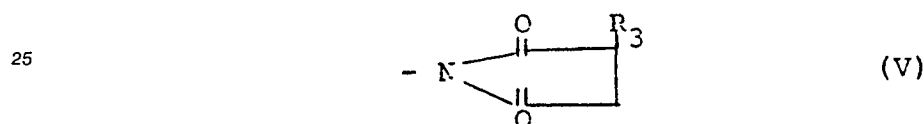
- N R₁R₂ (II)

où - R₁ et R₂ identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, alkényle, cycloalkyle ou arylalkyle en C₁ à C₁₂,

- N = CH - Ar₁ (III)

où - Ar₁ est un radical aryle renfermant au moins un groupement phénolique,

- NR₁ - CO - Ar₁ (IV et



où - R₃ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé.

2 - Additifs selon la revendication 1 caractérisés en ce que R et R' identiques ou différents représentent un radical alkylène linéaire ou ramifié en C₂ à C₆, avantageusement en C₃.

3 - Additifs selon la revendication 1 ou 2 caractérisés en ce que a est un nombre entier entre 0 et 2.

4 - Additifs selon la revendication 1 caractérisés en ce que R₁ et R₂ identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁ à C₄.

5 - Additifs selon la revendication 1, caractérisés en ce que R₁ représente un atome d'hydrogène et R₂ représente un radical arylalkyle de formule générale - CH₂ - Ar₁ où Ar₁ est un radical aryle ayant au moins un groupement phénolique.

6 - Additifs selon la revendication 5 caractérisés en ce que le radical aryle Ar₁ est issu du phénol, du p-terbutylphénol, du diterbutyl-2,4-phénol, du diteramyl-2,4-phénol, du diterbutyl-paracrésol, du dodécylphénol, du dodécylphénol sulfurisé, du catéchol, du bêta-naphtol ou du résorcinol.

7 - Additifs selon la revendication 1 caractérisés en ce que R₃ est un oligomère d'une oléfine en C₂ à C₅ dont la masse moléculaire est comprise entre 500 et 3000 et de préférence entre 800 et 1500.

8 - Additifs selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisés en ce que Ar représente un radical phényle, naphthyle, anilinophényle ou phénothiazinyle, Ar' étant remplacé par un atome d'hydrogène.

9 - Additifs selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisés en ce que Ar et Ar' identiques représentent un radical phényle.

10 - Additifs selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisés en ce que Ar et Ar' sont reliés entre eux pour former avec l'azote auquel ils sont rattachés une structure hétérocyclique aromatique, comme la phénothiazine, l'imidazole, le benzimidazole, le triazole ou le benzotriazole.

11 - Additifs selon la revendication 10 caractérisés en ce que la structure hétérocyclique aromatique est la phénothiazine.

12 - Composition lubrifiante caractérisée en ce qu'elle renferme une huile lubrifiante naturelle ou synthétique et 0,01 à 10 % poids et de préférence 0,1 à 2,5% poids d'un additif selon l'une des revendications 1 à 11.

13 - Composition selon la revendication 12 caractérisée en ce qu'elle renferme d'autres additifs usuels des lubrifiants comme des inhibiteurs de corrosion, les détergents et les additifs antiusure, dispersant et antimousse.