

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :

2 965 274

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

10 57834

⑤1 Int Cl⁸ : C 10 M 169/04 (2006.01), C 10 M 101/00, 125/02,
C 10 N 30/02, 30/06, 40/25

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 28.09.10.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 30.03.12 Bulletin 12/13.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : TOTAL RAFFINAGE MARKETING —
FR et NANOCYL SA — BE.

⑦2 Inventeur(s) : CHAUVEAU VANESSA, TURELLO
PATRICK, AMADOU JULIEN et ROCHEZ OLIVIER.

⑦3 Titulaire(s) : TOTAL RAFFINAGE MARKETING,
NANOCYL SA.

⑦4 Mandataire(s) : CABINET HIRSCH & PARTNERS.

⑤4 COMPOSITION LUBRIFIANTE.

⑤7 L'invention a pour objet une composition lubrifiante
comprenant: (a) au moins une huile de base minérale, syn-
thétique ou naturelle et optionnellement au moins un additif
et (b) des nanotubes de carbone, ladite composition ayant
un pourcentage massique en nanotubes de carbone(b) par
rapport à la quantité totale d'huiles de base (a) de la compo-
sition, compris entre 0,15 et 3,50%, le rapport entre ledit
pourcentage massique en nanotubes de carbone, et la den-
sité apparente de la poudre de nanotubes de carbone, me-
surée selon la norme ISO60-ASTM D1895 étant supérieur à
10².

Utilisation pour la lubrification de moteurs à combustion
interne.

FR 2 965 274 - A1



COMPOSITION LUBRIFIANTE

La présente invention est relative à des compositions lubrifiantes dont le comportement en viscosité est amélioré par l'ajout de nanotubes de carbone (NTC). En particulier, les nanotubes de carbones permettent de limiter la variation de viscosité de ces compositions lubrifiantes avec la température.

La viscosité des bases lubrifiantes varie généralement grandement avec la température. Pour les applications automobiles en particulier, il est souhaitable de réduire cette dépendance à la température. Ainsi à haute température, il se produit généralement une perte de viscosité très importante, et le lubrifiant n'assure plus un film d'huile suffisant pour être efficace.

Dans la formulation de lubrifiants, en particulier pour automobiles, l'emploi de polymères a permis de réduire cette dépendance à la température, en augmentant l'indice de viscosité (VI) des lubrifiants, défini selon la norme ASTM D2270 à partir des viscosités cinématiques à 40°C et 100 °C des lubrifiants. Plus l'indice de viscosité est élevé, plus la variation de viscosité avec la température est faible. L'emploi de ces polymères dits « améliorants d'indice de viscosité » (VII ou VI improver) permet en particulier de formuler des huiles multigrades.

En général, on ajoute des polymères à des bases très fluides. A froid, les chaînes polymères sont repliées sur elles mêmes et ne contribuent pas à la viscosité du lubrifiant. A chaud en revanche, ces chaînes se déploient et piègent un certain volume de base, et contribuent à augmenter la viscosité du lubrifiant.

Ces polymères sont par exemples des oléfines copolymères (OCP), des polyméthacrylates, des styrène butadiène hydrogénés (SBH)...bien connus dans la formulation de lubrifiants, notamment de lubrifiants automobiles, par exemple pour moteurs.

L'utilisation de NTC en remplacement total ou partiel de ces polymères constitue une alternative de formulation très innovante et présente un certain nombre d'avantages.

Les polymères présentent parfois à froid une contribution non négligeable à la viscosité du lubrifiant. On peut donc espérer de meilleures performances à froid, notamment des économies de carburant en phase froide, avec des lubrifiants utilisant les NTC comme améliorants de VI.

Par ailleurs, les NTC, en plus de leur influence sur le comportement rhéologique des lubrifiant, leur apportent également des propriétés antiusure et modificateurs de frottement très intéressantes.

Le principe de l'utilisation de nanoparticules pour améliorer le comportement en viscosité des huiles lubrifiantes est connu. Toutefois, il existe peu d'études portant spécifiquement sur les nanotubes, et les conditions particulières dans lesquelles ces nanotubes produisent un effet sur les variations de viscosité en fonction de la température des huiles lubrifiantes.

La demande US 2007/0293405 divulgue ainsi l'utilisation de nanoparticules pouvant être des NTC, à des concentrations comprises entre 0,001% et 20% comme modificateurs de viscosité de lubrifiants. Aucun exemple spécifique concernant des NTC n'est divulgué, ni aucune caractéristique particulière des poudres de NTC nécessaire à l'obtention d'un effet sur les variations de viscosité en fonction de la température.

La publication « Investigation of the Effect of Multiwalled Carbon Nanotubes on the Viscosity Index of Lube Oil Cuts, Chem Eng. Comm. 196 :997-1007, 2009 », divulgue l'utilisation de nanotubes de carbone, à des concentrations comprises entre 0,01% et 0,2% en poids, dans une huile lubrifiante. La cohérence entre les mesures expérimentales de viscosité et différents modèles de prédiction de la viscosité de dispersions de NTC dans une huile lubrifiante est étudiée, pour des concentrations massiques en NTC comprises entre 0,01% et 2%.

De façon surprenante, la demanderesse a constaté que la concentration à laquelle les nanotubes de carbone doivent être utilisés dans une huile lubrifiante, pour minimiser les variations de viscosité avec la température de ladite huile lubrifiante, est fonction de la densité apparente des poudres de nanotubes de carbone utilisées.

Contrairement à ce qui ressort de l'art antérieur, mais sans vouloir être liés par une quelconque théorie, il semble que l'organisation des nanotubes de carbone (NTC) sous forme d'agrégats, permettant la présence d'huile occluse dans lesdits agrégats, est à l'origine de l'effet stabilisateur de la viscosité.

La présente invention est relative à des compositions lubrifiantes où la concentration massique en nanotubes de carbone est fonction de leur densité apparente de poudre, mesurée selon la norme ISO60-ASTM D1895. La présente invention est également relative à un procédé de préparation desdites compositions lubrifiantes, et à leur utilisation comme huile moteur, préférentiellement pour les moteurs de véhicules automobiles.

Brève description de l'invention

La présente invention est relative à des compositions lubrifiantes comprenant :

- (a) au moins une huile de base minérale, synthétique ou naturelle et optionnellement au moins un additif
- (b) des nanotubes de carbone, ladite composition ayant un pourcentage massique en nanotubes de carbone (b) par rapport à la quantité totale d'huiles de base (a) de la composition, compris entre 0,15 et 3,50%, caractérisée en ce que le rapport entre ledit pourcentage massique en nanotubes de carbone, et la densité apparente de la poudre de nanotubes de carbone, mesurée selon la norme ISO60-ASTM D1895 est supérieur à 10^{-2} .

Selon un mode préféré, les composition lubrifiante selon l'invention sont caractérisées en ce que le rapport entre le pourcentage massique en nanotubes de carbone (b) et la densité

apparente de la poudre de nanotubes de carbone, mesurée selon la norme ISO60-ASTM D1895, est supérieur à $1,5 \cdot 10^{-2}$.

5 Plus préférentiellement, les Compositions lubrifiantes selon l'invention sont caractérisées en ce que le pourcentage massique en nanotubes de carbone(b) par rapport à la quantité totale d'huiles de base (a) de la composition, est compris entre 0,2 et 3%, préférentiellement entre 0,3 et 2%, préférentiellement entre 0,4 et 1,5%.

10 Selon un mode préféré, les compositions lubrifiantes selon l'invention sont caractérisées en ce que la densité apparente de la poudre de nanotubes de carbone, mesurée selon la norme ISO60-ASTM D1895 est comprise entre 25 et 200 g/l, préférentiellement entre 40 et 60 g/l.

15 Selon un mode particulièrement préféré, les compositions lubrifiantes selon l'invention sont caractérisées en ce qu'au moins une huile de base (a) est une huile synthétique, préférentiellement une polyalphaoléfine.

20 La présente invention est également relative à l'utilisation de compositions lubrifiantes telle que décrites ci-dessus pour la lubrification de moteurs à combustion interne, préférentiellement de moteurs pour véhicules automobiles.

La présente invention est également relative à un procédé de préparation de compositions lubrifiantes telles que décrites ci-dessus comprenant les étapes de :

- 25 (a) mesure de la densité apparente d'une poudre de nanotubes de carbones selon la norme ISO60-ASTM D1895,
- (b) dispersion de ladite poudre dans une ou plusieurs huiles de base d'origine minérale, synthétique ou naturelle, et optionnellement tout type d'additif adapté à l'utilisation de ladite composition lubrifiante, de manière à ce que :
- 30
- le pourcentage massique en nanotubes de carbone par rapport auxdites huiles de base est compris entre 0,2 et 3%, préférentiellement entre 0,3 et 2%, préférentiellement entre 0,4 et 1,5%,
 - le rapport entre ledit pourcentage massique en nanotubes de carbone et ladite densité apparente de la poudre de nanotubes de carbone est supérieur à 10^{-2} , préférentiellement supérieur à $1,5 \cdot 10^{-2}$.

35

Selon un mode de réalisation, l'étape (a) est précédée d'une étape de purification et/ou de broyage de la poudre de nanotubes de carbone.

40 Selon un autre mode de réalisation, le procédé selon l'invention ne comprend pas d'étape de purification de la poudre de nanotubes de carbone.

Selon un autre mode de réalisation, le procédé selon l'invention ne comprend pas d'étape de broyage de la poudre de nanotubes de carbone.

Selon un autre mode de réalisation, le procédé selon l'invention ne comprend pas d'étape de broyage ni de purification de la poudre de nanotubes de carbone.

5 **Description détaillée de l'invention :**

Nanotubes de carbone :

10 Les nanotubes de carbone (NTC) sont une forme allotropique du carbone appartenant à la famille des fullerènes. Les fullerènes sont similaires au graphite, composé de feuillets d'anneaux hexagonaux (feuillets de graphène) liés, mais ils contiennent des anneaux pentagonaux, et parfois heptagonaux, qui empêchent la structure d'être plate.

15 Les fullerènes peuvent prendre diverses formes, notamment sphériques ou tubulaires. Les nanotubes de carbone sont ainsi des tubes creux de très petites dimensions, ayant une ou plusieurs parois. Ils peuvent avoir une seule paroi (single wall ou SWNT) ou plusieurs parois (multiwall ou MWNT). Les nanotubes multi parois peuvent être composés de plusieurs cylindres concentriques, ou d'un seul feuillet de graphène enroulé sur lui-même à la façon d'un parchemin.

Suivant l'orientation de l'axe des tubes par rapport au réseau des hexagones de carbone, les nanotubes peuvent avoir 3 configurations différentes : chaise, zigzag ou chiral.

20 Le diamètre des NTC est généralement de l'ordre de quelques nanomètres et leur longueur de l'ordre de quelques micromètres.

25 Le diamètre des nanotubes de carbone peut par exemple varier environ entre 0,2 et 100 nm, ou entre 0,5 et 50 nm, alors que leur longueur est de l'ordre de quelques micromètres ou quelques dizaines de micromètres, par exemple entre 20 et 200 micromètres, ou entre 50 et 100 micromètres. Le rapport entre la longueur et le diamètre des nanotubes est appelé « aspect ratio », et peut varier par exemple entre 10 et 1 000 000, ou entre 200 et 10 000, ou entre 5000 et 1000.

Les NTC contiennent du carbone comme élément majoritaire, mais peuvent également contenir d'autres éléments tels que Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Zr, Sn, W.... Ces éléments peuvent par exemple provenir des catalyseurs utilisés pour leur synthèse).

30 Le pourcentage massique en carbone des NTC peut être compris entre 60 et 99%, ou entre 80 et 98%, ou entre 90 et 95%, ou entre 92 et 94%.

Les lubrifiants selon la présente invention ne sont pas limités à tel ou tel types de nanotubes de carbone.

35 Les nanotubes de carbone des lubrifiants selon la présente invention peuvent être produits par mise en contact d'une source de carbone gazeuse avec un catalyseur métallique contenant du Co, Ni, Fe, Al, à des températures de l'ordre de 650°C et au-delà, par exemple selon les procédés décrits dans la demande EP 1 736 440 et le brevet EP 1 797 950.

Ils peuvent avoir fait l'objet de post traitements de purification visant à éliminer notamment certains éléments provenant des catalyseurs utilisés dans leur synthèse, tels qu'Al, Fe, Co..., Dans ce cas, leur teneur en carbone est généralement supérieure à 95% en masse, ou encore à 98% ou encore à 99% en masse.

- 5 Ils peuvent également avoir été soumis à des opérations de broyages ultérieurs.

Densité apparente :

- 10 A l'échelle macroscopique, les nanotubes de carbone se présentent sous forme de poudre. On distingue la densité des nanotubes pris individuellement, qui se situe aux alentours de 1700g/l, de celle de la poudre, qui tient compte de l'arrangement des nanotubes sous forme d'agrégats, emprisonnant de l'ordre de 80% en volume d'air, et qui se situe généralement entre 30 et 200 g/l.

Cette densité apparente est mesurée sur la poudre, tassée dans des conditions bien définies, selon la norme ASTM D1895, et s'exprime en gramme par litres.

- 15 Les procédés de productions, mais aussi certains post traitements subis par les poudres de nanotubes de carbones, sont susceptibles d'influer sur les valeurs de densité apparente.

- 20 C'est le cas par exemple des procédés de broyage des poudres, qui ont pour effet de diminuer les tailles de nanotubes et/ou de compacter les agrégats, et donc de conduire à des arrangements plus compact et à des poudres de densité apparente plus élevée. Par ailleurs, pour une même méthode de broyage, plus le temps de broyage sera important, plus la densité apparente sera élevée.

- 25 Les procédés de purification des nanotubes, visant par exemple à éliminer des traces de catalyseur, conduisent également à modifier la densité apparente des poudres de nanotubes de carbone. En effet, ces procédés sont essentiellement des procédés par voie liquide nécessitant des étapes de filtration et de séchage des poudres de nanotubes, ce qui a pour effet d'écraser les nanotubes et d'augmenter le caractère compact de leurs arrangements. Ainsi, les procédés de purification ont pour effet d'augmenter la densité apparente des poudres de nanotubes de carbone.

- 30 Préférentiellement, la densité apparente des nanotubes de carbones des lubrifiants selon l'invention est généralement comprise entre 25 et 200 g/l. On préférera les poudres ayant une faible densité apparente, préférentiellement entre 30 ou 40g/l et 50 ou 60 g/l, car, dans ces poudres, la quantité de NTC nécessaire à l'obtention d'un effet sur les variations de viscosité du lubrifiant en fonction de la température, est alors moindre que pour des poudres de NTC de densité apparente plus élevée.

- 35 Le fait d'avoir à inclure une quantité importante de poudre de NTC est d'une part préjudiciable économiquement, et d'autre part techniquement, car cela peut conduire à la formation de gels, et donc à des problèmes d'homogénéité et finalement de performances du lubrifiant.

- Pour cette raison, on aura tendance à privilégier les poudres de NTC obtenus par des procédés conduisant d'emblée à une forte teneur massique en carbone (par exemple les procédés décrits dans la demande EP 1 736 440 et le brevet EP 1 797 950), ne nécessitant pas d'étape de purification, ou une purification légère. Pour cette raison également, on aura tendance à privilégier les poudres de nanotubes de carbone n'ayant pas subi de broyage, ou des broyages modérés.

Concentration massique en nanotubes de carbone dans les lubrifiants:

- Dans les lubrifiants selon l'invention, les nanotubes de carbones sont dispersés dans une ou plusieurs huiles de base, et le pourcentage massique en poudre de nanotubes de carbone par rapport au poids total d'huile de base du lubrifiant est compris entre 0,15 et 3,5%, préférentiellement entre 0,2 et 3%, préférentiellement entre 0,5 et 2%.

Lorsque ce pourcentage massique est trop faible, il peut devenir de plus en plus difficile de disperser les NTC dans la ou les huiles de base, ce qui affecte leurs performances tribologiques ou épaississantes dans le lubrifiant.

- Lorsque ce pourcentage massique est trop élevé, on peut assister à la formation de gels, également nuisibles à l'homogénéité des dispersions et également aux performances tribologiques ou épaississantes dans le lubrifiant.

Huiles de base (a) :

- Les compositions lubrifiantes selon la présente invention comprennent une ou plusieurs huiles de base, représentant généralement au moins 60 % en poids des compositions lubrifiantes, généralement au moins 65 % en poids, et pouvant aller jusqu'à 90 % et plus. La ou les huiles de base utilisées dans les compositions selon la présente invention 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
Groupe I Huiles minérales	< 90 %	> 0.03 %	80 ≤ VI < 120
G r o u p e II Huiles hydrocraquées	≥ 90 %	≤ 0.03 %	80 ≤ VI < 120
Groupe III Huiles hydrocraquées ou hydro-isomérisées	≥ 90 %	≤ 0.03 %	≥ 120
Groupe IV	PAO Polyalphaoléfinés		
Groupe V	Esters et autres bases non incluses dans bases groupes I à IV		

- Ces huiles peuvent être des huiles d'origine végétale, animale, ou minérales. Les huiles de base minérales des lubrifiants 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.

- 5 Les huiles de bases des compositions selon la présente invention peuvent également être des huiles synthétiques, tels certains esters d'acides carboxyliques et d'alcools, ou des polyalphaoléfines. Les polyalphaoléfines utilisées comme huiles de base, sont par exemple obtenues à partir de monomères ayant de 4 à 32 atomes de carbone (par exemple octène, décène), 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.
- 10 Des mélanges d'huiles synthétiques et minérales peuvent également être employés. Préférentiellement, les compositions lubrifiantes selon l'invention sont formulées avec des bases synthétiques, préférentiellement des polyalphaoléfine (PAO).

- 15 De préférence, les compositions 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, les compositions lubrifiantes selon l'invention sont des huiles moteur pour véhicules essence ou diesel.

Autres additifs :

- 20 Les compositions selon l'invention contiennent des nanotubes de carbone, ayant des propriétés tribologiques connues comme modificateur de friction et anti usure. Ils peuvent toutefois, dans les compositions lubrifiantes selon l'invention, être utilisés en combinaison avec d'autres composés modificateurs de frottement et antiusure connus de l'homme du métier, tels que décrits ci-dessous.

- 25 Les additifs antiusure, représentent généralement entre 1 et 2% en poids des compositions lubrifiantes. Ils protègent les surfaces en frottement par formation d'un film protecteur adsorbé sur ces surfaces. Le plus couramment utilisé est le di thiophosphate de Zinc ou DTPZn. On trouve également dans cette catégorie divers composés phosphorés, soufrés, azotés, chlorés et borés.

- 30 Les additifs modificateurs de friction limitent les frottements en régime de lubrification mixte ou limite. Ce sont par exemple des alcools gras, des acides gras, des esters, par exemple des esters gras, des composés organomolybdène...Ils sont généralement présents à des teneurs comprises entre 0,1 et 2% en masse dans les compositions lubrifiantes.

- 35 Les nanotubes de carbones des compositions lubrifiantes selon l'invention sont également utilisés dans des conditions leur permettant d'avoir un effet stabilisateur de la viscosité en fonction de la température. Ils peuvent toutefois, dans les compositions lubrifiantes selon l'invention, être utilisés en combinaison avec des polymères améliorants de VI et épaisseurs classiques.
- 40

Les polymères améliorant de VI sont des composés permettant de minimiser les variations de l'écart de viscosité avec la température, c'est-à-dire permettant de maintenir un film d'huile suffisant pour protéger les pièces en frottement à haute température, et empêchant une trop forte augmentation de la viscosité à froid. Les améliorants d'indice de viscosité connus sont typiquement des polyalkylméthacrylates (PMA), polyacrylates, des polyoléfines, des copolymères d'oléfines (diènes) avec des aromatiques vinyliques (styrène). Ils représentent typiquement 1 à 15 % en poids des compositions lubrifiantes.

Les épaississants ont pour rôle d'augmenter la viscosité de la composition, à chaud comme à froid, Ces additifs sont le plus souvent des polymères de faible poids moléculaire, de l'ordre de 2000 à 50 000 dalton (Mn). Ils représentent typiquement 1 à 15 % en poids des compositions lubrifiantes.

Ils sont par exemple choisis parmi les PIB (de l'ordre de 2000 dalton), poly-Acrylate ou Poly Métaacrylates (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...

Les compositions lubrifiantes selon l'invention peuvent également contenir tous types d'additifs adaptés à leur utilisation.

Une utilisation préférée des compositions lubrifiantes selon l'invention est leur utilisation sous forme de lubrifiant pour moteur à combustion interne, préférentiellement de moteurs pour véhicules automobiles.

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 pour un lubrifiant Diesel ACEA (constructeurs automobiles européens) ou JASO (Japan Automobile Standards Organisation). Ce sont par exemple et non limitativement :

Des dispersants, représentant généralement entre 5 et 8 % en poids des compositions lubrifiantes. Les dispersants comme par exemples succinimides, PIB (polyisobutène) succinimides, Bases de Mannich 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.

Des antioxydants représentant généralement entre 0,5 et 2% en poids des compositions lubrifiantes.

Les antioxydants 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, acetylacetonates de cuivre. Les sels de Cuivre I et II, d'acide ou d'anhydride succiniques sont utilisés.

Des détergents représentant généralement entre 2 et 4 % en poids des compositions

5 lubrifiantes

Les détergents sont typiquement des sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux d'acides carboxyliques, de sulfonates, salicylates, naphthénates, ainsi que les sels de phénates.

- 10 Ils ont typiquement un BN selon ASTM D2896 supérieur à 40, ou à 80 mg KOH/gramme de détergent, et sont le plus souvent surbasés, avec des valeurs de BN typiquement de l'ordre de 150 et plus, voire 250 ou 400 ou plus (exprimé en mg de KOH par gramme de détergent).

Et également des antimousse, des abaisseurs de point d'écoulement, des inhibiteurs de corrosion...

Exemples :

- 15 Plusieurs dispersions de NTC dans une huile de base synthétique de type polyalphaoléfine (PAO), ont été réalisées, et leur variations de viscosité dynamique en fonction de la température a été mesurée, et comparée à deux références

Ref 1 : la même PAO seule,

- 20 Ref 2 : une formule de lubrifiant moteur complète de grade 5W30, comprenant la même PAO à titre d'huile de base, mais aucun NTC. Cette formule est réalisée avec un paquet d'additifs pour huiles moteur (mixte diesel ou essence), de niveau de performance ACEA C2, comprenant des antioxydants, des détergents, des dispersants, un polymère améliorant d'indice de viscosité, un abaisseur de point d'écoulement. Elle a une viscosité cinématique à 100°C, KV 100, de 10,63 cSt.

- 25 L'huile de base utilisée est une PAO de viscosité cinématique à 100°C, KV100 = 5,95 cSt.

Dans tous les cas, les NTC étaient des MWNTs comprenant environ 90% de carbone en masse, mesuré par Analyse Thermo Gravimétrique, et contenant des traces de Fe, Co, Al₂O₃, et n'ayant pas subi d'opération de purification.

- 30 Les NTC ont été employés à diverses concentrations, entre 0,1 et 2% (% massique par rapport au poids total d'huile de base).

Avant leur dispersion dans l'huile certains échantillons ont subi une étape de broyage pendant une durée variable.

- 35 Le broyage est réalisé dans un broyeur de marque Faure. Les unités de broyage sont constituées par des jarres en acier inox de 1.4 l avec couvercle étanche que l'on fait reposer sur deux rouleaux caoutchoutés. L'un de ces rouleaux est entraîné par un moteur électrique et fait tourner la jarre. L'autre rouleau tourne librement. Les rouleaux sont montés sur roulements étanches avec écartement réglable pour l'utilisation de jarres de 1 à 15 litres.

1/3 du volume des jarres est remplie par des billes inox de 12 mm de diamètre. Le reste du volume est comblé par des nanotubes (environ 60 g).

Puis la jarre est mise sur le banc à rouleaux à une vitesse et pour une durée déterminée (0 heure, 8 heures, 16 heures, 72 heures). Le tout est réalisé en système fermé sous air.

5

La densité apparente de la poudre de NTC non broyée, et après les différents temps de broyage, a été mesurée selon la norme ISO60-ASTM D1895, en gramme/litre, sur les poudres de NTC avant leur dispersion dans la PAO.

10 Les dispersions des NTC se fait en utilisant un mélangeur de type 3 Roll-Mill de marque EXAKT modèle 80E/81 et/ou E120 .

15 Les nanotubes sont d'abord pesés de façon à obtenir le pourcentage massique désiré dans l'huile de départ puis sont ajoutés à l'huile et mélangés rapidement afin de réaliser l'incorporation/le mouillage. Ensuite le mélange est passé sur le 3 Roll-Mill avec des gaps de 15 et 5 μm et une vitesse de 300 rpm pour le E80 et (460 rpm pour le E120). Cinq passages sont réalisés en tout pour obtenir les dispersions.

Les dispersions ici testées ne contiennent pas de dispersant/stabilisant. Si on ajoute un tel dispersant/stabilisant, il doit être idéalement d'abord incorporé à l'huile puis on rajoute par la suite les NTCs.

20 L'évolution de la viscosité dynamique des références et des dispersions de NTC ainsi obtenues ont été mesurées avec un viscosimètre Anton Paar MCR 301 en configuration cylindre coaxiale, de 27mm de diamètre. Les mesures de viscosité dynamique (Pa/s) ont été réalisées sous un cisaillement de 1000 s^{-1} dans une gamme de température de 30°C à 150°C, la rampe étant de 2°C/min.

25 La table 1 regroupe les caractéristiques des dispersions en terme de :

- Concentration massique de NTC
- Densité apparente des poudres utilisées selon ISO -ASTM D1895 (et temps de broyage, dans les conditions décrites ci-dessus, ayant permis d'obtenir ladite densité apparente)

30 La table 1 donne également les valeurs de viscosité dynamique à 40°C, 100°C et le rapport de ces viscosités entre elles, pour les dispersions et pour les deux références.

En comparant les deux références Ref 1 et Ref 2 , on constate que la présence d'additifs (autres qu'épaississants et VII), n'a pas d'influence sur l'évolution de la viscosité

35 Les dispersions D1, D2, D3, D6, D10 sont selon l'invention, et présentent une variation relative de viscosité entre 40 et 100 °C inférieure aux références.

On constate que plus la densité apparente est élevée, plus la quantité de NTC à incorporer dans l'huile pour obtenir une atténuation de la variation relative de viscosité entre 40 et 100°C est importante.

	Réf. 1	Réf. 2		D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10	D11
	PAO seule	Formule moteur	d g/l	45	45	45	45	60	60	120	120	120	120	135
			broyage h	0	0	0	0	8	8	16	16	16	16	72
% mass NTC	0	0	% mass NTC	2	1	0,5	0,01	0,1	1	0,1	0,5	1	2	1
η 40°C	0,0333	0,0333		0,835	0,319	0,15	0,038	0,0453	0,227	0,0459	0,0582	0,0751	0,185	0,0429
η 100°C	0,0094	0,00938		0,329	0,143	0,0646	0,00787	0,0112	0,0689	0,0104	0,013	0,0181	0,057	0,00979
η 40°C/ η 100°C	3,55	3,55		2,54	2,23	2,32	4,83	4,04	3,29	4,41	4,48	4,15	3,25	4,38
%mass NTC/d	0	0		4,44E-02	2,22E-02	1,11E-02	2,22E-04	1,67E-03	1,67E-02	8,33E-04	4,17E-03	8,33E-03	1,67E-02	7,41E-03

Table 1

Revendications

1. Composition lubrifiante comprenant :
 - (a) au moins une huile de base minérale, synthétique ou naturelle et optionnellement au moins un additif
 - 5 (b) des nanotubes de carbone, ladite composition ayant un pourcentage massique en nanotubes de carbone(b) par rapport à la quantité totale d'huiles de base (a) de la composition, compris entre 0,15 et 3,50%, le rapport entre ledit pourcentage massique en nanotubes de carbone, et la densité apparente de la poudre de nanotubes de carbone, mesurée selon la norme ISO60-ASTM D1895 étant supérieur à 10^{-2} .
- 15 2. Composition lubrifiante selon la revendication 1 dans laquelle le rapport entre le pourcentage massique en nanotubes de carbone (b), et la densité apparente de la poudre de nanotubes de carbone, mesurée selon la norme ISO60-ASTM D1895, est supérieur à $1,5 \cdot 10^{-2}$.
- 20 3. Composition lubrifiante selon l'une des revendications 1 à 2 dans laquelle le pourcentage massique en nanotubes de carbone(b) par rapport à la quantité totale d'huiles de base (a) de la composition, est compris entre 0,2 et 3%, préférentiellement entre 0,3 et 2%, préférentiellement entre 0,4 et 1,5%.
- 25 4. Composition lubrifiante selon l'une des revendications 1 à 3 dans laquelle la densité apparente de la poudre de nanotubes de carbone, mesurée selon la norme ISO60-ASTM D1895 est comprise entre 25 et 200 g/l, préférentiellement entre 40 et 60 g/l.
- 30 5. Composition lubrifiante selon l'une des revendications 1 à 4 dans laquelle ladite au moins une huile de base (a) est une huile synthétique, préférentiellement une polyalphaoléfine.
- 35 6. Utilisation d'une composition lubrifiante selon l'une des revendications 1 à 5 pour la lubrification de moteurs à combustion interne, préférentiellement de moteurs pour véhicules automobiles.
- 40 7. Procédé de préparation d'une composition lubrifiante selon l'une des revendications 1 à 6 comprenant les étapes de :
 - (a) mesure de la densité apparente d'une poudre de nanotubes de carbones selon la norme ISO60-ASTM D1895,
 - (b) dispersion de ladite poudre dans une ou plusieurs huiles de base d'origine minérale, synthétique ou naturelle, et optionnellement tout type d'additif adapté à l'utilisation de ladite composition lubrifiante, de manière à ce que :

- le pourcentage massique en nanotubes de carbone par rapport auxdites huiles de base est compris entre 0,2 et 3%, préférentiellement entre 0,3 et 2%, préférentiellement entre 0,4 et 1,5%,
 - le rapport entre ledit pourcentage massique en nanotubes de carbone et ladite densité apparente de la poudre de nanotubes de carbone est supérieur à 10^{-2} , préférentiellement supérieur à $1,5 \cdot 10^{-2}$.
- 5
8. Procédé selon la revendication 7 où l'étape (a) est précédée d'une étape de purification et/ou de broyage de la poudre de nanotubes de carbone.
- 10
9. Procédé selon la revendication 7 ne comprenant pas d'étape de purification de la poudre de nanotubes de carbone.
10. Procédé selon la revendication 7 ne comprenant pas d'étape de broyage de la poudre de nanotubes de carbone.
- 15
11. Procédé selon la revendication 7 ne comprenant pas d'étape de broyage ni de purification de la poudre de nanotubes de carbone.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 744202
FR 1057834

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A,D	US 2007/293405 A1 (ZHANG ZHIQIANG [US] ET AL) 20 décembre 2007 (2007-12-20) * alinéas [0013], [0017], [0020], [0058], [0068] - [0072]; revendication 9 *	1-11	C10M169/04 C10M101/00 C10M125/02 C10N30/02 C10N30/06 C10N40/25
X	WO 2009/030868 A2 (ARKEMA FRANCE [FR]; TOTAL SA [FR]; PASSADE-BOUPAT NICOLAS [FR]; REY CA) 12 mars 2009 (2009-03-12) * page 9, ligne 14 - page 10, ligne 8; revendications 1,2,5,6,11 *	1-4,7-11	
A	WO 03/050332 A1 (ASHLAND INC [US]; LOCKWOOD FRANCES E [US]; ZHANG ZHIQIANG [US]) 19 juin 2003 (2003-06-19) * exemples 1-3 *	1-6	
X	US 4 689 161 A (BLUMENTHAL JACK L [US] ET AL) 25 août 1987 (1987-08-25) * revendication 1; exemple 8 *	1,2,4,7,9-11	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)	
		C10M	
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		23 février 2011	Bertrand, Samuel
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1057834 FA 744202**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 23-02-2011

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2007293405	A1	20-12-2007	AUCUN	

WO 2009030868	A2	12-03-2009	AR 068221 A1	11-11-2009
			CA 2698226 A1	12-03-2009
			CN 101848977 A	29-09-2010
			EA 201070346 A1	30-08-2010
			EP 2185665 A2	19-05-2010
			FR 2920782 A1	13-03-2009
			JP 2010538141 T	09-12-2010
			KR 20100065359 A	16-06-2010
			US 2010300759 A1	02-12-2010

WO 03050332	A1	19-06-2003	AU 2002357065 A1	23-06-2003
			BR 0215135 A	04-01-2005
			CA 2470113 A1	19-06-2003
			CN 1617958 A	18-05-2005
			EP 1495171 A1	12-01-2005
			MX PA04005761 A	01-11-2004
			NZ 533941 A	29-09-2006

US 4689161	A	25-08-1987	AU 593248 B2	08-02-1990
			AU 5729186 A	27-11-1986
			BR 8602338 A	21-01-1987
			CA 1302029 C	02-06-1992
			DE 3685256 D1	17-06-1992
			EP 0202940 A2	26-11-1986
			JP 1633974 C	20-01-1992
			JP 2057837 B	06-12-1990
			JP 62030178 A	09-02-1987
			ZA 8603570 A	26-08-1987
