(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 2 242 824 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
18.10.2017 Bulletin 2017/42

(21) Numéro de dépôt: **08872655.9**

(22) Date de dépôt: **18.12.2008**

(51) Int Cl.:
C10M 169/04 *(2006.01)* ***C10N 20/02*** *(2006.01)*
C10N 30/06 *(2006.01)*

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2008/001778

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2009/103897 (27.08.2009 Gazette 2009/35)

(54) **UTILISATION DE COMPOSITIONS LUBRIFIANTES POUR TRANSMISSIONS**

VERWENDUNG EINER SCHMIERSTOFFZUSAMMENSETZUNG FÜR GETRIEBE

USE OF LUBRICANT COMPOSITIONS FOR TRANSMISSIONS

(84) Etats contractants désignés:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorité: **21.12.2007 FR 0709017**

(43) Date de publication de la demande:
27.10.2010 Bulletin 2010/43

(73) Titulaire: **TOTAL MARKETING SERVICES**
92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeur: **BOUFFET, Alain**
F-69440 Taluyers (FR)

(74) Mandataire: **Hirsch & Associés**
137, rue de l'Université
75007 Paris (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 695 798 **WO-A-97/14770**
US-A- 5 942 470

- **EVANS ET AL: "Effects of extreme pressure additive chemistry on rolling element bearing surface durability" TRIBOLOGY INTERNATIONAL, BUTTERWORTH SCIENTIFIC LDT, GUILDFORD, GB, vol. 40, no. 10-12, 28 août 2007 (2007-08-28), pages 1649-1654, XP022218095 ISSN: 0301-679X**

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).

EP 2 242 824 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Description

Domaine de l'invention.

[0001] La présente invention est relative à l'utilisation de compositions lubrifiantes pour transmissions dans le domaine des véhicules automobiles, plus particulièrement adaptées à la lubrification des ponts, présentant la propriété d'augmenter la résistance à la fatigue des engrenages de ponts.

Arrière plan technologique de l'invention.

[0002] Une cause d'endommagement typique des engrenages de ponts est l'endommagement par fatigue, qui se produit sous des efforts répétés. Ce phénomène est induit par des contraintes de roulement répétées sous fortes charges.

[0003] Ceci se traduit par des phénomènes de pitting (fatigue superficielle) ou d'écaillage (fatigue profonde). L'écaillage se produit après un long temps de vieillissement, précédant les détériorations visibles. Les mécanismes sont mal connus, mais le phénomène démarre par l'amorçage de fissures à une certaine profondeur sous la surface, ces fissures se propagent, et lorsque des fissures normales à la surface se créent, des écailles se détachent brutalement.

[0004] Le phénomène d'écaillage est particulièrement sensible sur les ponts poids lourds, où les engrenages sont soumis à de très fortes charges et de très longues durées d'utilisation.

[0005] La prévention de ce phénomène passe par une diminution des contraintes de contact grâce à une géométrie appropriée des pièces, et par la réduction des frottements, en évitant l'adhésion.

[0006] Le lubrifiant intervient dans ce processus de prévention, de par sa viscosité et de par la réactivité physico chimique de ses additifs.

[0007] Les additifs soufrés, ainsi que les additifs phosphorés et phospho-soufrés, sont largement utilisés dans les formulations d'huile pour ponts et boites de vitesse, comme additifs anti-usure et extrême pression. Ils protègent les pièces en frottement sous forte charge en formant un film adsorbé sur leur surface.

[0008] Les additifs soufrés, formant un tribo film de sulfure de fer de faible résistance au cisaillement, facilement arrachable, permettent notamment d'éviter le grippage, phénomène qui se produit dès les premiers stades de l'utilisation, lorsque la résistance de l'interface dépasse celle du matériau sous jacent.

[0009] Les additifs présents dans le lubrifiant peuvent également avoir un impact, positif ou négatif, sur la propagation des fissures à l'intérieur des pièces et donc sur le phénomène d'écaillage. La demande de brevet US 5,942,470 décrit des compositions d'huile lubrifiante pour les boîtes. Il existe donc un besoin d'augmenter la durée de vie de pièces en frottement, notamment des engrenages de ponts, en limitant l'apparition du phénomène d'écaillage.

Résumé de l'invention.

[0010] A cette fin, la présente invention propose d'améliorer des propriétés de protection contre l'écaillage de compositions lubrifiantes pour transmission contenant des composés soufrés et phosphosoufrés comprenant une étape d'adjonction, dans la composition lubrifiante pour transmission initiale, de composés (c) réduisant d'au moins 5% la teneur massique en soufre actif mesuré par la norme ASTM D1662 dans la composition finale.

[0011] De préférence, selon l'invention, le rapport entre la teneur massique en soufre finale *Sfinal* dans la composition finale, après mise en oeuvre du procédé, et la teneur massique en soufre initiale *Sinitiale* dans la composition initiale, avant mise en oeuvre du procédé, teneur massique mesurée selon la norme ASTM D2622, *Sfinal*/*Sinitial* est supérieur ou égal à 1,05.

[0012] De préférence, selon l'invention, le composé ajouté (c) est un additif soufré dans lequel :

- le rapport entre la teneur massique en Soufre actif à 150°C, mesurée selon la norme ASTM D1662, et la teneur massique en élément Soufre, mesurée selon la norme ASTM D5185, *Sactif*/*S,* est inférieure à 0,45 et,
- la teneur massique en élément soufre, mesurée selon la norme ASTM D5185, est supérieure à 20 %, préférentiellement supérieure à 40 %.

Selon l'invention l'additif (c) est choisi parmi une ou plusieurs oléfines soufrées répondant à la formule générale R1-Sx-R2, où R1 et R2 sont des groupes alkyl comportant de 3 à 15 atomes de carbone, préférentiellement de 1 à 5 atomes de carbone, préférentiellement 3 atomes de carbone, et x est un entier compris entre 2 et 6, préférentiellement égal à 3.

[0013] De préférence, selon l'invention, la composition lubrifiante finale comprend:

(a) de 60 à 90 % en poids d'une ou plusieurs huiles de base, d'origine minérale, synthétique, ou naturelle,
(b) au moins un additif phosphoré ou phospho-soufré anti-usure et extrême pression,
(c) 0,1 à 2% en poids d'au moins moins un additif soufré anti-usure et extrême pression telle que défini dans la

revendication 1 dans laquelle :

- le rapport entre la teneur massique en élément soufre, mesurée selon la norme ASTM D2622, et la teneur massique en élément Phosphore, mesuré selon la norme ASTM D5185, ,, de ladite composition lubrifiante, est compris entre 20 et 40 de préférence entre 25 et 35 ;
- le rapport entre la teneur massique en Soufre actif à 150°C, mesurée selon la norme ASTM D1662, et la teneur massique en élément Soufre, mesurée selon la norme ASTM D5185, *Sactif/S,* de ladite composition lubrifiante, est inférieur à 0,34, préférentiellement inférieur à 0,33.

[0014] De préférence, selon l'invention, la teneur massique en Soufre actif à 150°C, *Sactif,* mesurée selon la norme ASTM D1662 est inférieure ou égale à 1,200 %, préférentiellement inférieure ou égale à 1,180%. La composition lubrifiante utilisée selon l'invention contient de 0,1 à 2% en poids d'au moins un additif soufré (c) dans lequel :

- le rapport entre la teneur massique en Soufre actif à 150°C, mesurée selon la norme ASTM D1662, et la teneur massique en élément Soufre, mesurée selon la norme ASTM D5185, *Sactif/S*, est inférieure à 0,45 et,
- la teneur massique en élément soufre, mesurée selon la norme ASTM D5185, est supérieure à 20 %, préférentiellement supérieure à 40 %.

Selon l'invention, l'additif (c) est choisi parmi d'une ou plusieurs oléfines soufrées répondant à la formule générale R1-Sx-R2, où R1 et R2 sont des groupes alkyl comportant de 3 à 15 atomes de carbone, préférentiellement de 1 à 5 atomes de carbone, préférentiellement 3 atomes de carbone, et x est un entier compris entre 2 et 6, préférentiellement égal à 3.

[0015] De préférence, la composition lubrifiante utilisée selon l'invention, comprend, à titre d'huile de base (a), de 10 à 20 % d'une ou plusieurs huiles de base du groupe V, en combinaison éventuelle avec une ou plusieurs huiles de base choisies parmi les groupes I, II, III, IV ou VI de la classification API, et/ou des huiles de base d'origine naturelle.

[0016] De préférence, selon l'invention, les 60 à 90 % d'huile de base (a) sont constitués par :

- 20 à 30 % en poids par rapport au poids total de lubrifiant, d'une huile de base paraffinique de forte viscosité, appartenant au groupe I de la classification API, de viscosité comprise entre 30 et 34 Cst à 100 °C (25,5 % BSS)
- 30 à 45 % en poids, par rapport au poids total de lubrifiant, d'une huile de base paraffinique du groupe I de viscosité comprise entre 10 et 15 Cst à 100 °C (40,35% 600NS)
- 10 à 20 % en poids, par rapport au poids total de lubrifiant, d'une huile synthétique du groupe V.

[0017] De préférence, selon l'invention, le ou les additifs phosphorés ou phospho soufrés anti usure et extrême pression (b) sont choisis parmi les phosphates d'alkyle, phosphonate d'alkyl, l'acide thiophosphorique, l'acide thiophosphoreux, les esters de ces acides, leurs sels, les dithiophosphates d'alkyle.

[0018] De préférence, la composition utilisée selon l'invention, a une viscosité dynamique Brookfield est inférieure ou égale à 150 mPa à des températures supérieures ou égales à -12°C, préférentiellement supérieures ou égales à -26 °C, préférentiellement supérieures ou égales -40°C.

[0019] De préférence, la composition utilisée selon l'invention, a une viscosité cinématique à 100 °C est inférieure ou égale à 32,5 Cst.

[0020] De préférence, la composition utilisée selon l'invention, appartient à la classe des huiles multigrades de grade 85W140, 85W90, 80W90, ou 75W90 ou des huiles monogrades de grade 140 ou 90 selon la norme SAEJ306. On utilise une composition lubrifiante selon l'invention comme lubrifiant pour augmenter la résistance à l'écaillage de pièces métalliques en frottement, préférentiellement les engrenages de ponts de véhicules.

[0021] De façon surprenante, la demanderesse a constaté qu'on pouvait améliorer les propriétés de protection contre l'écaillage de formules d'huile pour ponts contenant des composés phospho soufrés et/ou phosphorés usuels, par l'ajout de certains composés abaissant d'au moins 5%, de préférence au moins de 8% à 20% la teneur en soufre actif desdites formulations.

[0022] Ceci est d'autant plus surprenant que ces composés peuvent eux même contenir du soufre et du soufre actif. Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, ces composés semblent « absorber » ou « stabiliser » une partie du soufre actif initialement présent dans les compositions lubrifiantes avant traitement.

[0023] La présente invention a aussi pour objet l'utilisation de compositions lubrifiantes permettant d'augmenter la durée de vie de pièces en frottement, notamment des engrenages de ponts, en limitant l'apparition du phénomène d'écaillage.

[0024] De façon surprenante, la demanderesse a constaté que certaines huiles pour transmission présentant un rapport spécifique entre leur teneur massique en élément soufre et en élément phosphore, S/P, ainsi qu'entre leur teneur massique en soufre actif et en soufre, Sactif/S, permet d'augmenter considérablement (jusqu'à doubler) la durée de vie des pièces.

[0025] On désigne ici par teneur en soufre actif d'un composé ou d'une composition lubrifiante le soufre consommé pour former du sulfure de Cuivre lors d'addition de poudre de Cuivre à 150°C dans ledit composé ou ladite composition lubrifiante. Le % massique en soufre actif est mesuré par la norme ASTM1662.

[0026] Ainsi, ces propriétés d'amélioration de la résistance à l'écaillage peuvent par exemple être obtenues par l'introduction de certaines oléfines soufrées de type dialkylsulfure, dans une formule d'huile ponts contenant des composés phospho soufrés et/ou phosphorés usuels, et éventuellement des additifs soufrés usuels.

Exposé détaillé des modes de réalisation de l'invention.

Huiles de base :

[0027] Les huiles de base utilisées selon l'invention peuvent être d'origine minérale, synthétique ou naturelle.

[0028] Les huiles de base minérales utilisées selon l'invention incluent tous types de bases obtenues par distillation atmosphérique et sous vide du pétrole brut, suivies d'opérations de raffinage tels qu'extraction au solvant, désalphatage, déparaffinage au solvant, hydrotraitement, hydrocraquage et hydroisomérisation, hydrofinition, ...

[0029] Les huiles de bases minérales préférées sont les huiles de groupe I selon la classification API, obtenues par extraction au solvant et déparaffinage au solvant d'un résidu atmosphérique, d'huile désasphaltée, ...

[0030] En particulier, les compositions lubrifiantes utilisées selon la présente invention comportent avantageusement de 20 à 30 % en poids d'une huile de base paraffinique de forte viscosité de groupe I selon la classification API, de viscosité comprise entre 30 et 34 Cst à 100 °C et de 30 à 45 % en poids d'une huile de base paraffinique du groupe I de viscosité comprise entre 10 et 15 Cst à 100 °C .

[0031] Les huiles de base synthétiques utilisées selon la présente invention sont les huiles appartenant aux groupes IV, V et VI de la classification API, incluant les polyalphaoléfines, les polyinternal oléfines, les alkyl aromatiques, alkyl benzène, alkylnaphtalènes, les esters, les diesters, les esters de polyols tels que esters du pentaerythritol, les oligomères d'aplhaoléfines et d'esters, les polyalkylènes glycols.

[0032] En particulier, les compositions lubrifiantes utilisées selon la présente invention comportent avantageusement de 10 à 20 % en poids d'une huile de base synthétique du groupe V, en particulier des bases de type ester, en combinaison éventuelle avec une ou plusieurs huiles de base choisies parmi les groupes I, II, III, IV ou VI de la classification API, et/ou des huiles de base d'origine naturelle.

[0033] Les huiles de base synthétiques du groupe V préférées sont les diesters tels que le ditridécyl glutarate, di 2 éthyléxyl adipate, di isodécyl adipate, ditridécyladipate, di 2 éthyléxyl cébacate.

[0034] Ainsi, les compositions lubrifiantes utilisées selon la présente invention peuvent avantageusement comprendre :

- 20 à 30 % en poids par rapport au poids total de lubrifiant, d'une huile de base paraffinique de forte viscosité, appartenant au groupe I de la classification API, de viscosité comprise entre 30 et 34 Cst à 100 °C (25,5 % BSS)
- 30 à 45 % en poids, par rapport au poids total de lubrifiant, d'une huile de base paraffinique du groupe I de viscosité comprise entre 10 et 15 Cst à 100 °C (40,35 % 600NS)
- 10 à 20 % en poids, par rapport au poids total de lubrifiant, d'une huile synthétique du groupe V, par exemple une huile de base de type ester.

Additifs anti usure et extrême pression :

[0035] Les additifs anti usure et extrême pression phospho soufrés utilisés dans la présente invention sont par exemple et non limitativement l'acide thiophosphorique, l'acide thiophosphoreux, les esters de ces acides, leurs sels, et les dithiophosphates, particulièrement les dithiophosphates de Zinc.

[0036] On peut citer, à titre d'exemples d'additifs anti usure et extrême pression phospho soufrés, ceux qui comportent de 1 à 3 atomes de soufre, tels que le monobutylthiophosphate, monooctylthiophosphate, monolaurylthiophosphate, dibutylthiophosphate, dilaurylthiophosphate, tributylthiophosphate, trioctylthiophosphate, triphenylthiophosphate, trilaurylthiophosphate, monobutylthiophosphite, monooctylthiophosphite, monolaurylthiophosphite, dibutylthiophosphite, dilaurylthiophosphite, tributylthiophosphite, trioctylthiophosphite, triphenylthiophosphite, trilaurylthiophosphite et leurs sels.

[0037] Des exemples de sels des esters de l'acide thiophosphorique et de l'acide thiophosphoreux sont ceux obtenus par réaction avec un composé azoté tels que l'ammoniac ou une amine ou l'oxyde de zinc ou le chlorure de zinc.

[0038] Les compositions lubrifiantes utilisées selon la présente invention peuvent également contenir des additifs anti usure et extrême- pression phosphorés, tels que par exemple les phosphates d'alkyle ou phosphonates d'alkyle, l'acide phosphorique, l'acide phopsphoreux, les mono, di et triesters de l'acide phosphoreux et de l'acide phosphorique, et leurs sels

[0039] On peut citer, à titre d'exemple d'additifs antiusure et extrême- pression soufrés, les dithiocarbamates, thia-

diazoles et benzothiazoles, les oléfines soufrées.

[0040] Les oléfines soufrées les plus courantes sont encore appellées SIBs, pour « Sulfurized IsoButylènes ».

[0041] Ces oléfines soufrées s'obtiennent généralement par une réaction de sulfuration d'oléfines par du soufre, de l'hydrogène sulfuré ou de sulfures de métaux alcalin hydraté, par exemple sulfure de sodium. Un exemple de procédés de préparation de telles oléfines soufrées est par exemple décrit dans les brevets US 4344854 et US 5135670.

[0042] Une très large gamme d'oléfines peuvent être ainsi sulfurées. Préférentiellement, on fabrique des oléfines sulfurées à partir d'isobutylène, diisobutylène, triisobutylène, tripropylène, ou tétrapropylène.

[0043] Les SIBs ainsi produits sont des mélanges de composés de structure mal définie, comportant entre autres impuretés des trithiones, dithiolethiones et halogènes, et une teneur élevée en soufre actif.

Oléfines soufrées utilisées dans l'invention:

[0044] Les oléfines soufrées utilisées dans les compositions selon la présente invention sont des dialkyl sulfures représentés par la formule R1-Sx-R2, ou R1 et R2 sont des groupes alkyl comportant un nombre de carbone compris entre 3 et 15, et où x est un entier compris entre 2 et 6.

[0045] La taille moyenne des groupements alkyl R1 et R2 peut être obtenue par analyse RMN. Elle peut également être directement déduite de la nature des oléfines employées comme matériau de départ.

[0046] Le taux de soufre massique de ces produits, mesuré par la norme ASTM D 2622, permet ensuite de calculer la valeur de x.

[0047] Ces produits sont également caractérisés par leur teneur massique en Soufre actif, c'est-à-dire le soufre libéré lorsque le produit est mis en présence de Cuivre. On mesure alors la quantité de sulfure de cuivre formé. La teneur en soufre libre à 150°C, est mesurée selon la norme ASTM D-1662.

[0048] Les composés alkyl des dialkyl sulfures utilisés selon l'invention comportent de 3 à 15 atomes de carbone, préférentiellement de 3 à 12 atomes de carbones.

[0049] Parmi les dialkyl sulfures utilisés selon l'invention, on choisira avantageusement les composés à chaîne courtes (nombre moyen d'atomes de carbones compris entre 3 et 5, préférentiellement égal à 4).

[0050] Les dialkyl trisulfures (x = 3) seront préférés.

[0051] Les oléfines soufrées utilisées selon l'invention ont préférentiellement une forte teneur en élément soufre (supérieure à 20%, préférentiellement supérieure à 40%) et sont des composés dans lesquels le rapport entre la teneur massique en Soufre actif à 150°C, mesurée selon la norme ASTM D1662, et la teneur massique en élément Soufre, mesurée selon la norme ASTM D5185, Sactif/S, est inférieure à 0,45.

[0052] Ces oléfines soufrées spécifiques qui se distinguent des SIBS décrites plus haut ou dans les brevets US 4344854 et US 5135670.sont par exemple obtenues par réaction du sulfure d'hydrogène avec de l'isobutylène en présence de catalyseur.

[0053] Typiquement, les oléfines soufrées utilisées dans l'invention sont obtenues à partir d'isobutylène, de soufre et d'hydrogène sulfuré, par des procédés catalytiques utilisant des catalyseurs solides tels que ceux décrits dans les brevets EP 1149813, US6544963, ou encore par des procédés tels que décrit dans les brevet FR 2 607 496 et FR2 630 104 , consistant à faire réagir un mercaptan et du soufre en présence d'un catalyseur basique. On peut également les produire par un procédé en deux étapes, tel que décrit dans le brevet EP 342 454, consistant à synthétiser, dans un premier temps, un mercaptan à partir d'oléfine et d'H2S en présence d'un catalyseur solide, puis à mettre ensuite en présence ledit mercaptan avec du soufre et un autre calalyseur hétérogène pour former l'oléfine soufrée.

[0054] Ces procédés conduisent à des produits plus purs, de structure mieux définie, ayant un taux de soufre plus élevé et un taux de soufre actif généralement plus faible que les SIBs couramment employés.

[0055] Les oléfines soufrées citées ci-dessus peuvent aussi être avantageusement utilisées en combinaison avec les SIBS classiques tels que décrits plus haut.

[0056] Dans les compositions lubrifiantes pour transmissions, la teneur en soufre de l'huile de base ou du mélange d'huile de base, ainsi que les quantités respectives d'additifs extrême pression phospho soufrés, phosphorés, et soufrés, notamment oléfines soufrées, sont généralement choisies de manière à ce que lesdites compositions présentent un rapport entre leur teneur en élément Soufre, mesurée par la norme ASTM D4294 et leur teneur en élément Phosphore, mesurée par la norme ASTM D5185, soit S/P, soit comprise entre 10 et 60. Les compositions lubrifiantes selon la présente invention présentent un rapport S/P préférentiellement compris entre 20 et 40, préférentiellement compris entre 25 et 35.

[0057] Autres composés conférant aux compositions lubrifiantes des propriétés améliorées de protection contre l'écaillage :

Outre les oléfines soufrées spécifiques décrites ci-dessus pour améliorer les propriétés de protection contre l'écaillage de compositions lubrifiantes contenant des additifs soufrés et phosphosoufrés, on peut ajouter des composés tels que les corps gras naturels insaturés, par exemple acide oléique, acide linoléique, acide stéarique ou bien des

huiles naturelles contenant ces corps gras naturels insaturés seuls ou en mélange, telles que par exemple l'huile de colza, de tournesol, de palme, coprah, coco, huile de lin ou huile de ricin...ou bien des oléfines comme par exemple isobutylène, hexène, nonène, décène, dodecène, tetradecène, styrène,... Ces composés peuvent être utilisés seuls ou en mélange, en combinaison éventuelle avec les oléfines soufrées spécifiques décrites plus haut, dans les procédés d'amélioration des propriétés de protection contre l'écaillage de compositions pour transmissions contenant des composés soufrés et phospho soufré.

[0058] Préférentiellement, la nature et la quantité de ces additifs est choisie de manière à ce que la composition finale, après mise en oeuvre du procédé, possède les caractéristiques suivantes :

- un rapport entre la teneur massique en élément soufre, mesurée selon la norme ASTM D2622, et la teneur massique en élément Phosphore, mesuré selon la norme ASTM D5185, S/P, de ladite composition lubrifiante, est compris entre 20 et 40, de préférence entre 25 et 35, et
- un rapport entre la teneur massique en Soufre actif à 150°C, mesurée selon la norme ASTM D1662, et la teneur massique en élément Soufre, mesurée selon la norme ASTM D5185, Sactif/S, de ladite composition lubrifiante, est inférieur à 0,33.

Autres additifs :

[0059] Les compositions lubrifiantes utilisées selon la présente invention peuvent également contenir tous type d'additifs adaptés à leur utilisation.

[0060] De préférence, le % total en poids d'additifs phosphosoufrés, phosphorés et soufrés est compris entre 10 et 30%.

Epaississants :

[0061] En particulier, les compositions utilisées selon l'invention peuvent contenir un ou plusieurs additifs épaississants dont le rôle est d'augmenter la viscosité de la composition, à chaud comme à froid, ou des additifs améliorants d'indice de viscosité (VI).

[0062] Ces additifs sont le plus souvent des polymères de faible poids moléculaire, de l'ordre de 2000 à 50 000 dalton (Mn).

[0063] Ils seront, de préférence présents à hauteur de 1 à 10 % en poids dans les compositions utilisées selon l'invention.

[0064] Ils pourront être choisis parmi les PIB (de l'ordre de 2000 dalton), poly-Acrylate ou Poly Métacrylates (de l'ordre de 30000 dalton), Oléfine-copolymères, Copolymères d'oléfine et d'Alpha Oléfines, EPDM, Polybutènes, Poly-Alphaoléfines à haut poids moléculaire (viscosité 100°C > 150), copolymères Styrène-Oléfine, hydrogénés ou non...

Abaisseur de point d'écoulement :

[0065] Les compositions utilisées selon l'invention peuvent contenir un ou plusieurs additifs de d'un additif abaisseur de point d'écoulement.

[0066] Ces additifs pourront typiquement être présents à hauteur de 0,1 à 2 % en poids. Il peut s'agir, par exemple, de poly-Acrylates, Ethyl-Vinyl Acétates, copolymères éthyléniques, dérivés de condensation du naphthalène, ...

[0067] Des agents anticorrosion et agents passivants du cuivre, par exemple tels que les polyisobutène anhydrides succiniques, sulfonates thiadiazoles, mercaptobenzothiazole.

[0068] Les huiles utilisées selon l'invention peuvent également contenir tous types d'additifs appropriés à leur utilisation, et notamment :

- des détergents tels que par exemple les sulfonates, phénates, salycilates de Calcium, Sodium, Magnésium, Barium, ...
- des dispersants comme les dérivés de Poly Iso butylène succinic anhydride, ...
- des antioxydants, qui peuvent être par exemple Antioxydants Aminés (Ocatadiphénylamines, Phényl-Alpha-Naphtyl Amines, ...), Phénoliques (BHT et dérivés), Soufrés (Phéntaes Sulfurisés), ...

[0069] La viscosité des huiles utilisées selon l'invention peut être définie par leur grade selon la norme SAE J306. Les valeurs des viscosités correspondant aux différents grades sont reportées dans la table 1 ci-dessous.

[0070] Les valeurs de viscosité cinématiques à 100 °C sont mesurées selon la norme :
Les mesures de viscosité Brookfield sont faites selon la norme :

Tableau 1.

Grade	Brookfield 150 000 mPa.s	KV 100 °C, Cst	
	max	min	max
70 W	- 55°C		
75 W	- 40°C		
80W	- 26°C		
85 W	- 12°C		
80		7	<11
85		11	<13,5
90		13,5	<18,5
110		18,5	<24
140		24	<32,5
190		32,5	<41
250		>41	

[0071] Les huiles utilisées selon l'invention ont préférentiellement des grades caractéristiques des formules d'huiles pont pour véhicule légers ou poids lourds. Elles sont préférentiellement de grade 75W-90, 80W-90, 85W-90, 85W140, ou des huiles monogrades 90 ou 140.

Exemples :

[0072] Bien entendu, la présente invention n'est pas limitée aux exemples et au mode de réalisation décrits et représentés, mais elle est susceptible de nombreuses variantes accessibles à l'homme de l'art.

[0073] La composition lubrifiante de référence (A) est une huile de grade 80W90. Cette référence ainsi que les compositions B, C, et D ont été préparées à partir d'un mélange de plusieurs huiles de base et additifs.

[0074] Les additifs phosphosoufrés sont apportés par un paquet d' additif de performance pour huiles de transmission, apportant l'ensemble des propriétés de base (anti-usure, extrême-pression, anti oxydantes, anti corrosion, ...), et contenant notamment des dithiophosphates d'alkyle, phosphonates d'alkyle, phosphates d'alkyle.

[0075] Les caractéristiques des oléfines soufrées OS1, OS2, OS3, respectivement utilisées dans les exemples B, C et D, sont regroupées dans la table 2.

Tableau 2

description	DialkylTrisulfure OS1	Dialkylpentasulfure OS2	DialkylTrisulfure OS3
Nombre d'atomes de Carbone des Composés alkyl (R1, R2)	C12	C12	C4
Teneur en Soufre (% masse) ASTM D2622	21,5	30,5	44
Soufre actif à 150°C (% masse) ASTM D 1662	4	23	18
Viscosité cinématique à 40°C (KV 40°C), Cst	53	164	5
Point Eclair PM	139	139	114
Point d'écoulement	<-20°C	<-20°C	<+10°C
S actif/S	**0,18**	**0,75**	**0,40**

[0076] Les quantités d'oléfines soufrées ajoutées à la référence pour obtenir les huiles B, C et D ont été calculées de

façon à ce que l'apport en élément soufre soit le même dans les 3 exemples B, C et D (soit un apport de 0,2% en masse de S).

[0077] Les compositions massiques et les principales caractéristiques des huiles A, B, C et D sont données en table 3.

[0078] On a mesuré, pour la référence A et les huiles B, C, et D, la teneur massique en Phosphore (ASTMD5185), Soufre (ASTM D2622), et soufre actif à 150 °C (ASTM D1662).

[0079] Les teneurs théoriques en Soufre, et Soufre actif ont également été calculées pour les huiles B, C, et D, connaissant la teneur de la référence A (S initiale, Sactif initiale), et les quantités apportées par les composés OS1, OS2, OS3.

Tableau 3.

formules	référence	hors invention	invention	invention
	A	C	B	D
Base visqueuse Groupe I	25,50	25,34	25,25	25,38
Base moyenne Groupe I	40,35	40,10	39,95	40,17
Base de synthèse groupe V (ester)	15,00	14,91	14,85	14,93
Poly Iso Butène	5,50	5,47	5,45	5,47
Paquet d'additifs phospho soufré (Hitec 389)	13,25	13,17	13,12	13,19
Polyacrylate	0,40	0,40	0,40	0,40
Dialkyl Trisulfure X = 3, C12, OS1,			1,00	
Dialkyl Pentasulfure X = 5, C12,OS2,		0,63		
Dialkyl Trisulfure X = 3, C4, OS3,				0,46
P (mg/kg) Mesure ASTM D5185	1184	1192	1183	1212
S (% masse) Mesure ASTM D2622	3,342 (= Sinitial)	3,529 (= Sfinal)	3,519 (= Sfinal)	3,554 (= Sfinal)
Sactif à 150°C (%masse), mesure ASTM D1662	**1,307 (=Sactif initial)**	**1,245 (=Sactif final)**	**1,174 (=Sactif final)**	**1,145 (=Sactif final)**
S/P (mesurés)	**28,2**	**29,6**	**29,7**	**29,3**
Sactif/S (mesurés)	**0,39**	**0,35**	**0,33**	**0,32**
S théorique (%masse)		3,530	3,560	3,540
Sactif théorique (%masse)		1,452	1,347	1,390
Sactif final/Sactif initial		0,952	0,898	0,876
S final/Sinitial		1,056	1,053	1,063

Tableau 3 bis.

Nature	Fonction	Référence A % massiques
Additif Phospho Soufré	Paquet Additif de Performances	13.25
Poly Iso butène	Epaississant de Synthèse	5.50
Polyacrylate	Abaisseur Point écoulement	0.40
Bright Stock Solvant	Base visqueuse	25.50
600 Neutral extraite Solvants	Base moyenne	40.35
Di-isodecyl Adipate	Base de Synthèse	15,00

Essais de résistance à l'écaillage :

[0080] Les essais de résistance à l'écaillage ont été réalisés sur machine FZG (machine identique à celles utilisées dans les essais normalisés DIN 51354 et CEC L07-A-95), dans les conditions opératoires suivantes, adaptées à l'évaluation du phénomène d'écaillage :

- palier 10
- 90°C
- Engrenages de type C
- vitesse 1450 tours/minute
- Durée de vie mesurée : durée avant apparition d'écailles dont la surface totale couvre 5mm^2 ou plus sur l'engrenage

[0081] Les huiles A, B, C et D ont été testées à trois reprises. Le résultat est reporté en nombre d'heures nécessaire pour obtenir une surface écaillée de 5% dans l'essai. Les résultats de ces essais sont regroupés dans la table 4.

[0082] La dispersion relativement importante des essais est tout à fait typique des essais de résistance à l'écaillage, puisque ce genre d'usure se produit après un long temps de vieillissement, précédant les défaillances visibles survenant brutalement.

[0083] Les valeurs d'amélioration observées pour les différentes huiles montrent une amélioration certaine pour les formules B et D. Il faut cependant noter que l'amélioration obtenue pour l'huile B correspond à un seul essai de durée importante, les deux autres essais restant à une valeur d'amélioration modérée.

[0084] Les résultats obtenus avec l'huile D sont tous les trois à des valeurs bien supérieures à celles observées avec la référence A. Cette formule est donc la plus performante dans le domaine de la résistance à l'écaillage.

Tableau 4

formules	référence	hors invention	invention	invention
	A	C	B	D
taux de traitement % masse		0,63%	1%	0,46%
soufre actif ajouté % masse		0,14%	0,04%	0,08%
durée de vie en heures				
essai 1	42	84	56	98
essai 2	56	28	126	70
essai 3	28	56	56	98
moyenne	42	56	79	89
écart type	14	28	40	16

Interprétation des résultats :

[0085] On constate que, dans la gamme de valeurs du rapports S/P considérée (compris entre 25 et 35), la durée de vie des engrenages observée sur l'essai d'écaillage FZG est fortement corrélée à la valeur du rapport Sactif/S et à la teneur en soufre actif S. (coefficient de corrélation R^2= 0,92 et 0,99).

[0086] Par ailleurs, on constate, en comparant les teneurs de soufre actif théoriques et mesurées pour les huiles B, C, et D, que les valeurs mesurées sont nettement inférieures aux valeurs théoriques.

[0087] L'ajout des composés OS1, OS2, OS3 à la formule de référence A a bien pour effet de faire baisser la teneur en soufre actif dans ces formules, avec une augmentation concomitante de la durée de vie des engrenages observée sur l'essai d'écaillage FZG.

Revendications

1. Utilisation d'une composition lubrifiante comme lubrifiant pour augmenter la résistance à l'écaillage de pièces métalliques en frottement, ladite composition lubrifiante comprenant :

   (a) de 60 à 90 % en poids d'une ou plusieurs huiles de base, d'origine minérale, synthétique, ou naturelle,

(b) au moins un additif phosphoré ou phospho-soufré anti-usure et extrême pression,
(c) 0,1 à 2% en poids d'au moins un additif soufré (c) anti-usure et extrême pression, ledit additif (c) est choisi parmi une ou plusieurs oléfines soufrées répondant à la formule générale Rl-Sx-R2, où R1 et R2 sont des groupes alkyl comportant de 3 à 15 atomes de carbone et x est un entier compris entre 2 et 6 et ledit additif soufré (c) a un rapport entre la teneur massique en Soufre actif à 150°C, mesurée selon la norme ASTM D1662, et la teneur massique en élément Soufre, mesurée selon la norme ASTM D5185, *Sactif*/*S,* est inférieure à 0,45 et une teneur massique en élément soufre, mesurée selon la norme ASTM D5185, supérieure à 20 %, et dans laquelle :

- le rapport entre la teneur massique en élément soufre, mesurée selon la norme ASTM D2622, et la teneur massique en élément Phosphore, mesuré selon la norme ASTM D5185, *S*/*P,* de ladite composition lubrifiante, est compris entre 20 et 40 de préférence entre 25 et 35 ;
- le rapport entre la teneur massique en Soufre actif à 150°C, mesurée selon la norme ASTM D1662, et la teneur massique en élément Soufre, mesurée selon la norme ASTM D5185, *Sactif*/*S,* de ladite composition lubrifiante, est inférieur à 0,34, préférentiellement inférieur à 0,33.

2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle la composition lubrifiante a une teneur massique en Soufre actif à 150°C, *Sactif,* mesurée selon la norme ASTM D1662 inférieure ou égale à 1,200 %, préférentiellement inférieure ou égale à 1,180%.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle l' additif soufré (c) a une teneur massique en élément soufre, mesurée selon la norme ASTM D5185, supérieure à 40 %.

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle la composition lubrifiante comprend, à titre d'huile de base (a), de 10 à 20 % d'une ou plusieurs huiles de base du groupe V, en combinaison éventuelle avec une ou plusieurs huiles de base choisies parmi les groupes I, II, III, IV ou VI de la classification API, et/ou des huiles de base d'origine naturelle.

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle les 60 à 90 % d'huile de base (a) sont constitués par :

- 20 à 30 % en poids par rapport au poids total de lubrifiant, d'une huile de base paraffinique de forte viscosité, appartenant au groupe I de la classification API, de viscosité comprise entre 30 et 34 Cst à 100 °C
- 30 à 45 % en poids, par rapport au poids total de lubrifiant, d'une huile de base paraffinique du groupe I de viscosité comprise entre 10 et 15 Cst à 100 °C
- 10 à 20 % en poids, par rapport au poids total de lubrifiant, d'une huile synthétique du groupe V.

6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle le ou les additifs phosphorés ou phospho soufrés anti usure et extrême pression (b) sont choisis parmi les phosphates d'alkyle, phosphonate d'alkyl, l'acide thiophosphorique, l'acide thiophosphoreux, les esters de ces acides, leurs sels, les dithiophosphates d'alkyle.

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle la viscosité dynamique Brookfield de la composition lubrifiante est inférieure ou égale à 150 mPa à des températures supérieures ou égales à -12°C, préférentiellement supérieures ou égales à -26 °C, préférentiellement supérieures ou égales -40°C.

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle la viscosité cinématique à 100 °C de la composition lubrifiante est inférieure ou égale à 32,5 Cst.

9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle la composition lubrifiante appartient à la classe des huiles multigrades de grade 85W140, 85W90, 80W90, ou 75W90 ou des huiles monogrades de grade 140 ou 90 selon la norme SAEJ306.

10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans laquelle les pièces métalliques en frottement sont les engrenages de ponts de véhicules.

Patentansprüche

1. Verwendung einer Schmiermittelzusammensetzung als Schmiermittel zur Erhöhung der Beständigkeit gegen das Abblättern von reibenden Metallteilen, wobei die Schmiermittelzusammensetzung Folgendes umfasst:

   (a) 60 bis 90 Gewicht-% eines oder mehrerer Basisöle mineralischem, synthetischem oder natürlichem Ursprungs,
   (b) wenigstens ein phosphorhaltiges oder phosphorschwefelhaltiges Antiverschleiß- und Höchstdruckadditiv,
   (c) 0,1 bis 2 Gewichts-% von wenigstens einem schwefelhaltigen Antiverschleiß- und Höchstdruckadditivs (c), wobei das Additiv (c) ausgewählt ist aus einem oder mehreren schwefelhaltigen Olefinen der allgemeinen Formel R_1-Sx-R_2, wobei R_1 und R_2 Alyklgruppen mit 3 bis 15 Kohlenstoffatomen sind und x eine ganze Zahl zwischen 2 und 6 ist, und wobei das schwefelhaltige Additiv (c) ein Verhältnis zwischen dem aktivem Schwefel-Massengehalt, gemäß ASTM D1662, an 150°C gemessen, und dem Schwefelelement-Massengehalt, gemäß ASTM D5185, (*aktiver S*/*S*) kleiner als 0,45 ist, und einem Schwefelelement-Massengehalt hat, gemäß ASTM D5185, das grösser als 20% ist, und wobei:

      - das Verhältnis zwischen dem Schwefelelement-Massengehalt, gemäß ASTM D2622, und dem Phosphorelement-Massengehalt, gemäß ASTM D5185, (S/P) der Schmiermittelzusammensetzung zwischen 20 und 40, vorzugsweise zwischen 25 und 35 liegt;
      - das Verhältnis zwischen dem aktiven Schwefel-Massengehalt, gemäß ASTM D1662 bei 150°C, und dem Schwefelelement-Massengehalt, gemäß ASTM D5185, (*aktiver S*/*S*), der Schmiermittelzusammensetzung, kleiner als 0,34, vorzugsweise, kleiner als 0,33 ist.

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Schmiermittelzusammensetzung ein aktives Schwefel-Massengehalt, gemäß ASTM D1662 an 150°C gemessen, (*aktiver S*/*S*), das kleiner als 1,200%, vorzugsweise kleiner oder gleich 1,180% ist.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, wobei das schwefelhaltige Additiv (c) ein Schwefelelement-Massengehalt hat, gemäß ASTM D5185, das größer als 40% ist.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Schmiermittelzusammensetzung als Basisöl (a) 10 bis 20% einer oder mehrere Basisöle der Gruppe V umfasst, gegebenenfalls in Kombination mit einem oder mehreren Grundölen, ausgewählt aus den Gruppen I, II, III, IV oder VI der API-Klassifizierung, und/oder Basisöle natürlichem Ursprungs.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die 60 bis 90% Basisöle aus Folgendem bestehen:

   - 20 bis 30 Gewichts-%, im Vergleich zu dem Gesamtgewicht des Schmiermittels, einem paraffinischen Basisöl mit hoher Viskosität, der Gruppe I der API-Klassifizierung angehörend, mit einer Viskosität die zwischen 30 und 34 cSt bei 100°C liegt
   - 30 bis 45 Gewichts-%, im Vergleich zu dem Gesamtgewicht des Schmiermittels, einem paraffinischen Basisöl mit hoher Viskosität, der Gruppe I der API-Klassifizierung angehörend, mit einer Viskosität die zwischen 10 und 15 cSt bei 100°C liegt 10 bis 20 Gewichts-%, im Vergleich zu dem Gesamtgewicht des Schmiermittels, einem synthetischen Öl der Gruppe V.

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das oder die phosphorhaltigen oder phosphorschwefelhaltigen Antiverschleiß- und Höchstdruckadditive (b) aus den Alkylphosphaten, dem Alkylphosphonat, der Thiophosphorsäure, der thiophosphorigen Säure, den Estern dieser Säuren, deren Salze, den Alkyldithiophosphaten ausgewählt sind.

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Brookfield dynamische Viskosität der Schmiermittelzusammensetzung kleiner oder gleich 150 mPa ist, bei Temperaturen die höher oder gleich -12°C, vorzugsweise höher oder gleich -26°C, vorzugsweise höher oder gleich -40°C sind.

8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die kinematische Viskosität der Schmiermittelzusammensetzung bei 100°C kleiner oder gleich 32,5 cSt ist.

9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Schmiermittelzusammensetzung der Klasse der Mehr-

bereichsöle vom Rang 85W140, 85W90, 80W90, 75W90 oder der Einbereichsöle vom Rang 140 oder 90, gemäß der SAEJ306-Norm, angehört.

10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die reibenden Metallteile Fahrzeugbrückengetriebe sind.

Claims

1. Use of a lubricating composition as a lubricant for increasing resistance to spalling of metal frictional parts, said lubricating composition comprising:

(a) from 60 to 90 % by weight of one or more base oils, of mineral, synthetic or natural origin,
(b) at least one anti-wear and extreme pressure phosphorous or sulfur-phosphorous additive,
(c) 0.1 to 2% by weight of at least one anti-wear and extreme pressure sulfur-containing additive (c), said additive (c) is selected from one or more sulfurized olefins fitting the general formula R1-Sx-R2, wherein R1 and R2 are alkyl groups including from 3 to 15 carbon atoms and x is an integer comprised between 2 and 6 and said sulfur-containing additive (c) has a ratio between the active sulfur mass content at 150°C, as measured according to the ASTM D1662 standard, and the elementary sulfur mass content, as measured according to the ASTM D5185 standard, *SactiveIS,* less than 0.45 and an elementary sulfur mass content, as measured according to the ASTM D5185 standard, larger than 20%, and wherein:

- the ratio between the elementary sulfur mass content, as measured according to the ASTM D2622 standard, and the elementary phosphorus mass content, as measured according to the ASTM D5185 standard, *S/P,* of said lubricating composition, is comprised between 20 and 40, preferably between 25 and 35;
- the ratio between the active sulfur mass content at 150°C, as measured according to the ASTM D1662 standard, and the elementary sulfur mass content, as measured according to the ASTM D5185 standard, *SactiveIS,* of said lubricating composition, is less than 0.34, preferentially less than 0.33.

2. Use according to claim 1, wherein the lubricating composition has an active sulfur mass content at 150°C, *Sactive,* as measured according to the ASTM D1662 standard, less than or equal to 1.200 %, preferentially less than or equal to 1.180%.

3. Use according to claim 1 or 2, wherein the sulfur-containing additive (c) has an elementary sulfur mass content, as measured according to the ASTM D5185 standard, larger than 40 %.

4. Use according to any one of claims 1 to 3, wherein the lubricating composition comprises as a base oil (a), from 10 to 20% of one or more Group V base oils, optionally in combination with one or more base oils selected from the Groups I, II, III, IV or VI of the API classification, and/or base oils of natural origin.

5. Use according to any one of claims 1 to 4, wherein the 60 to 90% of base oil (a) are made up with:

- 20 to 30 % by weight, relatively to the total weight of lubricant, of a paraffinic base oil of strong viscosity, belonging to the Group I of the API classification, with a viscosity comprised between 30 and 34 cSt at 100°C
- 30 to 45 % by weight, relatively to the total weight of lubricant, of a Group I paraffinic base oil with a viscosity comprised between 10 and 15 cSt at 100°C
- 10 to 20 % by weight, relatively to the total weight of lubricant, of a Group V synthetic oil.

6. Use according to any one of claims 1 to 5, wherein the anti-wear and extreme pressure phosphorous or sulfur-phosphorous additive(s) (b) are selected from alkyl phosphates, alkyl phosphonate, thiophosphoric acid, thiophosphorous acid, esters of these acids, their salts, alkyl dithiophosphates.

7. Use according to any one of claims 1 to 6, wherein the dynamic Brookfield viscosity of the lubricating composition is less than or equal to 150 mPa at temperatures above or equal to -12°C, preferentially above or equal to -26 °C, preferentially above or equal to -40° C.

8. Use according to any one of claims 1 to 7, wherein the kinematic viscosity of at 100°C of the lubricating composition is less than or equal to 32.5 cSt.

9. Use according to any one of claims 1 to 8, wherein the lubricating composition belongs to the class of multigrade oils of grades 85W140, 85W90, 80W90, or 75W90 or monograde oils of grade 140 or 90 according to the SAEJ306 standard.

10. Use according to any one of claims 1 to 9, wherein the metal frictional parts are gears of axles of vehicles.

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

- US 5942470 A **[0009]**
- US 4344854 A **[0041] [0052]**
- US 5135670 A **[0041] [0052]**
- EP 1149813 A **[0053]**
- US 6544963 B **[0053]**
- FR 2607496 **[0053]**
- FR 2630104 **[0053]**
- EP 342454 A **[0053]**