



(11) **EP 1 213 340 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
17.11.2010 Bulletin 2010/46

(51) Int Cl.:
C10M 125/20^(2006.01) C10M 169/04^(2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **01403164.5**

(22) Date de dépôt: **07.12.2001**

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

Urea enthaltende funktionelle Flüssigkeit für Kraftfahrzeuge

Urea containing functional fluid for automotive vehicles

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

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

(43) Date de publication de la demande:
12.06.2002 Bulletin 2002/24

(73) Titulaire: **RENAULT S.A.S.**
92100 Boulogne Billancourt (FR)

(72) Inventeurs:
• **Davias, Nathalie**
78320 La Verriere (FR)
• **Woydt, Mathias**
13465 Berlin (DE)

(56) Documents cités:
GB-A- 348 642 GB-A- 802 941
GB-A- 1 002 434

EP 1 213 340 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] L'objet du présent brevet est défini dans le libellé de la revendication indépendante 1. Les revendications dépendantes 2 à 5 concernent des caractéristiques optatives de l'invention.

[0002] L'invention concerne des fluides fonctionnels pour véhicules automobiles et plus particulièrement des fluides fonctionnels permettant une lubrification durable des moteurs.

[0003] 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 liquide d'amortisseur et le liquide de refroidissement.

[0004] 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.

[0005] 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.

[0006] On a proposé alors d'utiliser des fluides de base non toxiques et rapidement biodégradables comme les polyalkylène glycols (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). GB-A-348642 concerne des améliorations des fluides lubrifiants et pour des utilisations hydrauliques.

[0007] Or, il s'avère que le phénomène de dégradation thermique et oxydative des lubrifiants comprenant des PAG comme fluides de base est particulièrement important.

[0008] 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.

[0009] 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'éthylène glycol et le propylène glycol des PAG pour former de l'acide oxalique, puis, à un stade ultérieur, des acides dicarboxyliques comme l'acide maléique ou ma-

lonique.

[0010] 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.

[0011] La présence d'acide maléique, malonique et oxalique stimule par ailleurs une réaction d'estérification avec les polyalkylène glycols (diols). Les chaînes de polyalkylène glycol 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.

[0012] 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.

[0013] 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.

[0014] Il existe également un besoin de fournir un fluide fonctionnel de véhicule automobile qui permette une lubrification durable du moteur.

[0015] 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.

[0016] 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.

[0017] 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 polyalkylène glycols.

[0018] 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.

[0019] 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.

[0020] L'invention a 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 polyalkylène glycol et/ou un éther de polyalkylène glycol 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 polyalkylène glycols 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 polyalkylène glycol 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 polyalkylène glycols 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 polyalkylène glycols.

[0027] Les polyalkylène glycols 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 hy-

droxyles des chaînes de polyalkylène glycols. Cette réaction d'estérification était responsable d'un épaissement 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 polyalkylène glycols, 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 polyalkylène glycols 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. Utilisation d'un agent réducteur pour 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 comprenant, comme fluide de base, au moins un polyalkylène glycol et/ou un éther de polyalkylène glycol.
2. Utilisation selon la revendication 1, **caractérisée par le fait 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.
3. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** l'agent réducteur est l'urée.
4. Utilisation selon la revendication 3, **caractérisée par le fait 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.
5. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le fluide fonctionnel est un lubrifiant de moteur.

Claims

1. Use of a reducing agent for limiting or eliminating oxidation by nitrogen oxides, nitric acid and nitrous acid in a functional fluid of a motor vehicle comprising, as base fluid, at least one polyalkylene glycol and/or one polyalkylene glycol ether.
2. Use according to Claim 1, **characterized in that** the base fluid is a copolymer of ethylene oxide (EO) and of propylene oxide (PO) with an EO/PO weight ratio between 30/70 and 90/10 and having a weight-average molecular weight between 300 and 1200.
3. Use according to one of the preceding claims, **characterized in that** the reducing agent is urea.
4. Use according to Claim 3, **characterized in that** the amount of urea is between 0.01 and 5% by weight relative to the total weight of functional fluid, and preferably between 0.5 and 2% by weight relative to the total weight of functional fluid.
5. Use according to one of the preceding claims, **characterized in that** the functional fluid is an engine lubricant.

Patentansprüche

1. Verwendung eines Reduktionsmittels für die Begrenzung oder Unterdrückung der Oxidation durch Stickoxide, Salpetersäure und salpetrige Säure in einer funktionellen Flüssigkeit eines Automobils, umfassend mindestens ein Polyalkylenglykol und/oder einen Polyalkylenglykoether als Basisflüssigkeit.
2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der Basisflüssigkeit um ein Copolymer von Ethylenoxid (EO) und Propylenoxid (PO) mit einem EO/PO-Gewichtsverhältnis zwischen 30/70 und 90/10 und einer mittleren Molekulargewichtsmasse von zwischen 300 und 1200 handelt.
3. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Reduktionsmittel um Harnstoff handelt.
4. Verwendung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Harnstoffmenge zwischen 0,01 und 5 Gew.-% in Bezug auf das Gesamtgewicht der funktionellen Flüssigkeit, vorzugsweise zwischen 0,5 und 2 Gew.-% in Bezug auf das Gesamtgewicht der funktionellen Flüssigkeit, beträgt.
5. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der funktionellen Flüssigkeit um ein Motorenöl handelt.

EP 1 213 340 B1

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

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

Documents brevets cités dans la description

- DE P19647554 C1 [0006]
- FR 2792326 [0006]
- GB 348642 A [0006]
- US 4701273 A [0012]
- DE 2806133 [0012]
- EP 0570121 A [0021]
- EP 0355977 A [0021]