

Description

Titre de l'invention : Utilisation d'un antioxydant pour réduire et/ou prévenir la toxicité d'une composition lubrifiante

5 DOMAINE TECHNIQUE

[0001] La présente invention concerne le domaine des additifs anti-oxydants utilisés dans des compositions lubrifiantes. La présente invention concerne en particulier l'utilisation d'antioxydants polymériques spécifiques dans une composition lubrifiante afin de réduire et/ou prévenir sa toxicité.

10

ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE

[0002] De façon connue, les compositions lubrifiantes sont essentiellement utilisées pour réduire les frottements entre deux éléments en mouvement (machinerie industrielle, véhicules à moteurs, etc.). L'introduction d'une composition lubrifiante entre deux pièces permet donc de
15 réduire la friction et donc les effets négatifs qui en découlent, comme l'usure, la fatigue ; la corrosion des pièces, la casse, etc. A cet effet, une composition lubrifiante est un mélange équilibré d'un certains nombres de composants se composant généralement d'une huile de base (huile minérale ou synthétique) et d'additifs de base, tels que des additifs anti-usure, des additifs anti-oxydants, etc.

20 [0003] Elles sont ainsi utilisées dans de nombreux domaines, tels que dans l'industrie automobile (afin de lubrifier par exemple des moteurs thermiques ou encore des boîtes de transmission), dans l'éolien (pour les engrenages), dans la production d'énergie (turbines à gaz ou toutes autres turbines dédiées à la production d'énergie). Également, dans le secteur maritime, agricole ou encore dans celui des travaux publics, une quantité importante de compositions
25 lubrifiantes sont utilisées en tant qu'huile moteur, huile d'étambot, fluides hydrauliques.

[0004] Cependant, une partie des compositions lubrifiantes utilisées dans les domaines mentionnés ci-dessus, comme les parcs éoliens, le milieu marin, etc., est susceptible d'être dispersée dans l'environnement et est source de pollutions des mers/océans, ses sols, des eaux de ruissellement ou encore des nappes phréatiques.

30 [0005] Ainsi, une composition lubrifiante doit, d'une part, répondre à des performances techniques particulières permettant de réduire les frottements entre deux éléments en mouvement, et, d'autre part, tenir compte de nouvelles exigences relatives à la protection de l'Homme et de son environnement.

[0006] En particulier, les additifs anti-oxydants sont également utilisés dans un grand nombre
35 d'applications et d'objets courants de la vie quotidienne, et, malgré leur teneur relativement modeste dans les compositions lubrifiantes dans lesquelles ils sont incorporés, leur apport est capital au regard de la durée de vie et de la conservation des propriétés physico-chimiques de ces derniers.

[0007] A ce jour, deux grandes catégories d'antioxydants sont utilisées : les amines
40 aromatiques, telles que les monomères de diphénylaminés (DPA) et les composés phénoliques.

Malheureusement, les études récentes montrent que le profil toxicologique des anti-oxydants standards, comme ceux à base d'amines aromatiques, évoluent négativement, et ce, de façon drastique et inquiétante au regard des dangers établis reliés à l'Homme et à son environnement (caractère cancérogène, mutagène, ou toxique pour la reproduction, dit caractère « CMR », 5 toxicité aquatique/écotoxique, bioaccumulation, substance qualifiée de Persistante, Bioaccumulable et Toxique, dit « PBT »). Cette tendance s'accélère sous l'effet des agences de réglementation internationales poussant à caractériser de plus en plus précisément et intensément les matières chimiques produites à très large volume. A titre d'exemple, l'Agence Européenne des produits chimiques (ECHA) fait état des dangers patents des principaux 10 antioxydants appartenant notamment à la famille des monomères de diphenylamines (DPA) utilisés massivement dans l'industrie chimique des fluides et des lubrifiants.

[0008] En particulier, les anti-oxydants standards ainsi que leur(s) toxicité(s) avérée(s) sont répertoriés dans le tableau 1 ci-dessous :

[Tableau 1]

Composé	Dénomi- nation	N°CAS	Toxicité (Informations ECHA - 2021)
Mélange de monomères de N,N-diphénylamine	Irganox® L57	CAS 68411-46-1	Est nocif pour la vie aquatique avec des effets à long terme (écotoxique) https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.063.733 Etude en cours sur le reprotoxicité (OECD 443)
Bis(nonylphényl)amine	Irganox® L67	CAS 36878-20-3	Est nocif pour la vie aquatique avec des effets à long terme (écotoxique) https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.048.393 Evaluation en 2021 pour suspicion de Mutagénicité et PBT
N-phényl-1-naphthylamine	PAN-1	CAS 90-30-2	Est très toxique pour la vie aquatique avec des effets à long terme (écotoxique), est nocif s'il est avalé (toxicité aiguë), peut causer des dommages aux organes par exposition prolongée ou répétée et peut en outre provoquer une réaction allergique cutanée https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.001.803

Composé	Dénomination	N°CAS	Toxicité (Informations ECHA - 2021)
4,4'-méthylène-bis-(2,6-di-tert-butylphénol)	Ethanox® 4702 ou MEDBP	CAS 118-82-1	En cours d'évaluation en tant que perturbateur endocrinien et comme substance persistante, bioaccumulable et toxique (substance PBT) https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.003.891

[0009] Le potentiel de toxicité de certains oxydants a notamment été confirmé par de récentes recherches scientifiques, telles que celles de Tian et al. *Science*, **2021**, 371 (6525), 185-189 ou encore celle de W. Huang et al. *Environ.Sci.Technol.Lett.* **2021**, 8, 381-385, qui montrent que les principaux anti-oxydants utilisés à ce jour sont toxiques pour l'homme et/ou l'environnement.

5 **[0010]** La publication de Tian et al. porte sur l'effet des anti-oxydants sur le saumon coho du Pacifique (*Oncorhynchus kisutch*) (Nord-ouest des USA). Les auteurs ont constaté que chez ce saumon, l'exposition aux eaux pluviales entraîne une mortalité aiguë lorsque le saumon adulte migre vers les ruisseaux urbains pour se reproduire sous l'effet de produits d'oxydation des anti-oxydants présents dans les particules d'usure de pneus.

10 **[0011]** Il est connu de l'état de la technique que les oligomères et/ou polymères comprenant des unités de répétition de monomères de diphenylamines présentent de bonnes propriétés antioxydantes pour les huiles lubrifiantes contenant des lubrifiants synthétiques à base d'esters (US 5 489 711, US 2019/127526, US 6 426 324, EP 2 217 687 et US 3 509 214).

15 **[0012]** Or, le document WO 2019/126751, publié en 2016, enseigne que les dérivés de diphenylamine, incluant ainsi les oligomères présentant les motifs de répétition diphenylamine, sont toxiques (voir début page 3).

[0013] Il existe ainsi un besoin très urgent dans l'état de la technique de développer des additifs anti-oxydants alternatifs aux anti-oxydants standards tels que mentionnés ci-dessus afin de fabriquer des compositions lubrifiantes qui soient notamment plus respectueuses de l'Homme et de son environnement, spécialement dans le contexte actuel dans lequel les substances actuelles évoluent vers des classifications CMR selon la réglementation Européenne (REACH) Les exemples récents concernent les antioxydants bien connus des formulateurs de lubrifiants tels que Irganox L57 et l'Ethanox 4702 (ou encore appelé 4,4'-Méthylène-bis-(2,6-di-tert-butylphénol) (**MEDBP**) (cf. tableau 4, entrée 3) tous deux CMR. D'autres évaluations sont en cours sous l'égide de l'ECHA et de l'ANSES, comme celle de l'Irganox L67, qui à terme risque d'évoluer et de connaître la même évolution et la même classification que son homologue Irganox L57. L'homme du métier se voit donc dépourvu de solutions de formulation satisfaisantes et sécurisantes, c'est à dire non toxiques, pour des applications pouvant être grand public (cas par exemple des huiles moteurs de voitures) et sensibles pour l'environnement (lubrification perdue, fuites dans l'environnement, eux, et océans... entretien manuel de machines et matériels, émanation de vapeurs ou d'aérosols sous l'effet de la chaleur produite au sein du système...).

20

25

30

[0014] Il existe donc un besoin urgent et crucial dans l'état de la technique de développer des additifs anti-oxydants alternatifs pour compositions lubrifiantes présentant à la fois un effet anti-oxydant satisfaisant, tout en permettant d'augmenter le niveau de sécurité (baisse de la dangerosité pour l'Homme) et de réduire l'impact environnemental de la composition lubrifiante dans laquelle l'anti-oxydant est incorporé et ce, dans les domaines d'application visés (automobile, industrie, éolien, navire, production d'énergie, milieux agricole et forestier, outils moteurs 2T, etc.),

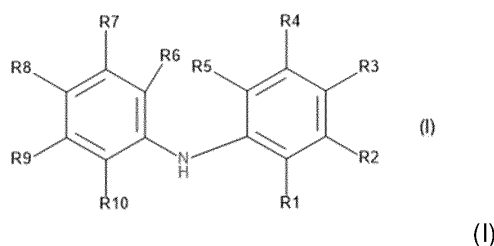
EXPOSE DE L'INVENTION

- 10 [0015] Dans ce cadre, la Demanderesse s'est attachée à développer des composés présentant à la fois des propriétés antioxydantes, tout en permettant de prévenir et/ou de réduire la toxicité d'une composition de lubrifiantes dans laquelle ils sont incorporés, au regard de celle des anti-oxydants standards, tels que ceux mentionnés ci-dessus appartenant notamment à la famille des monomères de diphénylamine (DPA) ou phénoliques.
- 15 [0016] Comme cela sera illustré dans la partie expérimentale ci-dessous, elle a notamment démontré, de façon surprenante et inattendue, qu'une fois oligomérisés et/ou polymérisés, la toxicité des monomères de diphénylamine, se réduit drastiquement. Ils permettent ainsi de former des oligomères et/ou polymères comprenant au moins un motif de répétition diphénylamine présentant à la fois des propriétés antioxydantes, adaptées aux divers domaines
- 20 d'utilisation de composition lubrifiantes (moteur de véhicule, engrenages des éoliennes, etc.), tout en étant faiblement voire pas du tout toxique pour l'Homme et/ou l'environnement. La présente invention va ainsi à l'encontre de l'enseignement du document WO 2019/126751 mentionné ci-dessus qui enseigne, que les dérivés de diphénylamine incluant ainsi les oligomères présentant les motifs de répétition diphénylamine sont toxiques.
- 25 [0017] Or, les essais expérimentaux ci-dessous montrent que les anti-oxydants selon l'invention, qui ont été sélectionnés par la Demanderesse, ne sont pas arbitraires et présentent un effet technique différent (à savoir ils permettent de réduire/prévenir/empêcher la toxicité d'une composition lubrifiante) par rapport à d'autres composés anti-oxydant, notamment par rapport à des monomères de diphénylamine (DPA).
- 30 [0018] Tel que mentionné ci-dessus, les propriétés antioxydantes de certains des composés selon l'invention ont par exemple été démontrées dans l'art antérieur, notamment dans les documents FR 2 924 122, EP 0 734 432 et WO 2009/071857. Bien que l'utilisation des composés selon l'invention ait déjà été envisagée dans l'art antérieur en tant qu'additif anti-oxydants, à la connaissance de la Demanderesse aucune étude n'a permis de démontrer leur non-toxicité et
- 35 par conséquent leur intérêt pour prévenir et/ou réduire, voire empêcher la toxicité d'une composition lubrifiante. La Demanderesse a en effet démontré l'absence ou la faible toxicité des composés anti-oxydants selon l'invention que ce soit en termes de neurotoxicité, de reprotoxicité, de mutagénicité ou encore du caractère carcinogène, ce qui renforce leur intérêt comme alternative au DPA ou monomères phénoliques en tant qu'agent anti-antioxydant dans les
- 40 compositions lubrifiantes.

[0019] En outre, la Demanderesse considère que tester la toxicité des anti-oxydants n'est pas une mesure évidente de l'Homme du métier. C'est pour cela qu'elle a mis au point une méthodologie efficace et approfondie selon quatre modèles (C : carcinogène, M : mutagène, R : reprotoxique et N : neurotoxique) couplée à une mesure biologique in vivo afin de tester de manière incontestable la toxicité d'un composé de manière globale. Cette méthodologie a notamment permis de mettre en lumière la toxicité fortement réduite des oligomères/polymères de diphénylamine selon l'invention par rapport à d'autres composés anti-oxydants usuels. Cette invention constitue une solution unique à ce jour permettant aux formulateurs de lubrifiants de proposer des produits performants voire très performants et pérennes, c'est à dire sans risque de voir leurs classifications évoluer vers des catégories CMR ou autrement toxiques et/ou neurotoxiques.

RESUME DE L'INVENTION

[0020] Ainsi, la présente invention concerne l'utilisation d'au moins un antioxydant dans une composition lubrifiante, ledit au moins antioxydant comprenant au moins un oligomère et/ou polymère comprenant au moins un motif de répétition diphénylamine de formule générale (I) :



dans laquelle chacun parmi **R1** à **R10** est choisi indépendamment parmi un atome d'hydrogène, un groupe alkyle qui est un groupe hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 24 atomes de carbone et un groupe aralkyle qui est un groupe alkyle tel que décrit ci-dessus dont au moins un des atomes de carbone est substitué par un groupe aryle monocyclique ou polycyclique aromatique hydrocarboné comprenant 5 à 14 atomes de carbone, pour réduire et/ou prévenir la toxicité de ladite composition lubrifiante.

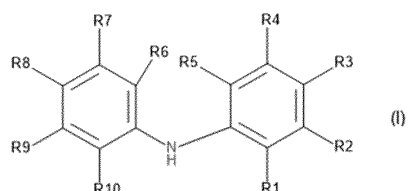
[0021] Bien entendu, les différentes caractéristiques, variantes et formes de réalisation de l'invention peuvent être associées les unes avec les autres selon diverses combinaisons dans la mesure où elles ne sont pas incompatibles ou exclusives les unes des autres.

[0022] Dans la présente invention, sauf précision contraire, le terme « comprendre » et ses dérivés doivent être compris comme non limitatifs et n'excluant pas la présence d'autres composants ou étapes. Dans certains modes de réalisation particulier, le terme « comprendre » peut-être compris comme « être constitué essentiellement de » ou « être constitué de ».

[0023] Sauf précision contraire, les intervalles mentionnés dans la présente invention s'entendent bornes incluses.

DESCRIPTION DETAILLEE

[0024] La présente invention porte ainsi sur l'utilisation d'au moins un antioxydant dans une composition lubrifiante, ledit au moins antioxydant comprenant au moins un oligomère et/ou polymère comprenant au moins un motif de répétition diphénylamine de formule générale (I) :



(I)

(I)

dans laquelle chacun parmi **R1** à **R10** est choisi indépendamment parmi :

un atome d'hydrogène,

un groupe alkyle qui est un groupe hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 24 atomes de carbone et

10 un groupe aralkyle qui est un groupe alkyle tel que décrit ci-dessus dont au moins un des atomes de carbone est substitué par un groupe aryle monocyclique ou polycyclique aromatique hydrocarboné comprenant 5 à 14 atomes de carbone,

pour réduire et/ou prévenir la toxicité de ladite composition lubrifiante.

[0025] Par anti-oxydant, on entend des additifs chimiques de spécialité qui servent à 15 interrompre le processus de dégradation lié à l'oxydation dans des compositions dans lesquelles ils sont intégrés, dans le cas présent des compositions lubrifiantes.

[0026] Selon l'invention, par « toxicité » d'une substance et/ou d'une composition, on entend que ladite substance et/ou ladite composition présente au moins une, de préférence au moins deux, en particulier au moins trois, typiquement au moins quatre, tel qu'au moins quatre, cinq, 20 six, voire toutes les toxicités suivantes :

- la reprotoxicité qui correspond à l'altération de la fertilité ou altération du mammifère/être vivant à naître,

- la mutagénicité qui est la propension d'une substance à provoquer des mutations génétiques,

25 - la toxicité aiguë qui est la toxicité induite, dans un court laps de temps (ex 24 h), par l'administration ou mise en contact (application topique) d'une dose unique (éventuellement massive) ou de plusieurs doses acquises dans ce laps de temps d'un produit ou mélange toxique (naturel ou chimique),

- l'écotoxicité qui est l'ensemble des déséquilibres ou des nuisances provoqués par une 30 activité industrielle ou la mise en place d'un corps, d'un produit étranger dans un environnement naturel liée généralement à l'activité humaine;

- la neurotoxicité qui est la capacité que possède une substance ou un composé à induire des effets néfastes dans le système nerveux d'un mammifère/être vivant, tel que l'être humain ou les planaires,

- le caractère carcinogène qui est la propension d'une substance à causer/provoquer l'apparition d'un cancer ou participer à son aggravation, son apparition,

- la toxicité sur la synthèse, la dégradation, le transport et le mode d'action des hormones, comme c'est le cas des perturbateurs endocriniens (toxicité indirecte via les modifications physiologiques qu'ils engendrent).

[0027] Un composé ayant un caractère CMR (caractère cancérogène, mutagène, ou toxique pour la reproduction) présente ainsi diverses toxicités.

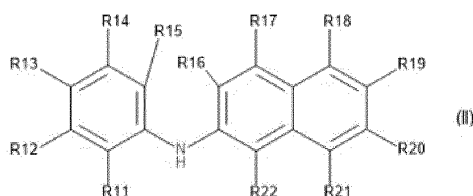
[0028] Selon une caractéristique de l'invention, la toxicité comprend ainsi une ou plusieurs des toxicités suivantes : la neurotoxicité, la reprotoxicité, la mutagénicité, la toxicité aiguë, le caractère carcinogène, la toxicité sur la synthèse, la dégradation, le transport et le mode d'action des hormones et l'écotoxicité.

[0029] « Par réduire » la toxicité d'une composition lubrifiante, on entend que ledit au moins antioxydant selon l'invention (à savoir comprenant au moins un oligomère et/ou polymère comprenant au moins un motif de répétition diphénylamine de formule générale (I)) est apte et/ou configuré pour diminuer la toxicité d'une composition lubrifiante dans laquelle il est inclus, à savoir de par sa présence, notamment par rapport à d'autres éventuels composés anti-oxydants standards généralement toxiques, ledit au moins oxydant selon l'invention comprenant au moins un oligomère et/ou polymère comprenant au moins un motif de répétition diphénylamine de formule générale (I) permet d'abaisser/diminuer la toxicité d'une composition lubrifiante.

[0030] « Par prévenir » la toxicité d'une composition lubrifiante, on entend que ledit au moins oxydant selon l'invention comprenant au moins un oligomère et/ou polymère comprenant au moins un motif de répétition diphénylamine de formule générale (I) permet d'empêcher la composition lubrifiante d'être considérée comme toxique et/ou d'empêcher l'apparition de symptômes toxiques chez un mammifère ou tout autre vivant, tel qu'un être humain ou un animal qui serait en contact avec ladite composition lubrifiante. A titre d'exemple, des symptômes neurotoxiques peuvent par exemple atteindre le système nerveux central (SNC) et présenter les effets suivants : des maux de tête, une perte d'appétit, une somnolence, des troubles de l'humeur et de la personnalité, des atteintes cognitives (troubles d'apprentissage et de concentration), ou atteindre le système nerveux périphérique (SNP) et présenter les effets suivants : atteintes motrices telles que faiblesse, tremblements, incoordination, convulsions, etc. ou atteintes sensorielles, telles que diminution de l'audition, vision des couleurs, acouphènes, pertes d'équilibre, etc. ; ces effets pouvant être réversibles ou non en fonction du degré d'exposition aiguë ou chronique du mammifère. A titre d'exemple, des symptômes de toxicité aiguë peuvent être des irritations de la peau, une réaction allergique cutanée, des vomissements, etc.

[0031] En général, ledit au moins antioxydant selon l'invention (à savoir comprenant au moins un oligomère et/ou polymère comprenant au moins un motif de répétition diphénylamine de formule générale (I)) est apte à et/ou configurer pour réduire et/ou prévenir la toxicité d'une composition lubrifiante aux différentes étapes de sa vie, à savoir sa mise en œuvre, son usage et sa fin de vie.

[0032] Selon un mode de réalisation particulier, ledit oligomère et/ou polymère comprenant au moins un motif de répétition diphénylamine de formule générale (I) peut comprendre également au moins un motif de répétition phényl α -naphtylamine de formule générale (II) :



(II)

- 5 dans laquelle chacun parmi **R11** à **R22** est choisi indépendamment parmi :
- un atome d'hydrogène et
 - un groupe alkyle qui est un groupe hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 24 atomes de carbone.

[0033] Par « polymère » d'au moins une diphénylamine et éventuellement au moins une phényl α -naphtylamine, on désigne dans la présente invention un composé comprenant la

10 répétition d'au moins deux motifs diphénylamine avec éventuellement au moins un motif phényl α -naphtylamine.

[0034] Par « oligomère » d'au moins une diphénylamine et éventuellement au moins une phényl α -naphtylamine, on désigne dans la présente invention un polymère d'au moins une

15 diphénylamine et éventuellement au moins une phényl α -naphtylamine qui comprend entre 2 et 15 motifs de répétition, ou un mélange de tels composés. Il peut notamment s'agir d'un dimère, d'un trimère, d'un tétramère, d'un pentamère, d'un hexamère, d'un heptamère, d'un octamère, d'un nonamère, d'un décimère et/ou d'un mélange quelconque de tels composés. De préférence, l'oligomère contient (en % relatif) au moins 70%, de préférence 80% et en particulier 90% en

20 masse de dimère, de trimère, de tétramère, de pentamère ou d'un mélange de tels composés.

[0035] Par « motif de répétition » diphénylamine ou phényl α -naphtylamine, on désigne le fait que, dans la structure finale de l'oligomère ou du polymère obtenu selon l'invention, est présent au moins un motif diphénylamine et au moins un motif phényl α -naphtylamine, ou au moins deux motifs diphénylamine avec éventuellement au moins un motif phényl α -naphtylamine.

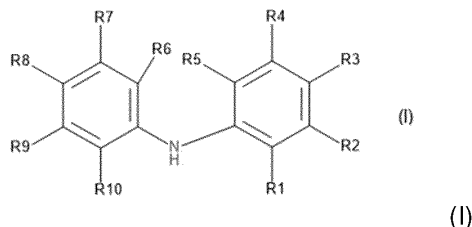
25 [0036] Les motifs de répétition diphénylamine et phényl α -naphtylamine peuvent être positionnés de toute façon les uns par rapport aux autres dans la structure du polymère ou de l'oligomère selon l'invention. Ainsi, le polymère ou l'oligomère peut comprendre, au moins sur une partie de sa structure, une alternance régulière de motifs de répétition diphénylamine et phényl α -naphtylamine. Il peut comprendre, au moins sur une partie de sa structure, une

30 répartition aléatoire des motifs de répétition diphénylamine et phényl α -naphtylamine. Il peut enfin comprendre, sur au moins une partie de sa structure, un bloc comprenant un seul type de motif de répétition diphénylamine ou phényl α -naphtylamine.

[0037] Dans un mode de réalisation, le polymère et/ou oligomère selon l'invention ne comprend dans sa structure que des motifs de répétition diphénylamine et phényl α -naphtylamine.

Dans un autre mode de réalisation, le polymère et/ou oligomère selon l'invention ne comprend dans sa structure que des motifs de répétition diphénylamine.

[0038] Par « diphénylamine », on désigne un composé de formule (I) :



- 5 dans laquelle chacun parmi **R1** à **R10** est choisi indépendamment parmi : un atome d'hydrogène, un groupe alkyle (qui est un groupe hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 24 atomes de carbone) et un groupe aralkyle (qui est un groupe alkyle tel que décrit ci-dessus dont au moins un des atomes de carbone est substitué par un groupe aryle monocyclique ou polycyclique aromatique hydrocarboné comprenant 5 à 14 atomes de carbone).
- 10 **[0039]** Dans un mode de réalisation, la au moins une diphénylamine de formule (I) est une diphénylamine alkylée, c'est-à-dire qu'au moins un parmi **R1** à **R10** est un groupe alkyle ou aralkyle. Dans un autre mode de réalisation, au moins un parmi **R1** à **R5** est un groupe alkyle ou aralkyle, et au moins un parmi **R6** à **R10** est un groupe alkyle ou aralkyle.

[0040] En général, chacun parmi **R1** à **R10** est choisi indépendamment parmi : un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle qui est un groupe hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié
15 comprenant de 1 à 24 atomes de carbone, de préférence comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, en particulier de 3 à 12 atomes de carbone et typiquement de 3 à 10 atomes de carbone.

[0041] En général, au moins un, en particulier au moins deux et typiquement au moins trois substituants parmi **R1** à **R10** est un groupe alkyle (tel que défini ci-après), les autres substituants
20 étant un atome d'hydrogène. Généralement moins de neuf, en particulier moins de six et typiquement moins de quatre des substituants parmi **R1** à **R10** est un groupe alkyle, les autres substituants étant un atome d'hydrogène. Selon l'invention, « au moins un » inclut les nombres suivants et tous les intervalles entre ces valeurs : 1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6 ; 7 ; 8 ; 9 ; 10. Également, dans le cadre de l'invention, « moins de neuf » inclut les nombres suivants et tous les intervalles
25 entre ces valeurs : 9 ; 8 ; 7 ; 6 ; 5 ; 4 ; 3 ; 2 ; 1. A titre d'exemple, un ou deux substituants parmi **R1** à **R10** est un groupe alkyle, les autres substituants étant un atome d'hydrogène.

[0042] Par « alkyle », on désigne dans la présente invention un groupe hydrocarboné saturé, linéaire, ramifié ou cyclique, comprenant de 1 à 24 atomes de carbone. De préférence, un groupe alkyle comprend de 1 à 12 atomes de carbone. Ainsi, selon l'invention, « un alkyle comprenant 1
30 à 24 atomes de carbones » inclut les nombres de carbone suivants et tous les intervalles entre ces valeurs : 1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6 ; 7 ; 8 ; 9 ; 10 ; 11 ; 12 ; 13 ; 14 ; 15 ; 16 ; 17 ; 18 ; 19 ; 20 ; 21 ; 22 ; 23 ; 24. Parmi les groupes alkyles, on peut notamment citer le groupe méthyle, le groupe éthyle, le groupe n-propyle, le groupe iso-propyle, le groupe n-butyle, le groupe tert-butyle, le groupe iso-butyle, le groupe n-pentyle, le groupe iso-pentyle, le groupe n-hexyle, le groupe

cyclohexyle, le groupe n-heptyle, le groupe n-octyle, le groupe tert-octyle, le groupe iso-octyle, le groupe n-nonyle, le groupe n-décyle, le groupe n-undécyle, le groupe n-dodécyle et le groupe iso-dodécyle. Dans un mode de réalisation particulier, un groupe alkyle est choisi dans le groupe constitué par le groupe tert-butyle et le groupe tert-octyle, ou encore le groupe n-nonyle (nC9),
5 et peut être choisi par exemple dans le groupe constitué par le groupe tert-butyle et le groupe tert-octyle.

[0043] Par « aralkyle », on désigne dans la présente invention un groupe alkyle dont au moins un des atomes de carbone est substitué par un groupe aryle. Parmi les exemples de groupes aralkyles, on peut citer notamment le groupe 1-méthyl 1-phényléthyle, un groupement styryle
10 ($C_6H_5-CH=CH-$) ou méthylstyryle.

[0044] Par « groupe aryle », on désigne dans la présente invention un groupe monocyclique ou polycyclique aromatique hydrocarboné. Chaque cycle aromatique ou polyaromatique comprend 5 à 14 atomes. Parmi les exemples de groupes aryles, on peut citer notamment le groupe phényle.

15 **[0045]** Dans un mode de réalisation, la diphenylamine de formule (I) est choisie dans le groupe constitué par la N,N-diphenylamine, la N,N-di-(p-tert-butylphényl)amine, la N,N-di-(p-tert-octylphényl)amine, la N-(p-tert-butylphényl)-N-phénylamine, la N-(p-tert-octylphényl)-N-phénylamine, la N-(p-tert-butylphényl)-N-(p-tert-octylphényl)amine, les diphenylamines tert-butylé et/ou tert-octylé, les diphenylamine nonylées, et un quelconque mélange de celles-ci.

20 **[0046]** Dans un mode de réalisation particulier, le polymère ou l'oligomère selon la présente invention ne comprend que des motifs diphenylamine. L'oligomère comprenant au moins un motif de répétition diphenylamine de formule générale (I) selon l'invention peut ainsi être un dimère, un trimère, un tétramère, un pentamère d'une ou de plusieurs de ces diphenylamines de formule (I) décrites ci-dessus, et est généralement un dimère ou un trimère. L'oligomère peut correspondre
25 à titre d'exemple à un dimère ou un trimère de di-(p-tert-octylphényl)amine (**DODPA**), seul ou en mélange.

[0047] En particulier, lorsque l'oligomère comprenant au moins un motif de répétition diphenylamine de formule générale (I) selon l'invention est un dimère, celui-ci possède au moins trois, en général au moins quatre substituants parmi tous les substituants R1 à R10 du motif de
30 répétition de formule (I) formant le dimère qui ne sont pas un atome d'hydrogène (les autres substituants sont ainsi des atomes d'hydrogène). Selon l'invention, « au moins trois substituants parmi tous les substituants R1 à R10 du motif de répétition de formule (I) formant le dimère » comprend les valeurs suivantes : 3 ; 4 ; 5 ; 6 ; 7 ; 8 ; 9 ; 10 ; 11 ; 12 ; 13 ; 14 ; 15 ; 16 ; 17 ; 18 ; 19 ; 20 et peut correspondre par exemple à trois ou à quatre substituants parmi tous les
35 substituants R1 à R10 formant le dimère. En général, lesdits au moins trois substituants sont de préférence chacun un groupe alkyle, i.e. : groupe hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 24 atomes de carbone, de préférence comprenant de 3 à 15 atomes de carbone, en particulier de 5 à 12 atomes de carbone et typiquement de 6 à 9 atomes de carbone. A titre d'exemple, lesdits au moins trois substituants peuvent être indépendamment des uns des
40 autres un groupe tert-butyle ou un groupe tert-octyle ou encore un groupe n-nonyle.

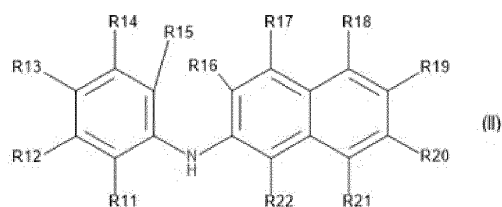
Généralement, lesdits au moins trois substituants sont indépendamment répartis sur les deux motifs de répétition diphénylamine de formule (I) du dimère. Typiquement, chaque motif de répétition comprend au moins un desdits trois substituants. A titre d'exemple, un motif de répétition du dimère comprend au moins un substituant parmi R1 à R10 qui n'est pas un atome d'hydrogène (et est préférentiellement un groupe alkyle tel que défini ci-dessus) et l'autre motif du dimère comprend au moins deux substituants parmi R1 à R10 qui n'est pas un atome d'hydrogène (et est préférentiellement un groupe alkyle tel que défini ci-dessus).

[0048] En général, lorsque l'oligomère comprenant au moins un motif de répétition diphénylamine de formule générale (I) selon l'invention est un trimère, celui-ci possède au moins un, de préférence au moins deux substituants parmi tous les substituants R1 à R10 du motif de répétition de formule (I) formant le trimère, qui n'est pas un atome d'hydrogène (les autres substituants sont ainsi des atomes d'hydrogène). Selon l'invention, « au moins un substituant parmi tous les substituants R1 à R10 du motif de répétition de formule (I) formant le trimère » comprend les valeurs suivantes : 1, 2, 3 ; 4 ; 5 ; 6 ; 7 ; 8 ; 9 ; 10 ; 11 ; 12 ; 13 ; 14 ; 15 ; 16 ; 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30 et peut correspondre par exemple à cinq ou à six substituants parmi tous les substituants R1 à R10 formant le trimère. En particulier, ledit au moins un, de préférence cinq, voire six substituants sont généralement chacun un groupe alkyle, i.e. : groupe hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 24 atomes de carbone, de préférence comprenant de 3 à 15 atomes de carbone, en particulier de 5 à 12 atomes de carbone et typiquement de 6 à 9 atomes de carbone. A titre d'exemple, ledit ou lesdits substituants peuvent être indépendamment des uns des autres un groupe tert-butyle ou un groupe tert-octyle ou encore un groupe n-nonyle et est typiquement un groupe tert-octyle. Généralement, ledit au moins un, de préférence cinq, voire six substituants est/sont indépendamment répartis sur les trois motifs de répétition diphénylamine de formule (I) formant le trimère. Typiquement, chaque motif de répétition du trimère comprend au moins un, voire deux substituants parmi R1 à R10 qui est un groupe alkyle tel que défini ci-dessus (les autres substituants étant des atomes d'hydrogène). Généralement, ledit ou lesdits substituants alkyl sont indépendamment répartis sur les trois motifs de répétition diphénylamine de formule (I) du trimère. Typiquement, chaque motif de répétition du trimère comprend au moins un, voire deux substituant alkyl (les autres substituants étant des atomes d'hydrogène).

[0049] Les diphénylamines selon l'invention peuvent se présenter isolées, ou en mélange entre elles. Par exemple, elles peuvent se présenter sous la forme d'un mélange de N,N-diphénylamine, de N,N-di-(p-tert-butylphényl)amine, de N,N-di-(p-tert-octylphényl)amine, de N-(p-tert-butylphényl)-N-phénylamine, de N-(p-tert-octylphényl)-N-phénylamine et de N-(p-tert-butylphényl)-N-(p-tert-octylphényl)amine, les diphénylamines tert-butylé et/ou tert-octylé, les diphénylamine nonylées.

[0050] Les oligomères et/ou polymères comprenant au moins un motif de répétition diphénylamine de formule générale (I) peuvent correspondre aux composés exemplifiés ci-après.

[0051] Par phényl α -naphthylamine, on désigne selon la présente invention un composé de formule (II) :



(II)

dans laquelle chacun parmi **R11** à **R22** est choisi indépendamment parmi :

- 5 un atome d'hydrogène et
- un groupe alkyle qui est un groupe hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 24 atomes de carbone.

[0052] Dans un mode de réalisation, au moins un parmi **R11** à **R22** est un groupe alkyle. Dans un mode de réalisation, un seul parmi **R11** à **R22** est un groupe alkyle, en particulier un groupe

10 tert-octyle.

[0053] Dans un mode de réalisation particulier, la phényl α -naphthylamine est la N-(4-tert-octylphényl)-1-naphthylamine, de numéro CAS 4572-51-4 (**OPAN**).

[0054] Dans un mode de réalisation de l'invention, la au moins une diphenylamine se présente sous la forme d'un mélange de N,N-diphenylamine, de N,N-di-(p-tert-butylphényl)amine, de N,N-di-(p-tert-octylphényl)amine, de N-(p-tert-butylphényl)-N-phénylamine, de N-(p-tert-octylphényl)-N-phénylamine et de N-(p-tert-butylphényl)-N-(p-tert-octylphényl)amine, et la au moins une

phényl α -naphthylamine est la N-(4-tert-octylphényl)-1-naphthylamine (**OPAN**).
 [0055] Dans un autre mode de réalisation de l'invention, la au moins une diphenylamine est la di-(p-tert-octylphényl)amine (**DODPA**) et la au moins une phényl α -naphthylamine est la N-phényl 1,1,3,3-tétraméthylbutylnaphthalén 1-amine (**OPAN**). L'oligomère formant l'anti-oxydant selon l'invention peut ainsi correspondre à un trimère **2DODPA/1OPAN**, **1DODPA/2OPAN**, **3DODPA**. Selon un mode de réalisation, ledit au moins oligomère peut correspondre à un mélange de trimères, comme un mélange de **2DODPA/1OPAN**, **1DODPA/2OPAN** et **3DODPA**. En particulier, au sein de ce mélange, l'oligomère **2DODPA/1OPAN** est majoritaire. En général,

25 ledit au moins oligomère comprend un mélange de trimères (comme **2DODPA/1OPAN**, **1DODPA/2OPAN**, **3DODPA**), de tétramères, de pentamères et d'hexamères.

[0056] Les proportions relatives en masse des deux types de motifs diphenylamine et phényl α -naphthylamine au sein du polymère ou de l'oligomère peuvent varier dans une large mesure de 0/100 à 100/0. De préférence, la proportion relative en masse diphenylamine/phényl α -naphthylamine est comprise entre 100/0 et 10/90, notamment comprise entre 100/0 et 30/70 (comme 50/50 ou 80/20), en particulier comprise entre 100/0 et 90/10 et typiquement comprise entre 100/0 et 95/5.

[0057] Le polymère ou l'oligomère selon la présente invention formant ledit au moins anti-oxydant selon l'invention peut notamment être préparé selon le procédé décrit dans la demande

de brevet FR 2010199 déposée par la société Demanderesse, à savoir dans un réacteur en continu. L'homme du métier est à même d'ajuster les quantités de diphénylamine et de phényl α -naphthylamine à introduire dans le réacteur en fonction notamment de la structure souhaitée de l'oligomère ou du polymère à synthétiser et des caractéristiques thermiques recherchées. Le polymère ou l'oligomère selon la présente invention formant ledit au moins anti-oxydant selon l'invention peut notamment également être préparé selon le procédé décrit dans le document WO 2008/022028.

[0058] Pour la présente invention, la Demanderesse a démontré la non-toxicité dudit au moins anti-oxydant comprenant au moins un oligomère et/ou un polymère comprenant au moins un motif de répétition diphénylamine de formule (I) et éventuellement au moins un motif de répétition phényl α -naphthylamine de formule (II) selon l'invention par des essais de modélisation par QSAR pour la neurotoxicité, pour la reprotoxicité, pour la mutagénicité et le caractère carcinogène.

[0059] En particulier, l'oligomère et/ou le polymère comprenant au moins un motif de répétition diphénylamine de formule (I) et éventuellement au moins un motif de répétition phényl α -naphthylamine de formule (II) présente une valeur QSAR pour la mesure de chacune des toxicités suivantes : la neurotoxicité (QSAR neurotoxique), la reprotoxicité (QSAR reprotoxique), la mutagénicité (QSAR mutagène) et le caractère carcinogène (QSAR carcinogène), correspondant à une valeur seuil statistique (%) soustrait d'un delta d'au moins 30%, ladite valeur seuil statistique étant déterminée, pour chacune desdites toxicité, par la modélisation QSAR (relation structure-activité quantitative) (de l'anglais « Quantitative Structure Activity Relationship ») selon la méthode décrite ci-après dans la partie expérimentale,

[0060] Selon l'invention, « un delta d'au moins 30% » pour la modélisation QSAR inclut les valeurs suivantes et tous les intervalles entre ces valeurs : 30 ; 31 ; 32 ; 33 ; 34 ; 35 ; 36 ; 37 ; 38 ; 39 ; 40 ; 41 ; 42 ; 43 ; 44 ; 45 ; 46 ; 47 ; 48 ; 49 ; 50 ; 51 ; 52 ; 55 ; 60 ; 65 ; 70 ; 75 ; 80 ; 85 ; 90 ; 91 ; 92 ; 93 ; 94 ; 95 ; 96 ; 97 ; 98 ; 99 ; 100 (cette gamme d'au moins 30% est à adapter pour chacune des toxicités).

[0061] Selon un mode de réalisation, la valeur seuil statistique (QSAR neurotoxique) en pourcentage est typiquement de 55%.

[0062] De préférence, le delta pour la mesure du QSAR neurotoxique est d'au moins 45%, avantageusement d'au moins 55% et typiquement d'au moins 53%.

[0063] En général l'oligomère et/ou le polymère comprenant au moins un motif de répétition diphénylamine de formule (I) et éventuellement au moins un motif de répétition phényl α -naphthylamine de formule (II) présente une valeur en pourcentage (%) par modélisation QSAR inférieure ou égale à 10%, de préférence inférieure ou égale à 5% et typiquement inférieure ou égale à 2% pour la mesure de la neurotoxicité (QSAR neurotoxique).

[0064] Selon l'invention, une valeur inférieure ou égale à 10% pour la modélisation QSAR neurotoxique inclut les valeurs suivantes et tous les intervalles entre ces valeurs : 10 ; 9 ; 8 ; 7 ; 6 ; 5 ; 4 ; 3 ; 2 ; 1 ; 0,9 ; 0,8 ; 0,70 ; 0,69 ; 0,68 ; 0,67 ; 0,66 ; 0,65 ; 0,64 ; 0,63 ; 0,62 ; 0,61 ; 0,60 ; 0,59 ; 0,58 ; 0,57 ; 0,56 ; 0,55 ; 0,54 ; 0,53 ; 0,52 ; 0,51 ; 0,50 ; 0,49 ; 0,48 ; 0,47 ; 0,46 ; 0,45 ;

0,44 ; 0,42 ; 0,40 ; 0,38 ; 0,36 ; 0,34 ; 0,32 ; 0,30 ; 0,28 ; 0,26 ; 0,24 ; 0,22 ; 0,20 ; 0,18 ; 0,16 ; 0,14 ; 0,12 ; 0,10 ; 0,09 ; 0,08 ; 0,07 ; 0,06 ; 0,005 ; 0,04 ; 0,03 ; 0,02 ; 0,01 ; 0,00.

[0065] Selon un autre mode de réalisation, la valeur seuil statistique (QSAR reprotoxique) en pourcentage est typiquement de 90%.

5 **[0066]** De préférence, le delta pour la mesure du QSAR reprotoxique est d'au moins 41%, avantageusement d'au moins 43% et typiquement d'au moins 46%.

[0067] En général, l'oligomère et/ou le polymère comprenant au moins un motif de répétition diphenylamine de formule (I) et éventuellement au moins un motif de répétition phényl α -naphthylamine de formule (II) présente une valeur en pourcentage (%) par modélisation QSAR
10 inférieure ou égale à 65%, de préférence inférieure ou égale à 50% et typiquement inférieure ou égale à 45% pour la mesure de la reprotoxicité (QSAR reprotoxique).

[0068] Selon l'invention, une valeur inférieure ou égale à 65% pour la modélisation QSAR reprotoxique inclut les valeurs suivantes et tous les intervalles entre ces valeurs : 65 ; 64 ; 63 ; 62 ; 61 ; 60 ; 59 ; 58 ; 57 ; 56 ; 55 ; 54 ; 53 ; 52 ; 51 ; 50 ; 49 ; 48 ; 47 ; 46 ; 45 ; 44 ; 43 ; 42 ; 41 ;
15 40 ; 39 ; 38 ; 37 ; 36 ; 35 ; 34 ; 33 ; 32 ; 31 ; 30 ; 29 ; 28 ; 27 ; 26 ; 25 ; 24 ; 23 ; 22 ; 21 ; 20 ; 15 ; 10 ; 5 ; 3 ; 1 ; 0,50 ; 0,49 ; 0,48 ; 0,47 ; 0,46 ; 0,45 ; 0,44 ; 0,42 ; 0,40 ; 0,38 ; 0,36 ; 0,34 ; 0,32 ; 0,30 ; 0,28 ; 0,26 ; 0,24 ; 0,22 ; 0,20 ; 0,18 ; 0,16 ; 0,14 ; 0,12 ; 0,10 ; 0,09 ; 0,08 ; 0,07 ; 0,06 ; 0,005 ; 0,04 ; 0,03 ; 0,02 ; 0,01 ; 0,00.

[0069] Selon un autre mode de réalisation, la valeur seuil statistique (QSAR mutagène) en
20 pourcentage est typiquement de 58%.

[0070] De préférence, le delta pour la mesure du QSAR mutagène est d'au moins 48%, avantageusement d'au moins 53% et typiquement d'au moins 56%.

[0071] Généralement, l'oligomère et/ou le polymère comprenant au moins un motif de répétition diphenylamine de formule (I) et éventuellement au moins un motif de répétition phényl
25 α -naphthylamine de formule (II) présente une valeur en pourcentage (%) par modélisation QSAR inférieure ou égale à 10%, de préférence inférieure ou égale à 5% et typiquement inférieure ou égale à 2% pour la mesure de la mutagénicité (QSAR mutagène).

[0072] Selon l'invention, une valeur inférieure ou égale à 10% pour la modélisation QSAR mutagène inclut les valeurs suivantes et tous les intervalles entre ces valeurs : 10 ; 9 ; 8 ; 7 ; 6 ;
30 5 ; 4 ; 3 ; 2 ; 1 ; 0,9 ; 0,8 ; 0,70 ; 0,69 ; 0,68 ; 0,67 ; 0,66 ; 0,65 ; 0,64 ; 0,63 ; 0,62 ; 0,61 ; 0,60 ; 0,59 ; 0,58 ; 0,57 ; 0,56 ; 0,55 ; 0,54 ; 0,53 ; 0,52 ; 0,51 ; 0,50 ; 0,49 ; 0,48 ; 0,47 ; 0,46 ; 0,45 ; 0,44 ; 0,42 ; 0,40 ; 0,38 ; 0,36 ; 0,34 ; 0,32 ; 0,30 ; 0,28 ; 0,26 ; 0,24 ; 0,22 ; 0,20 ; 0,18 ; 0,16 ; 0,14 ; 0,12 ; 0,10 ; 0,09 ; 0,08 ; 0,07 ; 0,06 ; 0,005 ; 0,04 ; 0,03 ; 0,02 ; 0,01 ; 0,00.

[0073] Selon un autre mode de réalisation, la valeur seuil statistique (QSAR carcinogène) en
35 pourcentage est typiquement de 85%.

[0074] De préférence, le delta pour la mesure du QSAR carcinogène est d'au moins 77%, avantageusement d'au moins 82% et typiquement d'au moins 85%.

[0075] En général, l'oligomère et/ou le polymère comprenant au moins un motif de répétition diphenylamine de formule (I) et éventuellement au moins un motif de répétition phényl α -
40 naphthylamine de formule (II) présente une valeur en pourcentage (%) par modélisation QSAR

inférieure ou égale à 10%, de préférence inférieure ou égale à 5% et typiquement inférieure ou égale à 2% pour la mesure du caractère carcinogène (QSAR carcinogène).

[0076] Selon l'invention, une valeur inférieure ou égale à 10% pour la modélisation QSAR carcinogène inclut les valeurs suivantes et tous les intervalles entre ces valeurs : 10 ; 9 ; 8 ; 7 ;
5 6 ; 5 ; 4 ; 3 ; 2 ; 1 ; 0,9 ; 0,8 ; 0,70 ; 0,69 ; 0,68 ; 0,67 ; 0,66 ; 0,65 ; 0,64 ; 0,63 ; 0,62 ; 0,61 ; 0,60 ;
0,59 ; 0,58 ; 0,57 ; 0,56 ; 0,55 ; 0,54 ; 0,53 ; 0,52 ; 0,51 ; 0,50 ; 0,49 ; 0,48 ; 0,47 ; 0,46 ; 0,45 ;
0,44 ; 0,42 ; 0,40 ; 0,38 ; 0,36 ; 0,34 ; 0,32 ; 0,30 ; 0,28 ; 0,26 ; 0,24 ; 0,22 ; 0,20 ; 0,18 ; 0,16 ;
0,14 ; 0,12 ; 0,10 ; 0,09 ; 0,08 ; 0,07 ; 0,06 ; 0,005 ; 0,04 ; 0,03 ; 0,02 ; 0,01 ; 0,00.

[0077] Par « composition lubrifiante », on désigne une composition apte à diminuer les
10 frottements, et le cas échéant les échauffements, entre deux pièces en phase de fonctionnement, mais aussi au moment de l'usinage.

[0078] En générale, la composition lubrifiante selon l'invention comprend une base lubrifiante et au moins additif dont au moins l'antioxydant selon l'invention tel que décrit ci-dessus.

[0079] De préférence, la base lubrifiante est bien connue de l'homme du métier et peut
15 comprendre au moins une huile de base minérale et/ou une huile de base synthétique.

[0080] Une huile de base minérale peut être une huile de base paraffinique ou naphénique.

[0081] Une huile de base synthétique peut correspondre à une huile à base d'esters synthétiques, de polyalphaoléfinés (PAO), ou polyalkylglycol (PAG).

[0082] A titre d'exemple, l'huile de base à base d'esters synthétiques peut être produits à partir
20 d'alcools mono-hydroxylés et d'acides mono-carboxyliques, ou à partir d'alcools mono-hydroxylés et d'acides dicarboxyliques. De tels esters sont bien connus par l'homme du métier. Ils sont décrits par exemple dans le brevet américain n° US 3,432,433. Les alcools et les acides utilisés pour préparer les esters peuvent contenir de un à six groupes fonctionnels, ce qui permet la production de mono-, di-, tri- et tétra-, penta- et hexa-esters. Sont englobés les esters d'alcools,
25 diols, triols et pentaérythritols, lesdits alcools ou polyols ayant de 2 à 20 atomes de carbone, et les acides mono- et di-carboxyliques ayant de 2 à 20 atomes de carbone, de préférence de 4 à 12 atomes de carbone. Les polyols englobent le triméthylolpropane, le pentaérythritol, le dipentaérythritol, le néopentylglycol, le tripentaérythritol, le di-TMP et leurs mélanges.

[0083] Les esters susceptibles d'être contenus dans une composition lubrifiante selon
30 l'invention englobent les monoesters provenant de la réaction de monoacides carboxyliques de longueur de chaîne de 2 à 24 carbones, linéaires ou ramifiés, comme par exemple les monoesters d'acétate d'octyle, d'acétate de décyle, d'acétate d'octadécyle, de caprylate/caproate d'éthyle 2 hexyle, de myristate de méthyle, de stéarate de butyle, d'oléate de méthyle, ainsi que les polyesters de phthalate de dibutyle, d'adipate de di-octyle, d'azelate de di-2-éthylhexyle et de
35 sébacate d'éthylhexyle, des polyesters, réaction de polyols avec des monoacides carboxyliques linéaires et/ou ramifiés de 2 à 24 carbones et de polyacides carboxyliques de 2 à 40 carbones ou de polyesters, réaction de polyacides carboxyliques de 2 à 40 carbones avec des monoalcools de 1 à 24 carbones et des polyols. L'huile de base du type ester de polyol peut être une huile préparée à partir de dipentaérythritol ou de pentaérythritol technique ou de triméthylol propane et
40 d'un mélange d'acides carboxyliques linéaires et/ou ramifiés ayant de 4 à 24 atomes de carbone.

Le pentaérythritol technique est un mélange qui comprend environ de 85% à 92% en poids de monopentaérythritol et de 8% à 15% en poids de dipentaérythritol. Un pentaérythritol technique classique du commerce contient environ 88% en poids de monopentaérythritol et environ 12% en poids de dipentaérythritol, par rapport au poids total de ladite huile de base du type ester. Le pentaérythritol technique peut contenir également une certaine quantité de tri- et tétra-pentaérythritol qui sont habituellement formés comme sous-produits au cours de la production du pentaérythritol technique.

- [0084]** La composition lubrifiante comprend généralement d'autres additifs, autre que ledit au moins antioxydant selon l'invention.
- 10 **[0085]** Ces autres additifs peuvent être choisis parmi des agents détergents, des agents dispersants, des agents anti-mousse, des agents anticorrosion, des agents anti-usure, des additifs adaptés aux pressions extrêmes, des agents de stabilisation contre l'hydrolyse, des modificateurs de friction ou encore des agents modifiant la viscosité. De tels additifs sont bien connus par l'homme du métier et couramment disponibles dans le commerce.
- 15 **[0086]** Généralement, ladite composition lubrifiante et/ou ledit au moins additif anti-oxydant ne comprend substantiellement pas, de préférence ne comprend pas, de monomères diphénylamines (**DPA**), de monomères phénoliques et/ou tout autre anti-oxydant standard (toxique et/ou écotoxique) tels que ceux mentionnés plus haut dans la description de l'art antérieur. Dans certains modes de réalisation, la composition lubrifiante utilisée selon l'invention
- 20 ou l'agent anti-oxydant utilisé selon l'invention ne comprend substantiellement pas, de préférence ne comprend pas, d'additif anti-oxydant autre que l'oligomère et/ou le polymère comprenant au moins un motif de répétition diphénylamine de formule (I) et éventuellement au moins un motif de répétition phényl α -naphtylamine de formule (II) selon l'invention.
- [0087]** En général, l'additif anti-oxydant selon l'invention représente, en masse, par rapport à
- 25 la masse totale des agents anti-oxydants présents dans la composition lubrifiante de 50% à 100%, de préférence de 80% à 100%, et en particulier de 90% à 100% et typiquement 100%. Selon l'invention, par « 50% à 100% », on entend les valeurs suivantes ou tout intervalle compris entre ces valeurs : 50 ; 55 ; 60 ; 65 ; 70 ; 75 ; 80 ; 85 ; 90 ; 95 ; 100.
- [0088]** Ledit au moins agent anti-oxydant et généralement ledit au moins oligomère et/ou
- 30 polymère comprenant au moins un motif de répétition diphénylamine de formule (I) et éventuellement au moins un motif de répétition phényl α -naphtylamine de formule (II) est présent dans la composition lubrifiante utilisée dans la présente invention en une quantité telle que celles classiquement utilisées dans l'art. Par exemple, ils peuvent être utilisés en une quantité de 0,1 à 10% en poids, de préférence 0,5 à 5% en poids, typiquement de 1 à 4% par rapport au poids total
- 35 de ladite composition lubrifiante.
- [0089]** Selon l'invention, par 0,1% à 10% », on entend les valeurs suivantes ou tout intervalle compris entre ces valeurs : 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,7 ; 0,8 ; 0,9 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5 ; 3 ; 3,5 ; 4 ; 4,5 ; 5 ; 5,5 ; 6 ; 6,5 ; 7 ; 7,5 ; 8 ; 8,5 ; 9 ; 9,5 ; 10.
- [0090]** A titre d'exemple, la composition lubrifiante selon l'invention, comprend, en masse, par
- 40 rapport à sa masse totale :

- au moins 90% (a) de ladite base lubrifiante;
- de 1 à 5% d'au moins un antioxydant comprenant au moins ledit au moins oligomère et/ou polymère comprenant au moins un motif de répétition diphénylamine de formule (I) et éventuellement au moins un motif de répétition phényl α -naphthylamine de formule (II);
- 5 - de 1 à 5% d'au moins un agent anti-usure ;
- 0 à 3% d'additif d'amélioration du point d'écoulement et
- de 0,01 à 0,3% d'au moins un inhibiteur de corrosion de métaux.

- [0091]** La présente invention peut également être appliquée à un procédé pour conserver les propriétés physico-chimiques et mécaniques d'une composition lubrifiante comprenant :
- 10 - préparer ladite composition lubrifiante, qui de préférence ne comprend pas de monomères diphénylamines (**DPA**) ou de monomères phénoliques,
 - incorporer à ladite composition lubrifiante une quantité efficace d'au moins un anti-oxydant comprenant un oligomère et/ou polymère comprenant au moins un motif de répétition diphénylamine de formule (I) tel que défini ci-dessus et éventuellement au moins un motif de
 - 15 répétition phényl α -naphthylamine de formule (II) tel que défini ci-dessus,
- ledit au moins anti-oxydant étant apte à réduire et/ou prévenir la toxicité de ladite composition lubrifiante.

- [0092]** Selon l'invention, sauf précision contraire, les pourcentages indiqués dans la présente demande sont des pourcentages en masse.
- 20 **[0093]** Dans la présente invention, le terme « environ » une valeur V désigne un intervalle compris entre 0,9xV et 1,1xV. Dans certains modes de réalisation, il désigne un intervalle compris entre 0,95xV et 1,05xV, en particulier un intervalle compris entre 0,99xV et 1,01xV.

EXEMPLES

25 **Exemple 1 : Etude de toxicité QSAR**

- [0094]** Les oligomères et/ou polymères comprenant au moins un motif de répétition diphénylamine de formule (I) et éventuellement au moins un motif de répétition phényl α -naphthylamine de formule (II) selon l'invention ont été étudiés et comparés à d'autres composés anti-oxydants standards, en termes de modélisation QSAR pour la neurotoxicité, la reprotoxicité,
- 30 la mutagénicité et le caractère carcinogène.

Protocole de la modélisation QSAR

- [0095]** Les degrés de toxicité de différents composés utilisés selon l'invention et d'autres anti-oxydants standards ont été évalués par modélisation QSAR (relation structure-activité quantitative).
- 35 *Sélection des jeux d'entraînement et de validation*
- [0096]** Un ensemble de molécules tests a été défini avec des structures chimiques compilées à partir de plusieurs sources publiquement disponibles comme : HSBDB (Hazardous Substances Data Bank), EPA (U.S. Environmental Protection Agency), l'ECHA (European Chemicals Agency) et NTP (National Toxicology Program). Environ 34 000 molécules ont été sélectionnées pour ce
- 40 projet dont : **3245** composés classifiés comme composés neurotoxiques, **12609** composés

classifiés comme composés reprotoxiques, **4084** composés classifiés comme composés mutagènes, **12158** composés classifiés comme composés carcinogènes et **1953** composés, appelés non toxiques, classifiés comme ni neurotoxiques, ni reprotoxiques, ni mutagènes, ni carcinogènes.

5 **[0097]** A partir de cet ensemble de molécules tests, deux jeux de molécules ont été défini : un jeu d'entraînement et un jeu de validation. Pour ce faire, la méthode du « leave one out » a été utilisée. L'ensemble de molécules tests a été divisé en deux jeux, l'un contenant 90% des molécules tests et formant le jeu d'entraînement ; et l'autre, contenant les 10% des molécules tests restantes, et formant le jeu de validation.

10 *Performance du modèle QSAR*

[0098] Une méthode de modèle linéaire généralisé (GLM) a été choisie pour réaliser une approche de relation structure/activité quantitative (QSAR). A partir du jeu d'entraînement, les modèles GLM ont été entraînés séparément pour discriminer les structures chimiques (i) entre composés neurotoxiques et non-neurotoxiques, (ii) entre composés reprotoxiques et non-
15 reprotoxiques, (iii) entre composés mutagènes et non-mutagènes et (iv) entre composés carcinogènes et non-carcinogènes. Cette approche a résulté en quatre modèles GLM avec **respectivement 328, 313, 327 et 330** descripteurs significatifs au sein des jeux d'entraînement neurotoxiques, reprotoxiques, mutagènes et carcinogènes. Pendant l'entraînement, la performance des modèles QSAR a été mesurée par des courbes ROC (Receiver Operator
20 Characteristic) et a donné naissance à des valeurs d'aire sous la courbe (AUC) de **0.8831** pour la prédiction de la neurotoxicité, de **0.7967** pour la prédiction de la reprotoxicité, de **0.8444** pour la prédiction de la mutagénicité et de **0.8333** pour la prédiction du caractère carcinogène.

[0099] Pour valider la robustesse des modèles QSAR, ils ont été ensuite utilisés pour prédire (i) les catégories de neurotoxicité des composés du jeu de validation (c'est-à-dire la catégorisation
25 neurotoxiques/non neurotoxiques), (ii) les catégories de reprotoxicité des composés du jeu de validation (c'est-à-dire la catégorisation reprotoxiques/non reprotoxiques), (iii) les catégories de mutagénicité des composés du jeu de validation (c'est-à-dire la catégorisation mutagènes et non-mutagènes) et (iv) les catégories du caractère carcinogène des composés du jeu de validation (c'est-à-dire la catégorisation carcinogènes et non-carcinogènes). Pendant la validation, la
30 performance des modèles QSAR a été mesurée par des valeurs d'aire sous la courbe (AUC) et a fourni des valeurs significatives de **0,76** et plus pour la prédiction de la neurotoxicité, de la mutagénicité et du caractère carcinogène et a fourni des valeurs significatives de **0.70** et plus pour la prédiction de la reprotoxicité.

[0100] Les modèles QSAR basés GLM ont été ensuite utilisés pour étudier les composés
35 selon l'invention.

Interprétation des résultats

[0101] Une fois le modèle construit sur le jeu d'entraînement, puis validé avec le jeu de validation, celui-ci détermine mathématiquement sur une base statistique une valeur seuil statistique en pourcentage.

[0102] Les valeurs seuil statistiques QSAR pour les différentes toxicités testées sont illustrées dans le tableau 2 ci-dessous :

[Tableau 2]

	Molécules non toxiques et moyennement toxiques (%)	Molécules toxiques (%)
QSAR Neurotoxique	< 55%	≥ 55 %
QSAR Reprotoxique	< 90%	≥ 90 %
QSAR Mutagène	< 58 %	≥ 58 %
QSAR Carcinogène	< 85 %	≥ 85 %

[0103] Ce seuil statistique est une première ébauche permettant de distinguer les molécules non toxiques, moyennement toxiques et les molécules toxiques. Toutefois, il ne permet pas d'exclure totalement les molécules toxiques des molécules non toxiques (marge d'erreur sur la probabilité du risque de toxicité). La Demanderesse a ainsi affiné ses recherches et déterminer qu'une réduction du seuil statistique d'un delta de 30% pour chaque modèle (QSAR neurotoxique, QSAR reprotoxique, etc.) permettrait de garantir de manière fiable la toxicité ou non des molécules testées. En effet, ce nouveau seuil (seuil statistique -30%), permet d'écarter de manière indiscutable les molécules moyennement toxiques et toxiques résiduelles des molécules non toxiques. Également, une frange intermédiaire (probabilité de toxicité non nulle) incluant des molécules résiduelles moyennement toxiques et/ou toxiques a été établi afin d'établir un classement plus précis.

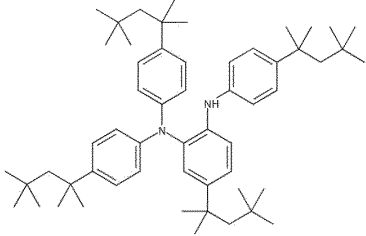
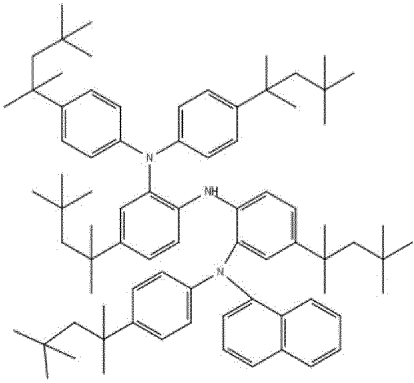
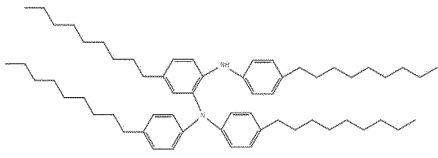
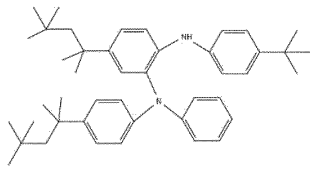
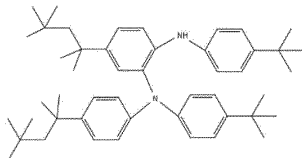
[0104] Le classement affiné par la Demanderesse est illustré dans le tableau 3 ci-dessous.

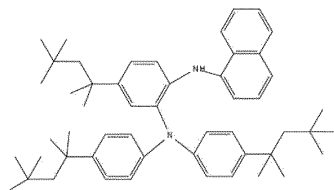
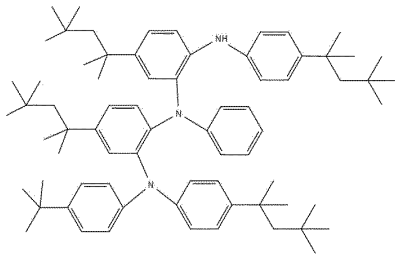
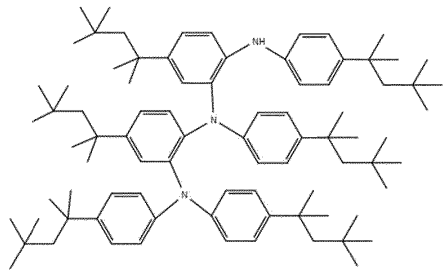
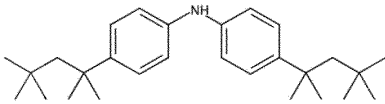
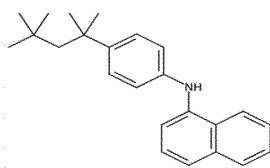
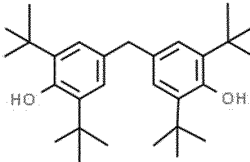
[Tableau 3]

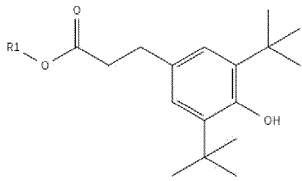
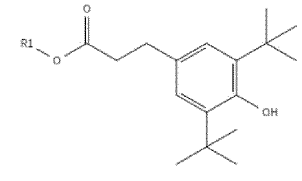
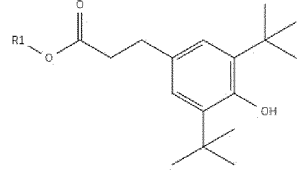
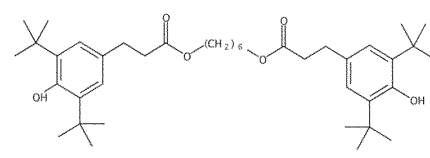
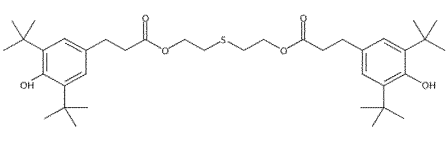
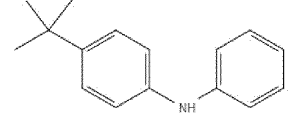
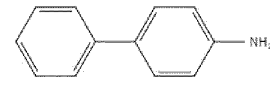
	Faiblement toxique (%)	Moyennement toxique (frange intermédiaire) (%)	Fortement Toxique (%)
QSAR Neurotoxique	< 25	$25 \leq \text{QSAR} < 55$	$55 \leq \text{QSAR} \leq 100$
QSAR Reprotoxique	< 60	$60 \leq \text{QSAR} < 90$	$90 \leq \text{QSAR} \leq 100$
QSAR Mutagène	< 28	$28 \leq \text{QSAR} < 58$	$58 \leq \text{QSAR} \leq 100$
QSAR Carcinogène	< 55	$55 \leq \text{QSAR} < 85$	$85 \leq \text{QSAR} \leq 100$

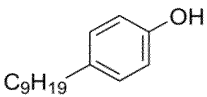
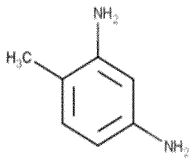
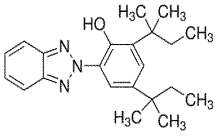
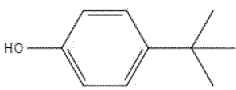
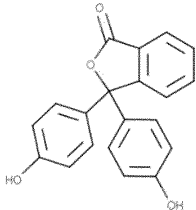
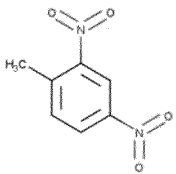
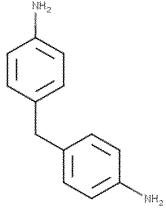
[0105] Les composés testés sont numérotés comme suit (tableau 4 ci-dessous) :

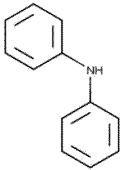
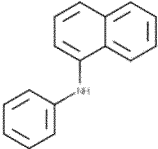
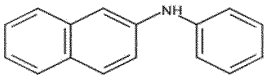
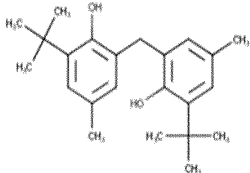
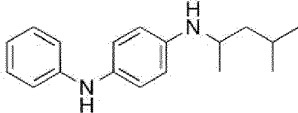
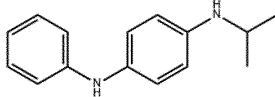
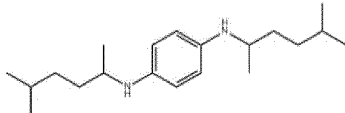
[Tableau 4]

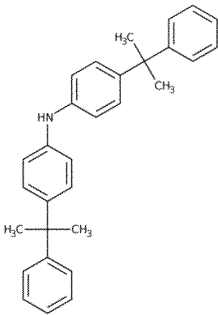
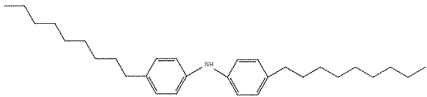
Ex.	Nom chimique	N° CAS	Formule développée
A	Dimère de p,p'-dioctyldiphenylamine ou dimère de DODPA	35972-72-6	
B	Trimère : 2DODPA / 1 OPAN	-	
C	Dimère de 4-Nonyl-n-(4-nonylphenyl)aniline ou [di(nC9)DPA] ₂	-	
D	(H,isoC8 DPA)(isoC4,isoC8 DPA)	-	
E	(isoC4,isoC8 DPA) ₂	-	

Ex.	Nom chimique	N° CAS	Formule développée
F	(DODPA)(OPAN)	-	
G	(H,isoC8 DPA)(isoC4,isoC8 DPA)(di-isoC8 DPA)	-	
H	(DODPA) ₃	-	
1	p,p'-dioctyldiphenylamine (DODPA)	15721-78-5	
2	N-(4-tert-octylphenyl)-1-naphthylamine (OPAN)	4572-51-4	
3	4,4'-Méthylène-bis-(2,6-di-tert-butylphénol) (MEDBP)	118-82-1	

Ex.	Nom chimique	N° CAS	Formule développée
4	Octadécyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propanoate Irganox® L107	2082-79-3	 R1 = nC₁₈H₃₇
5	Octyl 3-[4-hydroxy-3,5-bis(2-methyl-2-propanyl)phenyl]propanoate	125643-61-0	 R1 = nC₈H₁₇
6	2-éthylhexyl 3-[4-hydroxy-3,5-bis(2-méthyl-2-propanyl)phényl]propanoate Irganox® L145	144429-84-5	 R1 = 2Ethylhexyl
7	1,6-Hexanediyl bis{3-[4-hydroxy-3,5-bis(2-méthyl-2-propanyl)phényl]propanoate} Irganox® L109	35074-77-2	
8	2-[(2-{[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)propanoyl]oxy}éthyl)sulfanyl]éthyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)propanoate Irganox® L115	41484-35-9	
9	4-terbutyldiphénylamine en tant que composant de Irganox® L57 (68411-46-1)	4496-49-5	
10	Biphényl-4-ylamine	92-67-1	

Ex.	Nom chimique	N° CAS	Formule développée
11	Nonylphénol	25154-52-3	mélange d'isomères de position 
12	4-méthylbenzène-1,3-diamine	95-80-7	
13	2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-ditertpentylphénol	25973-55-1	
14	4-tert-butylphénol	98-54-4	
15	3,3-bis(4-hydroxyphenyl)-1,3-dihydro-2-benzofuran-1-one	77-09-8	
16	2,4-dinitrotoluène	121-14-2	
17	4-[(4-aminophényl)méthyl]aniline (MDA)	101-77-9	

Ex.	Nom chimique	N° CAS	Formule développée
18	N-phénylaniline ("Diphénylamine" DPA)	122-39-4	
19	N-phénylnaphthalène-1-amine (PAN (alpha))	90-30-2	
20	N-phénylnaphthalène-2-amine (PAN (beta))	135-88-6	
21	2-tert-butyl-6-[(3-tert-butyl-2-hydroxy-5-méthylphényl)méthyl]-4-méthylphénol	119-47-1	
22	N-(1,3-Diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine (6PPD)	793-24-8	
23	N-Isopropyl-N'-phényl-p-phénylènediamine (IPPD)	101-72-4	
24	N,N'-Bis(1,4-diméthylpentyl)-P-phénylènediamine (77PD)	3081-14-9	

Ex.	Nom chimique	N° CAS	Formule développée
25	Bis[4-(2-phényl-2-propyl)phényl]amine (NAUGARD® 445)	10081-67-1	
26	4-Nonyl-n-(4-nonylphenyl)aniline	24925-59-5	

[0106] Ainsi, les exemples nommés **A à H** sont selon l'invention et les exemples nommés **1 à 26** sont des exemples comparatifs (anti-oxydants et anti-ozonants standards).

[0107] Les résultats de la modélisation QSAR sont illustrés dans le tableau 5 ci-dessous :

[Tableau 5]

Ex.	QSAR Carcinogène	QSAR Mutagène	QSAR Reprotoxique	QSAR Neurotoxique
A	0,0	0,0	32,4	0,5
B	0,4	0,1	44,6	0,0
C	0,2	0,0	6,9	0,2
D	11,7	0,0	53,6	0,0
E	4,0	0,0	32,7	0,0
F	6,6	0,0	37,5	0,0
G	0,1	0,0	1,3	0,0
H	0,2	0,0	0,0	NA
1	64,1	8,0	60,0	0,4
2	86,0	31,6	83,5	6,0
3	72,9	0,2	60,0	2,4
4	84,2	3,1	74,9	0,5
5	83,3	5,5	76,4	2,9
6	85,6	3,5	76,7	5,4
7	74,7	0,3	67,3	0,0
8	69,5	0,3	76,4	0,0
9	78,0	19,4	84,1	30,0

Ex.	QSAR Carcinogène	QSAR Mutagène	QSAR Reprotoxique	QSAR Neurotoxique
10	93,1	84,7	94,0	83,3
11	91,8	28,5	93,2	37,2
12	99,6	96,7	99,4	93,0
13	96,0	40,1	85,9	8,1
14	95,5	71,4	89,0	73,2
15	86,2	13,9	83,3	3,3
16	99,1	93,6	94,0	43,9
17	98,7	93,5	98,5	70,1
18	95,5	79,7	95,5	95,7
19	92,4	73,3	88,1	70,8
20	90,6	78,2	88,5	59,9
21	85,8	5,0	76,4	9,1
22	77,3	21,1	78,8	8,8
23	87,3	40,4	88,2	11,2
24	90,2	38,2	91,0	17,2
25	63,6	55,6	83,5	11,0
26	34,8	4,1	72,8	8,7

- [0108]** Comme le montre le tableau 5 ci-dessus, les anti-oxydants comprenant un oligomère et/ou polymère comprenant au moins un motif de répétition diphénylamine et éventuellement au moins un motif de répétition phényl α -naphtylamine selon l'invention présentent à la fois une très faible neurotoxicité, reprotoxicité, mutagénicité, un faible caractère carcinogène. Au contraire, les composés composant les anti-oxydants anti-ozonants standards sont en général fortement toxiques, que ce soit en termes de neurotoxicité, reprotoxicité, mutagénicité et/ou du caractère carcinogène. A titre d'exemple, la 4-terbutyldiphénylamine (composant de Irganox® L57, ligne 9 du tableau) est évaluée comme particulièrement cancérigène, neurotoxique et reprotoxique et confirme ainsi l'importance de l'évaluation en cours sur la reprotoxicité (OECD 443) de cette molécule commanditée par l'ECHA. Il apparaît par conséquent essentiel de la remplacer par un composé faiblement, voire non toxique tel que proposé par l'invention. A titre d'exemples complémentaires, les PAN alpha et bêta (exemples 19 et 20) présentent toutes deux sur les 4 modèles QSAR (C, M, R et N) des niveaux de probabilité relative à la toxicité très élevés, ce qui ont font en conséquence des composés potentiellement particulièrement préoccupants.
- [0109]** Cet essai de modélisation QSAR démontre donc que les oligomères et/ou polymères comprenant au moins un motif de répétition diphénylamine et éventuellement au moins un motif de répétition phényl α -naphtylamine selon l'invention permettent de prévenir et/ou réduire la toxicité d'une composition à base de caoutchouc.

Exemple 2: Protocole d'évaluation de la toxicité par des essais in vivo sur organismes non vertébrés

[0110] Dans le but de compléter les essais de modélisation QSAR, la Demanderesse a mené des essais *in vivo* sur des modèles appelés planaires, micro-organismes invertébrés vivant dans l'eau possédant une sphère céphalique et un apparent système neuronal, utilisés dans la littérature pour évaluer la neurotoxicité, le neurodéveloppement et la reprotoxicité de composés préoccupants comme les pesticides et autres composés organophosphorés toxiques (Poirier et al. Médecine/Sciences (Paris) 2019 ; 35 (6-7) :544-8 « La planaire, un modèle animal original pour la toxicologie » ; D. Hagstrom et al. Archives of toxicology, 2017 91(8), 2837–2847 ; Zhang et al. TOXICOLOGICAL SCIENCES, 2018, 1–19 ; Ireland et al. Chemosphere, 2020, 253, 126718).

[0111] Les tests sont effectués dans des conditions proches de celles reportées dans la publication mentionnée (Zhang et al. TOXICOLOGICAL SCIENCES, 2018, 1–19).

[0112] Les conditions opératoires utilisées sont les suivantes :

- Nombre de concentrations d'essai par produit chimique : 5
- Plages de concentration : 0,22 mg/L - 22 mg/L par paliers semi-logarithmiques
- Organisme étudié : Planaires adultes entier
- Durée du test : 12 jours avec une évaluation des points de contrôle à 7 et 12 jours
- Points de contrôle : létalité, adhérence (production de mucus collant par la peau conduisant la planaire à être collée à une paroi plutôt que flottant), vitesse de déplacement, repos (prorata du temps de repos par rapport au temps consacré aux déplacements), phototaxie et « scrunching » (mode de déplacement spécifique nominalelement utilisé par le planaire en cas de danger, ici une chaleur excessive).
- Nombre de réplicas : 3

[0113] La méthodologie utilisée est la suivante

Tous les composés sont fournis sous forme de poudres. Un volume approprié de DMSO 100 % (Sigma) a été ajouté, comme indiqué sur les tubes, pour obtenir une solution mère à 4,4 mg/ml (soit 200 fois plus concentrée que la concentration maximale de test).

Chaque réplica a été préparé en utilisant un plateau de culture multi-screen à 48 puits en suivant la même procédure que celle décrite dans Zhang et al., Neurotoxicology and Teratology, 2019.

[Tableau 6]

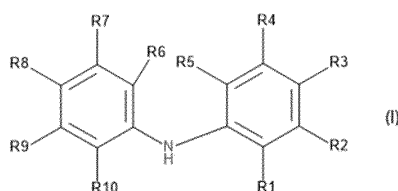
Ex.	Concentration à partir de laquelle sont observés des troubles du comportement potentiellement liés à des troubles cognitifs du planaire**	Concentration à partir de laquelle une mortalité significative du planaire est observée selon Zhang et al., Neurotoxicology and Teratology, 2019
A + B*	> 22 mg/L	> 22 mg/L
19	2,2 -3,9 mg/L	6,9 mg/L
22	1,5 mg/L	4,8 mg/L

Oligomères contenant majoritairement A et B : mélange oligomérique aminique à base de **DODPA et **OPAN** (i.e. : dont 0-5% de monomères, 25-30% de dimères A, 20-25% de trimères B, 15-20% de tétramères) obtenu selon la méthode décrite dans les demandes de brevets FR 2 924 122.*

- 5 ***Troubles du comportement enregistrés : adhérence (production de mucus collant par la peau conduisant le planaire à être collé à une paroi plutôt que flottant), vitesse de déplacement, repos (prorata du temps de repos par rapport au temps consacré aux déplacements), phototaxie et « scrunching » (mode de déplacement spécifique nominalement utilisé par le planaire en cas de danger, ici une chaleur excessive).*
- 10 **[0114]** Cet essai montre que les anti-oxydants selon l'invention (mélange des composés A et B) présente une faible toxicité in vivo, notamment en comparaison avec les anti-oxydants comparatifs PAN alpha et 6PPD.
- [0115]** Bien entendu, diverses autres modifications peuvent être apportées à l'invention dans le cadre des revendications annexées.

Revendications

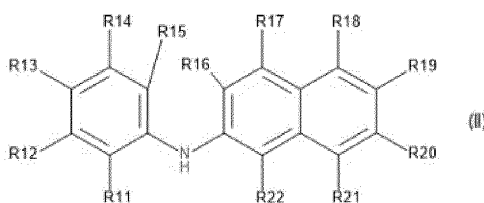
1. Utilisation d'au moins un antioxydant dans une composition lubrifiante, ledit au moins antioxydant comprenant au moins un oligomère et/ou polymère comprenant au moins un motif
5 de répétition diphénylamine de formule générale (I)



(I)

- dans laquelle chacun parmi **R1** à **R10** est choisi indépendamment parmi
un atome d'hydrogène,
un groupe alkyle qui est un groupe hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié comprenant
10 de 1 à 24 atomes de carbone et
un groupe aralkyle qui est un groupe alkyle tel que décrit ci-dessus dont au moins un des atomes de carbone est substitué par un groupe aryle monocyclique ou polycyclique aromatique hydrocarboné comprenant 5 à 14 atomes de carbone,
pour réduire et/ou prévenir la toxicité de ladite composition lubrifiante.
- 15 2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle la toxicité comprend une ou plusieurs des toxicités suivantes : la neurotoxicité, la reprotoxicité, la mutagénicité, la toxicité aiguë, le caractère carcinogène, la toxicité sur la synthèse, la dégradation, le transport et le mode d'action des hormones et l'écotoxicité.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle ledit oligomère et/ou polymère
20 comprend également au moins un motif de répétition phényl α -naphtylamine de formule générale (II) :



(II)

- dans laquelle chacun parmi **R11** à **R22** est choisi indépendamment parmi un atome d'hydrogène et un groupe alkyle qui est un groupe hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié
25 comprenant de 1 à 24 atomes de carbone.

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la au moins une diphénylamine de formule (I) est une diphénylamine alkylée dans laquelle au moins

un, de préférence deux, parmi **R1** à **R10** est un groupe alkyle ou aralkyle, tel qu'un groupe tert-butyle ou un groupe tert-octyle ou encore un groupe n-nonyle.

5 Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes 1 à 4, dans laquelle la au moins une diphénylamine de formule (I) est une diphénylamine alkylée dans laquelle au moins un, de préférence deux, parmi **R1** à **R5** est un groupe alkyle ou aralkyle, tel qu'un groupe ter-butyle ou un groupe tert-octyle et au moins un, de préférence deux, parmi **R6** à **R10** est un groupe alkyle ou aralkyle, tel qu'un groupe tert-butyle ou un groupe tert-octyle.

6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la diphénylamine de formule (I) est choisie dans le groupe constitué par la N,N-diphénylamine, la
10 N,N-di-(p-tert-butylphényl)amine, la N,N-di-(p-tert-octylphényl)amine, la N-(p-tert-butylphényl)-N-phénylamine, la N-(p-tert-octylphényl)-N-phénylamine, la N-(p-tert-butylphényl)-N-(p-tert-octylphényl)amine, les diphénylamine tert-butylé et/ou tert-octylé, les diphénylamine nonylées, et un quelconque mélange de celles-ci.

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes 3 à 6, dans laquelle
15 ledit oligomère et/ou polymère comprenant au moins un motif de répétition diphénylamine est choisi parmi un ou plusieurs des composés suivants : un dimère de di-t-octyl-diphénylamine, un trimère de di-t-octyl-diphénylamine, un trimère comprenant deux motifs di-t-octyl-diphénylamine et un motif N-(4-tert-octylphényl)-1-naphthylamine, et l'oligomère du mélange N,N-diphénylamine, la N,N-di-(p-tert-butylphényl)amine, la N,N-di-(p-tert-octylphényl)amine, la N-(p-tert-butylphényl)-
20 N-phénylamine, la N-(p-tert-octylphényl)-N-phénylamine, la N-(p-tert-butylphényl)-N-(p-tert-octylphényl)amine.

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 3 à 7, dans laquelle la phényl α -naphthylamine est la N-(4-tert-octylphényl)-1-naphthylamine.

9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes 3 à 8, dans lequel
25 polymère et/ou oligomère ne comprend dans sa structure que des motifs de répétition diphénylamine et éventuellement des motifs de répétition phényl α -naphthylamine.

10. Utilisation selon l'une des revendications précédentes 3 à 9, dans laquelle, l'oligomère et/ou le polymère comprenant au moins un motif de répétition diphénylamine de formule (I) et éventuellement au moins un motif de répétition phényl α -naphthylamine de formule (II) présente
30 une valeur QSAR pour la mesure de chacune des toxicité suivantes : la neurotoxicité (QSAR neurotoxique), la reprotoxicité (QSAR reprotoxique), la mutagénicité (QSAR mutagène) et le caractère carcinogène (QSAR carcinogène), correspondant à une valeur seuil statistique (%) soustrait d'un delta d'au moins 30%, ladite valeur seuil statistique étant déterminée, pour chacune desdites toxicité, par la modélisation QSAR selon la méthode décrite ci-après dans la partie
35 expérimentale.

11. Utilisation selon l'une quelconques des revendications 1 à 10, pour réduire et/ou prévenir la toxicité d'une composition lubrifiante dans un moteur d'un véhicule thermique.