



(11)

EP 2 643 441 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
21.02.2018 Bulletin 2018/08

(51) Int Cl.:
C10M 169/04 (2006.01) C10N 40/10 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **11794864.6**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/IB2011/055269

(22) Date de dépôt: **24.11.2011**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2012/070007 (31.05.2012 Gazette 2012/22)

(54) **COMPOSITION LUBRIFIANTE POUR MOTEUR**
MOTORSCHMIERMITTELZUSAMMENSETZUNG
ENGINE LUBRICANT COMPOSITION

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

(30) Priorité: **26.11.2010 FR 1059815**

(43) Date de publication de la demande:
02.10.2013 Bulletin 2013/40

(73) Titulaires:
• **TOTAL MARKETING SERVICES**
92800 Puteaux (FR)
• **Dow Global Technologies LLC**
Midland, MI 48674 (US)

(72) Inventeurs:
• **OBRECHT, Nicolas**
F-69007 Lyon (FR)
• **GUERIN, Julien**
F-69006 Lyon (FR)

• **KHELIDJ, Nadjat**
CH-8810 Horgen (CH)

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

(56) Documents cités:
WO-A1-2005/113640 WO-A2-2011/011656
US-A- 2 620 302 US-A- 5 198 135

• **Wilfried J Bartz ET AL: "Einsatz synthetischer
Schmierstoffe und Arbeitsflüssigkeiten in der
Industrie und in Fahrzeugen", Polyalkylenglykole
Struktur, Herstellung und Eigenschaften, 4
October 2006 (2006-10-04), XP055158275,
Esslingen**

Remarques:

Le dossier contient des informations techniques
présentées postérieurement au dépôt de la demande
et ne figurant pas dans le présent fascicule.

EP 2 643 441 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**Domaine technique**

- 5 **[0001]** La présente invention est relative à des compositions lubrifiantes pour moteur, notamment pour moteurs automobiles, essence ou diesel.

Arrière plan technologique

- 10 **[0002]** Les compositions lubrifiantes utilisées comme huile moteur comprennent classiquement de 50 à 90 % d'huiles de base, qui peuvent être d'origine minérale, synthétique ou naturelle, et des additifs. Ces additifs sont typiquement des détergents, des dispersants, des antioxydants, des polymères améliorants d'indice de viscosité (VI), des modificateurs de friction, des abaisseurs de points d'écoulement, des antimousses...
- [0003]** Les bases synthétiques sont par exemples des polyalphaoléfinés, des bases GTL obtenues par exemple par des procédés Fischer Tropsch, ou certains esters.
- 15 **[0004]** Une autre catégorie d'huiles de base synthétique est constituée par les polyalkylène glycols (PAG). Ces dernières bases sont par exemple obtenues par polymérisation ou copolymérisation d'oxydes d'alkylène, comprenant préférentiellement entre 2 et 8 atomes de carbone. Des procédés pour produire des bases PAG sont par exemple décrits dans les demandes WO2009/134716 et WO2009/134638.
- 20 **[0005]** L'utilisation de bases PAG dans les huiles moteur, notamment pour moteurs automobiles, présente un certain nombre d'intérêts, notamment du fait de leurs bonnes propriétés tribologiques et rhéologiques, mais également parce que ce sont des bases polaires.
- [0006]** Elles sont donc susceptibles, d'une part, de bien solubiliser certains additifs nécessaires à la formulation d'une huile moteur, ce qui rendrait ces additifs efficaces à des teneurs moindres, d'où un gain économique. Elles sont d'autre
- 25 part susceptibles de solubiliser également les contaminants solides qui se forment au cours de l'utilisation de l'huile dans le moteur, d'où un gain en propreté moteur.
- [0007]** Toutefois, l'utilisation de ces bases PAG en lubrifiant moteur se heurte à une difficulté. Leur volatilité Noack, mesurée selon la norme CEC L 40-93, est très élevée, ce qui ne permet pas leur incorporation dans des formules d'huile moteur, notamment en grande quantité, et encore moins à titre d'huiles de base exclusives.
- 30 **[0008]** Une autre difficulté vient de la faible solubilité des bases PAG dans les composés huileux, notamment les autres huiles de bases, ce qui les rend peu appropriées à une utilisation en formule d'huile moteur.
- [0009]** Les PAG sont principalement connues pour leur utilisation comme fluides de base dans les huiles pour compresseur dans les systèmes réfrigérants. Toutefois, l'état de la technique contient quelques exemples d'autres utilisations des PAG, par exemple dans les huiles moteurs, par exemple moteurs automobile ou moteurs marins.
- 35 **[0010]** La demande WO2009/134716 divulgue ainsi une huile pour moteur automobile comprenant au moins une huile de base polyalkylène glycol adaptée à une utilisation en moteur automobile, combiné à un package additif comprenant des dérivés de l'acide aspartique, et optionnellement, des additifs antiusure, anticorrosion, des antioxydants, des modificateurs de friction, des antimousses. Aucune mention n'est faite de la présence d'additifs détergents dans lesdites compositions.
- 40 **[0011]** La demande WO2009/134638 divulgue une composition lubrifiante pour moteur à combustion interne comprenant des polyalkylène glycol obtenus par copolymérisation d'oxyde d'éthylène et d'oxyde d'alkylène ayant jusqu'à 12 atomes de carbone, comprenant entre 1 et 50 motifs oxyde d'alkylène, et optionnellement un polymère améliorant de VI. Aucune mention n'est faite d'autres additifs présents dans les compositions divulguées.
- [0012]** La demande FR 2817874 divulgue des fluides fonctionnels pour automobiles, notamment pour moteurs automobiles, comprenant des bases polyalkylène glycol et un agent réducteur, qui peut être l'urée. Ces PAG sont en particulier obtenus à partir d'oxyde d'éthylène et de propylène. Aucune mention spécifique n'est faite d'autres bases PAG, ni d'autres additifs utilisés en combinaison avec les bases PAG.
- 45 **[0013]** Le brevet US 5 885 555 divulgue une composition pour la formulation de dentifrices comprenant des polyalkylène glycol et du salicylate de méthyl, dit « wintergreen ». Ce dernier composé n'est en rien semblable aux détergents de type salicylate utilisés dans les compositions lubrifiantes, par exemple dans les huiles moteur, où le noyau benzénique de l'acide salicylique comprend des substituants hydrocarbonés à chaînes suffisamment longues pour constituer la partie lipophile du détergent.
- 50 **[0014]** La demande EP 1990400 divulgue des compositions lubrifiantes pour les transmissions dans les applications marines, comprenant une huile de base qui peut être une huile synthétique ou naturelle. Les huiles synthétiques peuvent être des polyalphaoléfinés (PAO), divers esters d'acides (di)carboxyliques et d'alcools ou de polyols, des bases alkylbenzène, des polysilicones, des oléfines polymères ou copolymères, des polyphénols, des diphényl etheralkyles, des diphénylsulphidealkyles, des polyalkylène glycols, des bases FischerTropsch. Ces compositions peuvent comprendre également au moins un détergent métallique, qui peut être choisi parmi les sulfonates, les phénates, les phénates
- 55

sulfurisés et les salicylates. Aucune combinaison spécifique de bases PAG avec des salicylates n'est divulguée. Ces compositions pour transmissions marines montrent de bonnes propriétés d'émulsification de l'eau, ainsi que des propriétés antiusure.

[0015] La demande JP 2007 204451 divulgue un polyalkylène glycol qui est un tétraéther obtenu par polymérisation d'oxyde de propylène, ainsi qu'un diéther, pour une utilisation comme huile de base dans des compositions lubrifiantes, notamment pour huiles moteur, et en présence de certains additifs, notamment détergents. Les tétraéthers divulgués ont cependant un poids moléculaire assez faible, et une faible viscosité cinématique à 100°C. Leur utilisation dans des formules d'huile moteur requiert donc de les utiliser en combinaison avec d'autres huiles de base; or ces tétraéthers ne comportent que des motifs oxyde de propylène, ce qui ne leur confère pas une grande solubilité dans les huiles. Par ailleurs, la solubilisation ou le maintien en suspension dans ces bases tétraéther d'additifs comportant une partie lipophile, tels que par exemple les détergents, risque de poser problème. Le diéther est quand à lui constitué de 3 longues chaînes carbonées (en C6 à C14), délimitées par deux fonctions éther. Les deux oxygènes des fonctions éther sont distants de 5 atomes de carbone. Ces bases ne sont donc pas des polyalkylène glycol, où, par nature, les atomes d'oxygène sont distants de 2 atomes de carbone, ce qui correspond à l'attaque de la fonction époxy des oxydes d'alkylène lors de la polymérisation. Il est à prévoir que leur comportement, notamment en termes de polarité, ne présentera pas les mêmes avantages que les PAG en formule moteur.

[0016] US 2620302 divulgue une composition lubrifiante pour moteur comprenant du 1,2-polypropylène glycol, une huile minérale, de 1 à 10% of d'un phénate métallique et de 0.1 à 1% de dithiocarbamate de zinc.

[0017] Il existe donc un besoin pour des compositions lubrifiantes comprenant une part significative de bases PAG, pouvant comprendre des composés dits huileux ou lipophiles miscibles avec lesdites bases PAG, et dont la volatilité Noack est compatible avec une utilisation comme huile moteur.

[0018] Pour les lubrifiants moteur, la volatilité Noack, mesurée selon la norme CEC L 40-93 est typiquement inférieure à 15%, préférentiellement inférieure à 13%. Elle est typiquement comprise entre 8 et 15%, ou encore entre 10 et 13%.

[0019] De façon surprenante, la demanderesse a constaté que la volatilité Noack de certaines bases PAG, par ailleurs appropriées à une utilisation en huile moteur, est fortement diminuée lorsqu'on les combine à certains additifs spécifiques.

[0020] Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, il semble que ces additifs jouent un rôle soit sur l'inhibition de la formation de produits de dégradation volatils des PAG, lorsque ces bases sont soumises aux conditions d'analyse de la volatilité Noack, soit sur la stabilisation de ces produits de dégradation dans la matrice huile.

[0021] La présente invention est donc relative à des compositions lubrifiantes comprenant ces combinaisons spécifiques de bases PAG et d'additifs, ainsi qu'à leur utilisation comme huile moteur, notamment de véhicules automobiles.

[0022] La présente invention est également relative à l'utilisation de ces additifs, ou de paquets d'additifs les contenant, dans des formules d'huile moteur comprenant des bases PAG.

[0023] Enfin, la présente invention est également relative à l'utilisation de ces additifs, ou de paquets d'additifs les contenant, pour diminuer la volatilité Noack de bases PAG mesurée selon la norme CEC L 40-93.

Résumé de l'invention :

[0024] Un objet de l'invention est une composition lubrifiante comprenant

- (a) une ou plusieurs huiles de base polyalkylène glycol, obtenues par polymérisation ou copolymérisation d'oxydes d'alkylène comprenant de 3 à 8 atomes de carbone, dont au moins un oxyde de butylène,
- (b) au moins un détergent choisi parmi les salicylates ou les phénates ;

et où la ou les huiles de base polyalkylène glycol (a) sont obtenues par réaction d'au moins un alcool comprenant de 8 à 20 atomes de carbone et d'un mélange d'oxyde de butylène et d'oxyde de propylène, ledit mélange ayant un ratio massique oxyde de butylène sur oxyde de propylène compris entre 3 : 1 et 1 : 3, la quantité de détergent phénates et/ou salicylates inclus dans la composition lubrifiante étant comprise entre 0,2 et 2% en masse.

[0025] Selon un mode de réalisation de la composition selon l'invention, la ou les huiles de base polyalkylène glycol (a) sont telles que le ou les alcool(s) permettant de les obtenir comportent de 8 à 12 atomes de carbone.

[0026] Selon un mode de réalisation de la composition selon l'invention, la ou les huiles de base polyalkylène glycol (a) sont telles que le ou les alcool(s) permettant de les obtenir sont choisis parmi les monoalcools, préférentiellement parmi le 2 éthylhexanol et/ou le décanol, préférentiellement le décanol.

[0027] Selon un mode de réalisation de la composition selon l'invention, la ou les huiles de base polyalkylène glycol (a) ont un ratio massique carbone sur oxygène d'au moins 3 : 1, préférentiellement compris entre 3 : 1 et 6 : 1.

[0028] Selon un mode de réalisation, la volatilité Noack de la composition selon l'invention, mesurée selon la norme la norme CEC L 40-93 est inférieure à 15%, préférentiellement inférieure à 13%.

[0029] Selon un mode de réalisation de la composition selon l'invention, la ou les bases (a) ont une masse molaire

mesurée selon la norme ASTM D2502 comprise entre 300 et 1000, préférentiellement entre 350 et 600 grammes par mole.

[0030] Selon un mode de réalisation de la composition selon l'invention, la viscosité cinématique des bases polyalkylène glycol à 100 °C, mesurée selon la norme ASTM D445, est comprise entre 1 et 12 cSt, préférentiellement entre 3 et 7, préférentiellement entre 3,5 et 6,5 cSt.

[0031] Selon un mode de réalisation de la composition selon l'invention, la ou les huiles de base polyalkylène glycol (a) est le composant majoritaire.

[0032] Selon un mode de réalisation de l'invention, la composition comprend de 20 à 90%, préférentiellement de 25 à 85 % d'huile(s) de base polyalkylène glycol (a).

[0033] Selon un mode de réalisation de l'invention, la composition comprend au moins un salicylate à titre de détergent (b).

[0034] Selon un mode de réalisation de l'invention, la composition est exempte de détergent de type sulfonate.

[0035] Selon un mode de réalisation de l'invention comprenant en outre :

(c) au moins un dithiocarbamate à titre d'additif antiusure.

[0036] Selon un mode de réalisation de l'invention, la composition est exempte d'additif antiusure de type dithiophosphate, en particulier dithiophosphate de zinc.

[0037] Selon un mode de réalisation de l'invention, la composition comprend en outre un antioxydant aminé et/ou un antioxydant phénolique.

[0038] Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation d'une composition lubrifiante telle que définie précédemment comme huile moteur, préférentiellement comme huile pour moteur de véhicules automobiles, essence ou diesel.

[0039] Un autre objet encore de l'invention concerne l'utilisation d'un paquet d'additifs comprenant :

- au moins un détergent choisi parmi les salicylates ou les phénates, préférentiellement les salicylates,
- au moins un anti usure de type dithiocarbamate,
- au moins un antioxydant aminé ou phénolique,

comme paquet d'additifs pour lubrifiant moteur comprenant des bases polyalkylèneglycol obtenues par polymérisation ou copolymérisation d'oxydes d'alkylène comprenant de 3 à 8 atomes de carbone, dont au moins un oxyde de butylène.

[0040] Selon un mode préféré de l'utilisation du paquet d'additifs, les bases polyalkylèneglycol sont les bases polyalkylène glycol (a) telles que définies ci-dessus.

[0041] Selon un mode préféré de l'utilisation du paquet d'additifs, celui-ci est exempt d'additifs antiusure de type dithiophosphate, en particulier dithiophosphate de zinc.

[0042] Selon un mode préféré de l'utilisation du paquet d'additifs, celui-ci est exempt de détergents de type sulfonate.

[0043] Selon un mode préféré de l'utilisation du paquet d'additifs, le lubrifiant moteur comprend majoritairement les bases polyalkylène glycol (a) telles que définies précédemment.

[0044] Selon un mode préféré de l'utilisation du paquet d'additifs, le lubrifiant moteur comprend exclusivement les bases polyalkylène glycol (a) telles que définies précédemment à titre d'huiles de base.

[0045] Selon un mode préféré de l'utilisation du paquet d'additifs, le lubrifiant moteur comprend de 20 à 90%, préférentiellement de 25 à 85 % d'huile(s) de base polyalkylène glycol (a) telles que définies précédemment.

[0046] Un autre objet de l'invention encore concerne l'utilisation d'au moins un additif choisi parmi les salicylates et les phénates, pour diminuer la volatilité Noack mesurée selon la norme CEC L 40-93, des huiles de base de type polyalkylène glycol, obtenues à partir d'oxydes d'alkylène comprenant de 3 à 8 atomes de carbone, dont au moins un oxyde de butylène, de préférence où les bases polyalkylène glycol sont telles que définies précédemment. Il est aussi décrit une méthode de lubrification d'un moteur comprenant l'utilisation de la composition lubrifiante telle que définie ci-dessus.

[0047] Selon cette méthode de lubrification le moteur est un moteur pour véhicules automobiles, de préférence essence ou diesel.

[0048] Il est aussi décrit un paquet d'additifs pour leur utilisation dans des bases polyalkylène glycol obtenues par polymérisation ou copolymérisation d'oxydes d'alkylène comprenant de 3 à 8 atomes de carbone, de préférence dont au moins un oxyde de butylène, ledit paquet d'additifs comprenant

- au moins un détergent choisi parmi les salicylates ou les phénates, préférentiellement les salicylates,
- au moins un anti usure de type dithiocarbamate,
- au moins un antioxydant aminé ou phénolique,

[0049] Il est aussi décrit une méthode pour diminuer la volatilité Noack mesurée selon la norme CEC L 40-93, d'une huile de base de type polyalkylène glycol, obtenues à partir d'oxydes d'alkylène comprenant de 3 à 8 atomes de carbone,

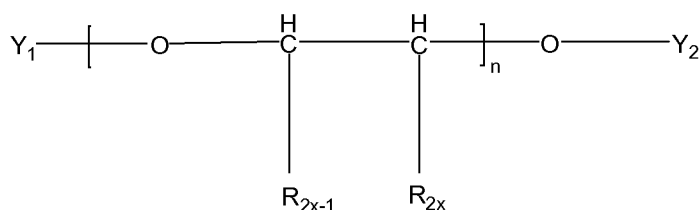
dont au moins un oxyde de butylène, de préférence où les bases polyalkylène glycol (a) sont telles que définies ci-dessus, dans laquelle on ajoute au moins un additif à ladite huile de base de type polyalkylène glycol, ledit additif étant choisi parmi les salicylates, les phénates, les dithiocarbamates, les antioxydants aminés ou phénoliques, de manière préférée parmi les salicylates ou les phénates.

Description détaillée de modes de réalisation de l'invention

Bases polyalkylène glycol (a)

[0050] Les bases polyalkylène glycol (a) des compositions selon l'invention ont des propriétés adaptées à une utilisation dans une huile moteur. Ce sont des polymères ou copolymères (statistiques ou blocs) d'oxydes d'alkylènes, par exemple préparés selon les méthodes connues décrites dans la demande WO 2009/134716, page 2 ligne 26 à page 4 ligne 12, par exemple par attaque d'un initiateur alcool sur la liaison époxy d'un oxyde d'alkylène et propagation de la réaction.

[0051] Les bases polyalkylène glycol (PAG) des compositions selon l'invention répondent à la formule générale (A) :



(A)

où Y_1 et Y_2 sont, indépendamment l'un de l'autre, l'hydrogène, ou un groupe hydrocarboné, par exemple un groupe alkyl ou alkylphényl, ayant entre 1 et 30 atomes de carbone, n représente un entier supérieur ou égal à 2, préférentiellement inférieur à 60, préférentiellement compris entre 5 et 30, préférentiellement compris entre 7 et 15, x représente un ou plusieurs entiers entre 1 et n , Les groupements R_{2x-1} et R_{2x} sont, indépendamment les uns des autres, l'hydrogène, ou des radicaux hydrocarbonés, comprenant entre 1 et 6 atomes de carbone, préférentiellement alkyl, et R_{2x} est préférentiellement l'hydrogène, La somme des nombres d'atomes de carbone de R_{2x-1} et R_{2x} est comprise entre 1 et 6. Pour au moins une valeur de x , la somme des nombres d'atomes de carbone de R_{2x-1} et R_{2x} est égale à 4.

[0052] Les oxydes d'alkylène utilisés pour les bases PAG des compositions selon l'invention comportent entre 3 et 8 atomes de carbone, dont au moins un oxyde de butylène, ledit oxyde de butylène étant du 1,2-oxyde de butylène ou du 2,3-oxyde de butylène, de préférence du 1,2-oxyde de butylène.

[0053] En effet, les PAG obtenus (en partie) à partir d'oxyde d'éthylène ne présentent pas un caractère lipophile suffisant pour être employés dans des formules d'huile moteur. En particulier, ils ne peuvent être utilisés en combinaison avec d'autres huiles de base minérales, synthétiques ou naturelles. Les détergents, neutres ou surbasés, indispensables à la formulation de lubrifiants garantissant la propreté moteur, ne peuvent pas non plus être solubilisés ou maintenus en suspension dans ces bases PAG obtenues (en partie) à partir d'oxyde d'éthylène.

[0054] L'utilisation d'oxydes d'alkylène comprenant plus de 8 atomes de carbone n'est pas non plus souhaitée car, pour réaliser des bases ayant la masse molaire et donc le grade viscosimétrique ciblé pour les applications moteurs, on aura alors un nombre de monomères réduits (n faible dans la formule (A) ci-dessus), avec des chaînes latérales R_{2x-1} et R_{2x} longues. Ceci nuit au caractère linéaire global de la molécule de PAG et conduit à des indices de viscosité (VI) trop faibles pour une application en huile moteur.

[0055] Préférentiellement, leur indice de viscosité VI (mesuré selon la norme NFT 60136) est supérieur à 100, préférentiellement supérieur à 120.

[0056] De manière à leur conférer un caractère lipophile suffisant, et donc une bonne solubilité dans les autres huiles de bases synthétiques, les huiles de bases minérales ou naturelles, et une bonne compatibilité avec certains additifs indispensables aux huiles moteurs, tels que les détergents, les bases PAG (a) des compositions selon l'invention sont obtenues à partir d'oxydes d'alkylène comprenant au moins un oxyde de butylène.

[0057] Selon l'invention les copolymères d'oxyde de butylène (BO) et d'oxyde de propylène (PO) sont utilisés, car ils présentent à la fois les bonnes propriétés tribologiques et rhéologiques des PAG contenant des motifs oxyde d'éthylène et/ou de polypropylène, et une bonne solubilité dans les bases minérales, synthétiques, et naturelles classiques, et autres composés huileux.

[0058] La demande WO2011/011656, paragraphes [011] à [014] décrit le mode de préparation, les caractéristiques, et les propriétés (notamment de solubilité et de miscibilité dans les huiles de base) de telles bases PAG copolymère

oxyde de butylène/oxyde de propylène.

[0059] Ces bases sont préparées classiquement, par réaction d'un ou plusieurs alcools avec un mélange d'oxyde de butylène et d'oxyde de propylène.

[0060] De manière à conférer aux PAG une bonne solubilité et une bonne miscibilité dans les huiles de bases minérales, synthétiques et naturelles, on utilise, dans les compositions selon l'invention, des PAG préparés avec un mélange d'oxyde de butylène et d'oxyde de propylène où le rapport massique entre oxyde de butylène et oxyde de propylène est compris entre 3 : 1 et 1 : 3. Les bases PAG préparées avec un mélange où ce rapport est compris entre 3 : 1 et 1 : 1 sont particulièrement bien miscibles et solubles dans les autres huiles de base, y compris les huiles synthétiques de groupe IV

(polyalphaoléfines).

[0061] Selon un mode préféré, les bases PAG des compositions selon l'invention sont préparées à partir d'alcool comportant de 8 à 12 atomes de carbone. Le 2 éthylhexanol et le dodécanol, seuls ou en mélange, et en particulier le dodécanol, sont particulièrement préférés, car les bases PAG préparées à partir de ces alcools ont des coefficients de traction très bas.

[0062] Selon un mode préféré, les bases PAG des compositions selon l'invention sont telles que leur rapport molaire carbone sur oxygène est supérieur à 3 : 1, préférentiellement compris entre 3 : 1 et 6 : 1. Ceci confère auxdites bases PAG des propriétés de polarité et d'indice de viscosité particulièrement adaptées à une utilisation en huile moteur.

[0063] La masse molaire, mesurée selon la norme ASTM D2502, des bases PAG des compositions selon l'invention est préférentiellement comprise entre 300 et 1000 grammes par mole (g/mol), préférentiellement entre 350 et 600 g/mol (c'est pourquoi ils contiennent un nombre de motifs oxyde d'alkylène n limité comme décrit ci-dessus dans la formule (A)).

[0064] Ceci leur confère des viscosités cinématiques à 100°C (KV100) généralement comprises entre 1 à 2 cSt et 12 cSt à 100°C, préférentiellement entre 3 et 7 cSt, préférentiellement entre 3,5 et 6,5 cSt, ou entre 4 et 6 cSt ou entre 3,5 et 4,5 cSt. Le KV100 des compositions est mesuré selon la norme ASTM D445.

[0065] On utilise préférentiellement les bases PAG comme bases légères dans les compositions lubrifiantes pour moteur automobile selon l'invention, où elles sont préférentiellement associées avec des polymères améliorants d'indice de viscosité VI et/ou d'autres bases plus lourdes.

[0066] On choisit préférentiellement l'utilisation de bases PAG (a) légères (KV100 approximativement entre 2 et 6,5 cSt) dans les compositions selon l'invention, pour pouvoir formuler plus facilement des huiles multigrades de grade à froid 5W ou OW selon la classification SAEJ300, car les bases PAG (a) plus lourdes ont des propriétés à froid (CCS élevé) qui ne permettent pas facilement d'atteindre ces grades.

[0067] Les bases PAG (a), notamment celles avec des valeurs de KV100 compris entre 3,5 et 4,5 cSt, de l'ordre de 4 cSt, ont des volatilités Noack selon la norme CEC L 40-93 de l'ordre de 35 à 40 %, ce qui est très élevé, et ne peut être rattrapé en formule avec des polymères améliorants d'indice de viscosité VI ou d'autres bases moins volatiles.

[0068] En revanche, lorsqu'elles sont combinées avec certains additifs dans les compositions lubrifiantes selon l'invention, leur volatilité est fortement abaissée et se situe typiquement entre 15 et 20%, ce qui est l'ordre de grandeur des bases minérales, synthétiques ou naturelles typiquement utilisées dans les formules d'huile moteur. Ce niveau de volatilité des bases permet de formuler des lubrifiants moteurs finis ayant une volatilité comprise entre 10 et 15%, par mélange avec des polymères améliorants d'indice de viscosité VI et éventuellement d'autres bases plus lourdes, ce qui est compatible avec le cahier des charges de ce type de produits.

[0069] Les compositions lubrifiantes selon l'invention ont préférentiellement une volatilité Noack, mesurée selon la norme CEC L 40-93, inférieure à 15%, préférentiellement inférieure à 13%. Elle est typiquement comprise entre 8 et 15%, ou encore entre 10 et 13%.

[0070] Préférentiellement, dans les compositions selon l'invention, la ou les bases PAG (a) est la (les) base(s) majoritaire(s). On entend par là que le pourcentage massique de la base PAG (a), ou le pourcentage massique du cumul des bases PAG (a), est supérieur au pourcentage massique de chacune des autres bases présentes dans les compositions selon l'invention ; les pourcentages massiques étant exprimés par rapport au poids total de composition lubrifiante.

[0071] Préférentiellement, dans les compositions selon l'invention, la ou les bases PAG (a) est le (les) composant(s) majoritaire(s). On entend par là que le pourcentage massique de la base PAG (a), ou le pourcentage massique du cumul des bases PAG (a), est supérieur au pourcentage massique de chacun des autres composants présents dans les compositions selon l'invention ; les pourcentages massiques étant exprimés par rapport au poids total de composition lubrifiante.

[0072] Selon un mode de réalisation, dans les compositions selon l'invention, la ou les bases PAG (a) représentent entre 20 % et 90% en poids, préférentiellement entre 25 % et 85% en poids, préférentiellement entre 30 et 80% en poids ou encore entre 50 et 75% en poids des compositions lubrifiantes selon l'invention.

Détergents (b), Salicylates et phénates

[0073] Les détergents utilisés dans les compositions lubrifiantes selon la présente invention sont bien connus de l'homme de métier.

[0074] Les détergents communément utilisés dans la formulation de compositions lubrifiantes sont typiquement des composés anioniques comportant une longue chaîne hydrocarbonée lipophile (comprenant typiquement au moins 9, préférentiellement au moins 12 atomes de carbone) et une tête hydrophile.

[0075] Le cation associé est typiquement un cation métallique d'un métal alcalin, préférentiellement lithium, sodium ou potassium.

[0076] Les détergents (b) des compositions selon l'invention sont choisis parmi les sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux de type salicylates et phénates.

[0077] Ces sels métalliques peuvent contenir le métal en quantité approximativement stoechiométrique. Dans ce cas, on parle de détergents non surbasés ou « neutres », bien qu'ils apportent également une certaine basicité. Ces détergents « neutres » ont typiquement un BN, mesuré selon ASTM D2896, inférieur à 150 mg KOH/g, ou inférieur à 100, ou encore inférieur à 80 mg KOH/g.

[0078] Lorsque le métal est en excès (en quantité supérieure à la quantité stoechiométrique), on a affaire à des détergents dits surbasés. Leur BN est élevé, supérieur à 150 mg KOH/g, typiquement compris entre 200 et 700 mg KOH/g, généralement compris entre 250 et 450 mg KOH/g.

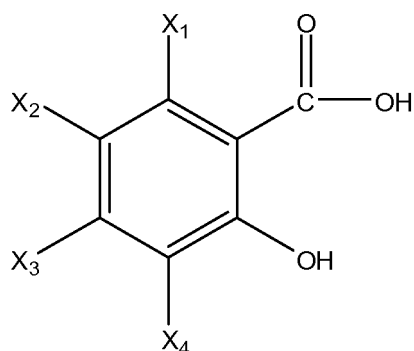
[0079] Le métal en excès apportant le caractère surbasé au détergent se présente sous la forme de sels métalliques insolubles dans l'huile, par exemple carbonate, hydroxyde, oxalate, acétate, glutamate, préférentiellement carbonate. Les détergents surbasés se présentent ainsi sous forme de micelles composés de sels métalliques insolubles maintenus en suspension dans la composition lubrifiante par les détergents sous forme de sels métalliques solubles dans l'huile.

[0080] Les compositions lubrifiantes selon l'invention contiennent au moins un détergent de type salicylate ou au moins un détergent de type phénate de métaux alcalins ou alcalino terreux, neutre ou surbasé par les sels métalliques insolubles dans l'huile mentionnés ci-dessus. Selon un mode de réalisation, elles contiennent au moins un détergent salicylate et au moins un détergent phénate.

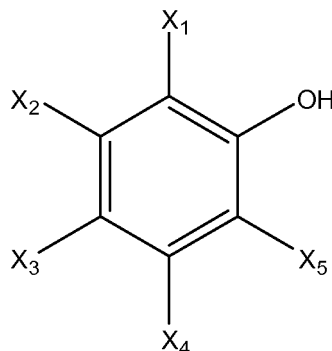
[0081] Préférentiellement, les quantités de détergents inclus dans les compositions lubrifiantes selon l'invention sont ajustées de manière à ce que le BN desdites compositions, mesuré selon la norme ASTM D2896, soit compris entre 3 et 12 mg de KOH par gramme de lubrifiant, préférentiellement compris entre 5 et 10, préférentiellement entre 6 et 9 mg de KOH par gramme de lubrifiant.

[0082] Typiquement, la quantité de détergents phénates et/ou salicylates inclus dans les compositions lubrifiantes selon l'invention est comprise entre 0,2 et 2% préférentiellement entre 0,5 et 2% en masse.

[0083] Typiquement, les salicylates et phénates utilisés comme détergents (b) dans les compositions lubrifiantes selon l'invention sont préparés à partir de dérivés d'acide salicylique et de phénol répondant respectivement aux formules (I) et (II) ci-dessous :



(I)



(II)

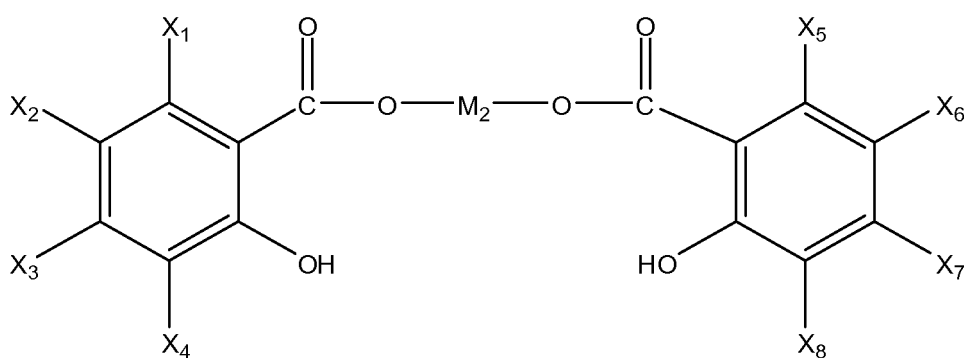
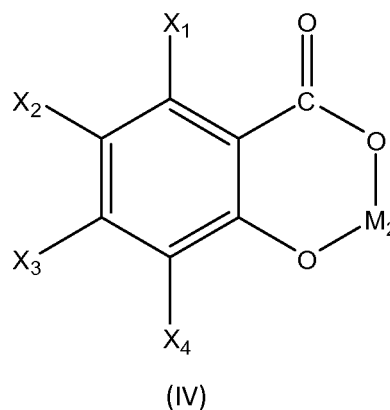
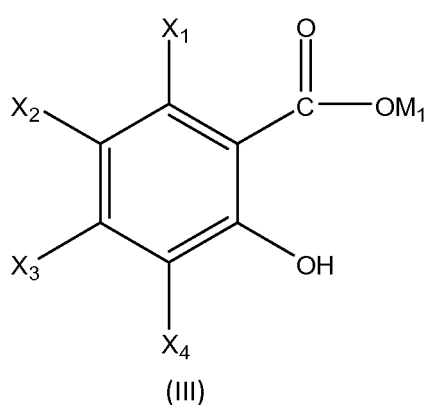
où X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 sont soit l'hydrogène, soit des radicaux hydrocarbonés, préférentiellement alkyl, ou alkylaryl, ou arylalkyl, et au moins un des groupes X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 est un radical hydrocarboné ayant suffisamment d'atomes de carbone (typiquement au moins environ 9 atomes de carbones, préférentiellement au moins 12 atomes de carbones), pour conférer au salicylate un caractère soluble dans l'huile, et M est un métal alcalin.

[0084] Un des groupements X_1 à X_5 peut par exemple être un groupement alkyl, linéaire ou ramifié comprenant au moins 9 atomes de carbone, préférentiellement entre 10 et 160, préférentiellement entre 12 et 40, préférentiellement entre 14 et 28 atomes de carbone. Selon un mode de réalisation au moins un des groupements X_1 à X_5 est un alkyl

linéaire comprenant au moins 9 atomes de carbone, préférentiellement entre 10 et 160, préférentiellement entre 12 et 40, préférentiellement entre 14 et 28 atomes ou entre 18 et 24 atomes de carbone.

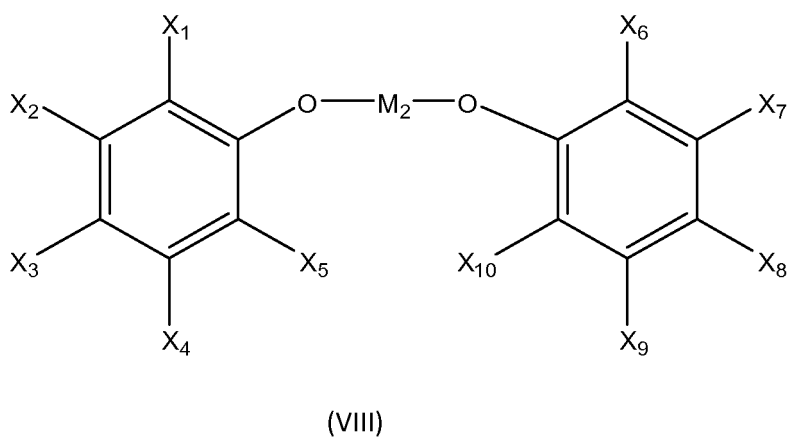
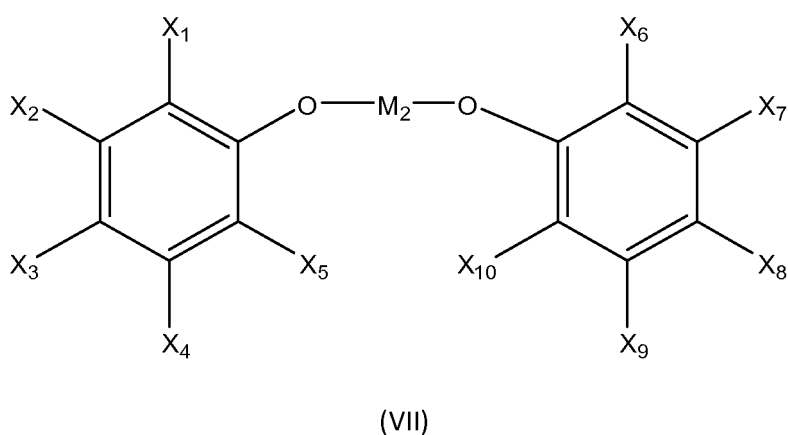
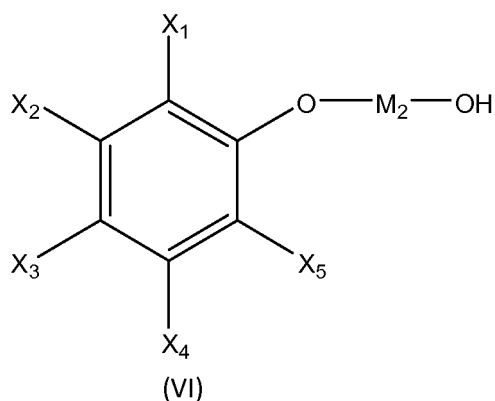
[0085] Ces détergents peuvent être neutres, ou surbasés par des sels de métaux alcalins insolubles dans l'huile tels que les carbonates, hydroxydes, oxalates, acétates, glutamates.

[0086] Les détergents (b) des compositions selon l'invention peuvent être des salicylates, neutres ou surbasés, répondant aux formules (III), (IV), (V), ci-dessous, où X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 sont tels que définis ci-dessus, et X_6 et X_7 ont également la même signification, M_1 est un métal alcalin, préférentiellement choisi parmi le sodium, le potassium, le lithium, et M_2 est un métal alcalino terreux, préférentiellement choisi parmi le calcium ou le magnésium.



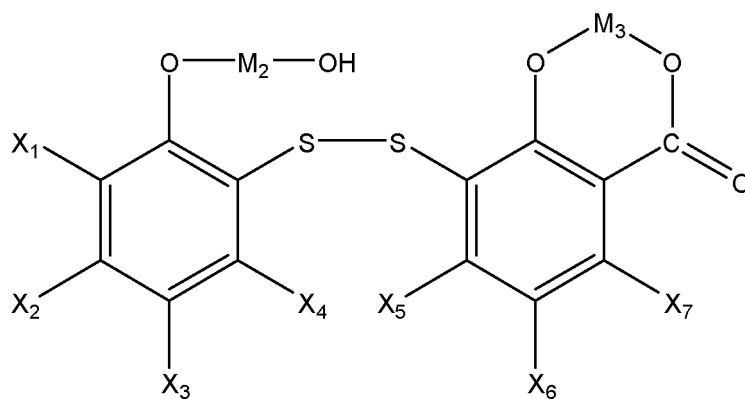
[0087] Les détergents de formule (III) et des méthodes pour les produire sont par exemple décrits dans la demande EP 1548 089. Les détergents de formule (IV) et (V) et des méthodes pour les produire sont par exemple décrits dans les demandes US 6 348 438, et WO 2004/041767, et EP 0786 448. La demande WO 2004/009747 décrit également des détergents de type salicylates de métaux alcalino terreux utilisables comme détergent (b) dans les compositions selon l'invention.

[0088] Les détergents (b) des compositions selon l'invention peuvent être des phénates, neutres ou surbasés, répondant aux formules (VI), (VII), (VIII), ci-dessous, où X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 , X_7 sont tels que définis ci-dessus, et X_8 et X_9 ont également la même signification, M_1 est un métal alcalin, préférentiellement choisi parmi le sodium, le potassium, le lithium, et M_2 est un métal alcalino terreux, préférentiellement choisi parmi le calcium ou le magnésium.



[0089] Les détergents de formule (VI) et (VII) et (VIII) et des méthodes pour les produire sont par exemple décrits dans les demandes EP 2 055 761, et EP 0 786 448.

[0090] Des dérivés sulfurisés des salicylates et phénates décrits ci-dessus peuvent également être utilisés à titre de détergents (b). Ces dérivés sulfurisés et des méthodes pour les produire sont par exemple décrits dans les demandes EP 2 055 761 et EP 0786 448. Cette dernière demande décrit également des détergents mixtes phénates salicylates sulfurisés, répondant à la formule (IX), qui peuvent également être employés comme détergents (b) dans les compositions selon l'invention.



(IX)

où X_1 à X_7 sont tels que définis ci-dessus, M_2 et M_3 sont des métaux alcalino terreux, préférentiellement choisis parmi le calcium ou le magnésium.

[0091] Dans les compositions selon l'invention, des détergents salicylates et phénates (b) peuvent être utilisés seuls ou en mélange. Ils peuvent être présents en combinaison avec d'autres détergents connus de l'homme du métier, tels que par exemple d'autres carboxylates. Il est toutefois préférable d'éviter la présence de détergents de type sulfonates, qui sont difficiles à solubiliser dans les bases PAG, en particulier lorsque la ou les bases PAG constituent la (les) seules huiles de base de la composition, ou lorsque la ou les bases PAG constituent la (les) huiles de base majoritaire(s) de la composition, ou lorsque la ou les bases PAG constituent au moins 20% en poids de la composition lubrifiante.

[0092] Selon un mode de réalisation, et en particulier dans ces trois derniers cas, les compositions selon l'invention sont exemptes de détergents sulfonates.

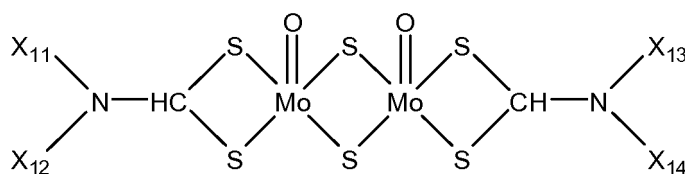
Dithiocarbamates (c) :

[0093] Les compositions lubrifiantes selon l'invention peuvent contenir un ou plusieurs additifs dithiocarbamates (c). Les dithiocarbamates sont bien connus de l'homme du métier comme additifs multifonctionnels pour lubrifiants, apportant en particulier des propriétés antiusure, mais également antioxydant, extrême pression et modificateur de frottement.

[0094] Des dithiocarbamates utilisés dans les compositions selon l'invention sont par exemple décrits dans les demandes EP 1 730 107, WO 2005/007786, le brevet US 4 997 969.

[0095] Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des dithiocarbamates de molybdène, additifs modificateurs de friction pour huiles moteur bien connus de l'homme du métier.

[0096] Ces modificateurs de frottement organométalliques dithiocarbamate de molybdène peuvent par exemple répondre à la formule (XI) :



(XI)

où X_{11} , X_{12} , X_{13} , X_{14} sont des chaînes alkyl, comportant préférentiellement de 8 à 13 atomes de carbone.

[0097] Dans les compositions selon l'invention, des dithiocarbamates (c) peuvent être utilisés seuls ou en mélange. Ils peuvent être présents en combinaison avec d'autres additifs antiusure, extrême pression ou modificateurs de frottement connus de l'homme du métier. Il est toutefois préférable d'éviter la présence d'additifs antiusure de type dithiophosphates, en particulier dithiophosphates de zinc, qui sont difficiles à solubiliser dans les bases PAG, en particulier lorsque la ou les bases PAG constituent la (les) seules huiles de base de la composition, ou la (les) huiles de bases majoritaires, ou lorsque la ou les bases PAG constituent au moins 20% en poids de la composition lubrifiante.

[0098] Selon un mode de réalisation, et en particulier dans ces trois derniers cas, les compositions selon l'invention sont exemptes d'anti usure de type dithiophosphates, en particulier dithiophosphates de zinc.

Antioxydants aminés ou phénoliques (d) :

[0099] Les compositions lubrifiantes selon l'invention peuvent optionnellement comprendre des antioxydants aminés ou phénoliques, seuls ou en mélange.

[0100] Ce sont des phénols, ou des amines secondaires, dont la fonction amine et phénol est stériquement encombrée, biens connus de l'homme du métier pour leur action antioxydante dans les lubrifiants.

[0101] Les antioxydants phénoliques des compositions selon l'invention sont des phénols substitués sur au moins une de leurs positions ortho, préférentiellement les deux, par des groupements alkyle comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, par exemple des groupements méthyle, isopropyle ou tertiobutyle, préférentiellement de 1 à 3 atomes de carbone. Ils peuvent également être utilisés sous forme de dimères.

[0102] Les antioxydants aminés des compositions selon l'invention sont des amines secondaires dont l'atome d'azote est relié à au moins un groupement aryl.

[0103] Préférentiellement, ce sont des amines secondaires de formule R8-NH-R9, où R8 et R9 sont, indépendamment l'un de l'autre :

- un groupement phényle, éventuellement substitué, de préférence en para de la fonction amine, par des groupements alkyle ou alkenyle comportant de 1 à 10 atomes de carbone, préférentiellement de 1 à 3 atomes de carbone,
- un groupement naphthyle, éventuellement substitué, par des groupements alkyle ou alkenyle comportant de 1 à 10 atomes de carbone, préférentiellement de 1 à 3 atomes de carbone.

ou bien R8 est un groupement phényle, et R9 forme avec l'atome d'azote de la fonction amine et le cycle de R8 un hétérocycle en C6, éventuellement substitué par des groupements alkyle.

Autres Huiles de base :

[0104] Les compositions lubrifiantes selon la présente invention peuvent comprendre, en combinaison avec les bases PAG (a) décrites ci-dessus, une ou plusieurs autres huiles de base, qui peuvent être des huiles d'origine minérales ou synthétiques des groupes I à V selon les classes définies dans la classification API (ou leurs équivalents selon la classification ATIEL) telle que résumée ci-dessous seules ou en mélange.

	Teneur en saturés	Teneur en soufre	Indice de viscosité (VI)
Groupe I Huiles minérales	<90%	> 0.03 %	80 ≤ VI < 120
Groupe II Huiles hydrocraquées	≥ 90%	≤ 0.03 %	80 ≤ VI < 120
Groupe III Huiles hydrocraquées ou hydro-isomérisées	≥ 90%	≤ 0.03 %	≥ 120
Groupe IV	Polyalphaoléfinés (PAO)		
Groupe V	Esters et autres bases non incluses dans bases groupes I à IV		

[0105] Ces huiles peuvent être des huiles d'origine végétale, animale, ou minérales. Les huiles de base minérales des compositions 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, désalphaltage, déparaffinage au solvant, hydrotraitement, hydrocraquage et hydroisomérisation, hydrofinition.

[0106] Les autres huiles de bases des compositions selon la présente invention peuvent également être des huiles synthétiques, tels certains esters d'acides carboxyliques et d'alcools, des bases GTL pouvant être obtenues par hydroisomérisation d'une cire Fisher-Tropsch, ou des polyalphaoléfinés. Les polyalphaoléfinés utilisées comme huiles de base, sont par exemple obtenues à partir de monomères ayant de 4 à 32 atomes de carbone (par exemple octène, decène), et ont une viscosité à 100°C comprise entre 1,5 et 15 cSt. Leur masse moléculaire moyenne en poids est typiquement comprise entre 250 et 3000.

[0107] De préférence, les compositions lubrifiantes selon la présente invention ont une viscosité cinématique à 100°C comprise entre 5,6 et 16,3 cSt mesurée par la norme ASTM D445, (grade SAE 20, 30 et 40), préférentiellement comprise entre 9,3 et 12,5 cSt (grade 30). Selon un mode particulièrement préféré, les compositions selon la présente invention

sont des huiles multigrades de grade 5W ou OW selon la classification SAEJ300.

[0108] Les compositions selon la présente invention ont également de préférence un indice de viscosité VI supérieur à 130, préférentiellement supérieur à 150, préférentiellement supérieur à 160.

5 Autres additifs :

[0109] Les compositions lubrifiantes selon l'invention peuvent également contenir tous types d'additifs adaptés à leur utilisation, en particulier comme huile moteur, préférentiellement moteur de véhicules automobiles.

10 **[0110]** Ces additifs peuvent être ajoutés individuellement, ou bien sous forme de paquets d'additifs, garantissant un certain niveau de performance aux compositions lubrifiantes, telles que requises, par exemple par l'ACEA (association des constructeurs automobiles européens) Ce sont par exemple et non limitativement :

- des dispersants, comme par exemples succinimides, PIB (polyisobutène) succinimides, Bases de Mannich. Ils assurent le maintien en suspension et l'évacuation des contaminants solides insolubles constitués par les produits secondaires d'oxydation qui se forment lorsque l'huile moteur est en service ;
- 15 - des antioxydants qui retardent la dégradation des huiles en service, dégradation qui peut se traduire par la formation de dépôts, la présence de boues, ou une augmentation de la viscosité de l'huile. Ils agissent comme inhibiteurs radicalaires ou destructeurs d'hydroperoxydes. Parmi les antioxydants couramment employés, on trouve les antioxydants de type phénolique, aminés stériquement encombrés. Une autre classe d'antioxydants est celle des composés cuivrés solubles dans l'huile, par exemples les thio- ou dithiophosphates de cuivre, les sels de cuivre et d'acides carboxyliques, les dithiocarbamates, sulphonates, phénates, acétylacétonates de cuivre. Les sels de cuivre I et II, d'acide ou d'anhydride succiniques sont utilisés.
- 20 - des additifs antiusure, qui protègent les surfaces en frottement par formation d'un film protecteur adsorbé sur ces surfaces. On trouve dans cette catégorie divers composés phosphorés, soufrés, azotés, chlorés et borés.
- 25 - et également des antimousse, des polymères améliorants d'indice de viscosité VI, des abaisseurs de point d'écoulement, des inhibiteurs de corrosion,...

30 **[0111]** Dans les compositions lubrifiantes selon l'invention, tous les additifs, par exemple ceux décrits ci-dessus, y compris les détergents (b), les dithiocarbamates (c), les antioxydants (d) sont préférentiellement employés dans les teneurs massiques usuelles des formules pour huiles moteur.

Exemples :

35 **[0112]** La volatilité Noack de bases polyalkylène glycol (PAG) seules ou en présence d'additifs a été mesurée selon la norme CEC L 40-93. Les compositions massiques et la volatilité Noack des différents échantillons sont donnés table 1 et table 2 ci après.

[0113] La table 1 concerne des huiles de bases PAG et minérales, seules ou en mélange.

40 **[0114]** A est une base polyalkylène glycol (PAG), obtenue à partir d'oxydes d'alkylènes, en particulier oxyde de butylène, en particulier d'oxyde de butylène (BO) et d'oxyde de propylène (PO), avec un ratio massique BO/PO de 50/50, de masse molaire de 388 g/mol selon l'ASTM D2502, de viscosité cinématique à 100°C (KV100) de 3.982 mm²/s selon l'ASTM D445, d'indice de viscosité (VI) de 118. Sa volatilité Noack est très élevée (39,4%), comparativement à celle d'un mélange de bases minérales de groupe III (cf. table 1, A1, Noack de 11,2%). Un mélange de base PAG A avec des bases minérales groupe III permet d'obtenir une volatilité Noack intermédiaire (cf. table 1, A2, Noack de 22 %).

[0115] La table 2 concerne des compositions comprenant des bases PAG seules ou en présence d'additifs.

45 **[0116]** Les compositions B1 et B3 sont des compositions selon l'invention contenant un paquet d'additifs qui comprend un détergent salicylate, un antiusure dithiocarbamate, un antioxydant aminé et un antioxydant phénolique. Leur volatilité Noack est de l'ordre de grandeur de celle des huiles moteurs connues.

[0117] La composition B1 comprend un mélange de bases PAG et de bases minérales de groupe III comparable au mélange de bases A2.

50 **[0118]** Si on compare la volatilité Noack de B1 (14%) à celle de A2 (22%), on voit que la présence d'additifs a permis d'abaisser fortement la volatilité Noack.

[0119] La composition B2 comprend également un mélange de bases PAG et de bases minérales de groupe III comparable au mélange de bases A2. B2 ne comprend pas d'additifs salicylate ou phénate, et n'est pas selon l'invention. B2 comprend en revanche un polymère améliorant d'indice de viscosité VI.

55 **[0120]** Si on compare la volatilité Noack de B2 (21,3%) à celle de A2 (22%), on voit que l'effet du polymère améliorant d'indice de viscosité VI sur la volatilité Noack est quasi nul.

[0121] L'abaissement de volatilité constaté dans B3 (11%) est bien dû à l'effet des additifs du package et non au polymère améliorant d'indice de viscosité VI. Cet effet est renforcé par l'ajout d'une base PAO visqueuse.

[0122] Les compositions C à K contiennent la base PAG A combinée à divers additifs.

[0123] Les compositions F et G sont des compositions selon l'invention. Leur volatilité Noack est de l'ordre de grandeur de celles des huiles de base légères classiquement utilisées dans la formulation des huiles moteur.

[0124] Les échantillons H, J, K ont également une volatilité Noack fortement abaissée par rapport à la base A, grâce à la présence respective de dithiocarbamate, antioxydant aminé, antioxydant phénolique, et confirment la possibilité d'utiliser ces additifs selon l'invention pour abaisser la volatilité Noack d'une base PAG comprenant au moins un motif oxyde de butylène.

[0125] L est une base polyalkylène glycol (PAG), obtenue à partir d'oxydes d'éthylène et de propylène, de masse molaire 388g/mol, de KV100 3.981 mm²/s, d'indice de viscosité VI 119. Sa volatilité Noack est très élevée (37,4%).

[0126] La composition M, qui contient la base L et un antioxydant phénolique, voit sa volatilité fortement abaissée, à un niveau de l'ordre de grandeur de celles des huiles de base légères classiquement utilisées dans la formulation des huiles moteur.

[0127] L'échantillon N démontre que la base L ne solubilise pas les détergents salicylates.

[0128] O est une base polyalkylène glycol (PAG), obtenue à partir d'oxydes de propylène (100% PO), de masse molaire 750 g/mol, de KV100 6 cSt, d'indice de viscosité VI 179.

[0129] La composition P contient la base O et 1% de détergent phénate. L'échantillon P démontre que la base O qui ne contient pas de motifs oxyde de butylène, ne solubilise pas les détergents, notamment phénates, contrairement à la base A dans l'échantillon F.

[0130] La composition B5 comprend la base O dans une formulation huile moteur. Là encore, cet échantillon, B5 montre que la base O ne solubilise pas les paquets d'additifs traditionnellement utilisés et/ou que la base O n'est pas compatible avec les huiles de base traditionnellement utilisées.

[0131] Il en est de même pour la composition B4 qui comprend la base L dans une formulation huile moteur.

[0132] Seule la base A dans une formulation moteur (cf. échantillon B3) permet la compatibilité, solubilité avec les huiles de base et les additifs.

Table 1, pourcentages massiques et Noack

	A	A1	A2
PAG avec BO (BO/PO : 50/50) (KV100 = 4 cSt)	100 %		38,3%
Base groupe III UCBO4R KV100=4.135cSt		77,4%	50,8%
Base groupe III UCBO7R KV100=6.918mm ² /s		22,6%	10,9%
Noack, norme CEC L 40-93	39,4 %	11,2%	22,02%

5		A	B1	B2	B3	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
	PAG avec oxyde de butylene BO/PO KV100 = 4 cSt	100%	31,9%	35,6%	30%	99%	99%	49,5%	99%	99%	99%	99%	99%	99%			
	PAG avec oxyde d'ethylene EO/PO KV100 = 4 cSt														100%	99%	99%
	Polymère améliorant de VI			7,1%	6%												
	Base groupe I KV100 4 cSt		42,3%	47,2%	48,3%												
	Base groupe III KV100 7 cSt		9,1%	10,1%													
	PAO 4 KV100 4cSt							49,5%									
	Package additifs		16,7%		15,7%												
	Dispersant succinimide					1%											
	Antioxydant aminé												1%				
	Antioxydant phénolique													1%		1%	
	Détergent sulfonate						1%	1%									
	Détergent phénate								1%								
	Détergent salicylate									1%							1%
	Antisure dithiocarbamate										1%						

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

(suite)

	A	B1	B2	B3	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
Antisure dithiophosphate de zinc											1%					
Volatilité Noack CEC L 40-93	39,4%	14%	21,3%	11%	39%	Détergent non soluble dans PAG	Démixtion PAO/PAG	20%	16%	21%	Mauvaise solubilisation et dépôts à chaud	22%	22%	37,4%	20,9%	Détergent non soluble dans PAG

Table 2 (suite)

	B4	B5	O	P
PAG BO/PO KV100 = 4 cSt				
PAG EO/PO KV100 = 4 cSt	30%			
PAG PO 100% KV100 = 6 cSt		30%	100%	99%
Polymère améliorant de VI	6%	6%		
Base groupe I KV100 4 cSt	48,3%	48,3%		
Base groupe III KV100 7 cSt				
PAO 4 KV100 4cSt				
Package additifs	15,7%	15,7%		
Dispersant succinimide				
Antioxydant aminé				
Antioxydant phénolique				
Détergent sulfonate				
Détergent phénate				1%
Détergent salicylate				
Antiusure dithiocarbamate				
Antiusure dithiophosphate de zinc				
Volatilité Noack CEC L 40-93	Trouble	Trouble	-	Trouble

Revendications

1. Composition lubrifiante comprenant :

- (a) une ou plusieurs huiles de base polyalkylène glycol, obtenues par polymérisation ou copolymérisation d'oxydes d'alkylène comprenant de 3 à 8 atomes de carbone, dont au moins un oxyde de butylène, (b) au moins un détergent choisi parmi les salicylates ou les phénates ;

et où la ou les huiles de base polyalkylène glycol (a) sont obtenues par réaction d'au moins un alcool comprenant de 8 à 20 atomes de carbone et d'un mélange d'oxyde de butylène et d'oxyde de propylène, ledit mélange ayant un ratio massique oxyde de butylène sur oxyde de propylène compris entre 3 :1 et 1 :3, la quantité de détergent phénates et/ou salicylates inclus dans la composition lubrifiante étant comprise entre 0,2 et 2% en masse.

2. Composition lubrifiante selon la revendication 1 où le ratio massique oxyde de butylène sur oxyde de propylène est compris entre 3 :1 et 1 :1.

3. Composition selon l'une des revendications 1 à 2 où la ou les huiles de base polyalkylène glycol (a) sont telles que le ou les alcool(s) permettant de les obtenir comportent de 8 à 12 atomes de carbone.

4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3 où la ou les huiles de base polyalkylène glycol (a) sont telles que le ou les alcool(s) permettant de les obtenir sont choisis parmi les monoalcools, préférentiellement parmi le 2 éthylhexanol et/ou le décanol, préférentiellement le décanol.

5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4 où la ou les huiles de base polyalkylène glycol (a) ont un ratio massique carbone sur oxygène d'au moins 3 :1, préférentiellement compris entre 3 :1 et 6 :1.

EP 2 643 441 B1

6. Composition lubrifiante selon l'une des revendications 1 à 5 dont la volatilité Noack, mesurée selon la norme la norme CEC L 40-93 est inférieure à 15%, préférentiellement inférieure à 13%.
7. Composition lubrifiante selon l'une des revendications 1 à 6 où la ou les bases (a) ont une masse molaire mesurée selon la norme ASTM D2502 comprise entre 300 et 1000, préférentiellement entre 350 et 600 grammes par mole.
8. Composition lubrifiante selon l'une des revendications 1 à 7 où la viscosité cinématique des bases polyalkylène glycol à 100 °C, mesurée selon la norme ASTM D445, est comprise entre 1 et 12 cSt, préférentiellement entre 3 et 7, préférentiellement entre 3,5 et 6,5 cSt.
9. Composition lubrifiante selon l'une des revendications 1 à 8 comprenant de 20 à 90%, préférentiellement de 25 à 85 % d'huile(s) de base polyalkylène glycol (a).
10. Composition selon l'une des revendications 1 à 9 comprenant en outre :
- (c) au moins un dithiocarbamate à titre d'additif antiusure.
11. Utilisation d'une composition lubrifiante selon l'une des revendications 1 à 10 comme huile moteur, préférentiellement comme huile pour moteur de véhicules automobiles, essence ou diesel.
12. Utilisation d'un paquet d'additifs comprenant :
- au moins un détergent choisi parmi les salicylates ou les phénates, préférentiellement les salicylates,
 - au moins un anti usure de type dithiocarbamate,
 - au moins un antioxydant aminé ou phénolique,
- comme paquet d'additifs pour lubrifiant moteur comprenant des bases polyalkylène glycol obtenues par polymérisation ou copolymérisation d'oxydes d'alkylène comprenant de 3 à 8 atomes de carbone, dont au moins un oxyde de butylène.
13. Utilisation selon la revendication 12 où les bases polyalkylène glycol sont les bases polyalkylène glycol (a) des revendications 1 à 5.
14. Utilisation d'au moins un additif choisi parmi les salicylates et les phénates pour diminuer la volatilité Noack mesurée selon la norme CEC L 40-93, des huiles de base de type polyalkylène glycol, obtenues à partir d'oxydes d'alkylène comprenant de 3 à 8 atomes de carbone, dont au moins un oxyde de butylène, de préférence les bases polyalkylène glycol (a) des revendications 1 à 5.

Patentansprüche

1. Schmiermittelzusammensetzung die Folgendes umfasst:

- (a) eines oder mehrere Polyalkylenglykol-Basisöle, erhalten durch Polymerisation oder Copolymerisation von Alkylenoxiden, die 3 bis 8 Kohlenstoffatome umfassen, darunter mindestens ein Butylenoxid,
- (b) mindestens ein Detergens, ausgewählt aus den Salicylaten oder den Phenolaten;

und wobei das oder die Polyalkylenglykol-Basisöle, durch die Reaktion von mindestens einem Alkohol der 8 bis 20 Kohlenstoffatome umfasst und einer Mischung aus Butylenoxid und Propylenoxid erhalten wird, wobei die Mischung ein Massenverhältnis von Butylenoxid zu Propylenoxid aufweist, das im Bereich von 3:1 und 1:3 liegt, wobei die in der Schmiermittelzusammensetzung enthaltene Menge von Phenolat- und/oder Salicylat-Detergenz, im Bereich von 0,2 und 2 Massen-% liegt

2. Schmiermittelzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Massenverhältnis von Butylenoxid zu Propylenoxid im Bereich von 3:1 und 1:1 liegt.
3. Schmiermittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 2, wobei das oder die Polyalkylenglykol-Basisöle (a) solche sind, dass der oder die Alkohol(e) die ihre Herstellung ermöglichen, 8 bis 12 Kohlenstoffatome umfassen.

EP 2 643 441 B1

4. Schmiermittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das oder die Polyalkylenglykol-Basisöle (a) solche sind, dass der oder die Alkohol(e) die ihre Herstellung ermöglichen, aus den Monoalkoholen, vorzugsweise dem 2-Ethylhexanol und/oder dem Decylalkohol, vorzugsweise dem Decylalkohol ausgesucht werden.

5. Schmiermittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das oder die Polyalkylenglykol-Basisöle (a) ein Massenverhältnis von Kohlenstoff zu Sauerstoff aufweisen, das im Bereich von mindestens 3:1, vorzugsweise 3:1 und 6:1 liegt.

6. Schmiermittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die, gemäß der Norm CEC L-40-93 gemessene Noack-Flüchtigkeit unter 15%, vorzugsweise unter 13% liegt.

7. Schmiermittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das oder die Basisöle (a) eine, gemäß der Norm ASTM D2502 gemessene Molarmasse aufweisen, die im Bereich von 300 und 1000, vorzugsweise 350 und 600 Gramm pro Mol liegt.

8. Schmiermittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die, gemäß der Norm ASTM D445 gemessene kinematische Viskosität der Polyalkylenglykol-Basisöle bei 100°C, im Bereich von 1 bis 12 cSt, vorzugsweise 3 bis 7, vorzugsweise 3,5 bis 6,5 cSt liegt.

9. Schmiermittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, die 20 bis 90%, vorzugsweise 25 bis 85% Polyalkylenglykol-Basisöl(e) (a) umfasst.

10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, ferner umfassend:

(c) mindestens ein Dithiocarbamat als Antiverschleißadditiv.

11. Verwendung einer Schmiermittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 als Motoröl, vorzugsweise als Motoröl für Benzin- oder Dieselmotoren von Kraftfahrzeugen.

12. Verwendung eines Pakets von Zusatzstoffen, umfassend:

- mindestens ein Detergens, ausgewählt aus den Salicylaten oder den Phenolaten, vorzugsweise den Salicylaten,
- mindestens ein Antiverschleißmittel vom Typ Dithiocarbamat,
- mindestens einen Aminantioxidant oder einen phenolischen Antioxidant,

als Paket von Zusatzstoffen für Motorschmiermittel, die Polyalkylenglykol-Basisöle umfassen, welche durch Polymerisation oder Copolymerisation von Alkylenoxiden erhalten werden, die 3 bis 8 Kohlenstoffatome umfassen, darunter mindestens ein Butylenoxid.

13. Verwendung nach Anspruch 12, wobei die Polyalkylenglykol-Basisöle die Polyalkylenglykol-Basisöle (a) der Ansprüche 1 bis 5 sind.

14. Verwendung mindestens eines Zusatzstoffes, ausgewählt aus den Salicylaten und den Phenolaten, um die, gemäß der Norm CEC L-40-93 gemessene Noack-Flüchtigkeit der Basisöle vom Typ Polyalkylenglykol zu verringern, die aus Alkylenoxiden erhalten wurden, welche 3 bis 8 Kohlenstoffatome umfassen, darunter mindestens ein Butylenoxid, vorzugsweise die Polyalkylenglykol-Basisöle (a) der Ansprüche 1 bis 5.

Claims

1. A lubricant composition comprising:

- (a) one or several polyalkylene glycol base oils, obtained by polymerization or copolymerization of alkylene oxides comprising 3 to 8 carbon atoms, including at least one butylene oxide,
- (b) at least one detergent selected from salicylates or phenates;

and wherein the polyalkylene glycol base oil(s) (a) are obtained by reacting at least one alcohol comprising from 8

to 20 carbon atoms and a mixture of butylene oxide and propylene oxide, said mixture having a mass ratio of butylene oxide over propylene oxide comprised between 3:1 and 1:3, the amount of phenate and/or salicylate detergents included in the lubricant composition being comprised between 0.2 and 2% by mass.

2. The lubricant composition according to claim 1, wherein the mass ratio of butylene oxide over propylene oxide is comprised between 3:1 and 1:1.
3. The composition according to one of claims 1 to 2, wherein the polyalkylene glycol base oil(s) (a) is such that the alcohol(s) with which they may be obtained includes from 8 to 12 carbon atoms.
4. The composition according to one of claims 1 to 3, wherein the polyalkylene glycol base oil(s) (a) are such that the alcohol(s) with which they may be obtained are selected from monoalcohols, preferably from 2-ethylhexanol and/or decanol, preferentially decanol.
5. The composition according to one of claims 1 to 4, wherein the polyalkylene glycol base oil(s) (a) have a molar ratio of carbon over oxygen of at least 3:1, preferentially comprised between 3:1 and 6:1.
6. The lubricant composition according to one of claims 1 to 5, wherein the Noack volatility, measured according to the CEC L 40-93 standard, is less than 15%, preferentially less than 13%.
7. The lubricant composition according to one of claims 1 to 6, wherein the base(s) (a) have a molar mass measured according to the ASTM D2502 standard comprised between 300 and 1,000, preferentially between 350 and 600 grams per mole.
8. The lubricant composition according to one of claims 1 to 7, wherein the kinematic viscosity of the polyalkylene glycol bases at 100 °C, measured according to the ASTM D445 standard, is comprised between 1 and 12 cSt, preferentially between 3 and 7, preferentially between 3.5 and 6.5 cSt.
9. The lubricant composition according to one of claims 1 to 8, comprising from 20 to 90%, preferentially from 25 to 85% of polyalkylene glycol base oil(s) (a).
10. The composition according to one of claims 1 to 9 further comprising: (c) at least one dithiocarbamate as an anti-wear additive.
11. The use of a lubricant composition according to one of claims 1 to 10 as motor oil, preferentially as oil for gasoline or diesel engines of automobile vehicles.
12. The use of an additive package comprising:
 - at least one detergent selected from salicylates or phenates, preferentially salicylates,
 - at least one anti-wear agent of the dithiocarbamate type,
 - at least one amine or phenol antioxidant,as an additive package for an engine lubricant comprising polyalkylene glycol bases obtained by polymerization or copolymerization of alkylene oxides comprising from 3 to 8 carbon atoms, including at least one butylene oxide.
13. The use according to claim 12 wherein the polyalkylene glycol bases are the polyalkylene glycol bases (a) of claims 1 to 5.
14. The use of at least one additive selected from salicylates and phenates for reducing the Noack volatility as measured according to the CEC L 40-93 standard, of base oils of a polyalkylene glycol type, obtained from alkylene oxides comprising from 3 to 8 carbon atoms, including at least one butylene oxide, preferably the polyalkylene glycol bases (a) of claims 1 to 5.

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

- WO 2009134716 A [0004] [0010] [0050]
- WO 2009134638 A [0004] [0011]
- FR 2817874 [0012]
- US 5885555 A [0013]
- EP 1990400 A [0014]
- JP 2007204451 A [0015]
- US 2620302 A [0016]
- WO 2011011656 A [0058]
- EP 1548089 A [0087]
- US 6348438 B [0087]
- WO 2004041767 A [0087]
- EP 0786448 A [0087] [0089] [0090]
- WO 2004009747 A [0087]
- EP 2055761 A [0089] [0090]
- EP 1730107 A [0094]
- WO 2005007786 A [0094]
- US 4997969 A [0094]