

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
03 octobre 2024 (03.10.2024)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2024/200310 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07F 5/02 (2006.01) C10M 139/00 (2006.01)
C10M 105/78 (2006.01)

TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS,
ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2024/057866

(22) Date de dépôt international :
22 mars 2024 (22.03.2024)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
FR2302802 24 mars 2023 (24.03.2023) FR

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- en noir et blanc ; la demande internationale telle que déposée était en couleur ou en échelle de gris et est disponible sur PATENTSCOPE pour téléchargement.

(71) Déposant : TOTALENERGIES ONETECH [FR/FR] ;
La Défense 6, 2 Place Jean Millier, 92400 COURBEVOIE
(FR).

(72) Inventeurs : CENACCHI-PEREIRA, Ana-Maria ; TotalEnergies OneTech, Chemin du Canal, 69360 Solaize Cedex (FR). CHAO, Grégory ; TotalEnergies OneTech, Chemin du Canal, 69360 Solaize Cedex (FR). DOYEN, Valérie ; TotalEnergies OneTech, Chemin du Canal, 69360 Solaize Cedex (FR).

(74) Mandataire : CABINET NONY ; 11 rue Saint-Georges,
75009 PARIS (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH,

(54) Title: METHOD FOR SOLVENT-FREE SYNTHESIS OF AMINO SPIROBORONATE COMPOUNDS

(54) Titre : PROCÉDÉ DE SYNTHÈSE SANS SOLVANT DE COMPOSÉS AMINOSPIROBORONATES

(57) Abstract: The present invention relates to a method for synthesising an amino spiroboronate compound, comprising: (i) at least one step of reacting at least one hydroxybenzoic acid, optionally substituted with at least one hydrocarbon group, and at least one borated compound; and (ii) at least one step of neutralising the spiroboronate compound obtained at the end of step (i) with at least one amine, step (i) being carried out in the absence of solvent. The invention also relates to a method for preparing a lubricant composition comprising at least one step of mixing the amino spiroboronate compound obtained at the end of the synthesis method with at least one lubricating base oil.

(57) Abrégé : Procédé de synthèse sans solvant de composés aminospiroboronates. La présente demande concerne un procédé de synthèse d'un composé aminospiroboronate, comprenant: (i) au moins une étape de réaction entre au moins un acide hydroxybenzoïque, optionnellement substitué par au moins un groupement hydrocarboné, et au moins un composé boré; et (ii) au moins une étape de neutralisation du composé spiroboronate obtenu à l'issue de l'étape (i) avec au moins une amine, l'étape (i) étant opérée en l'absence de solvant. Elle concerne également un procédé de préparation d'une composition lubrifiante comprenant au moins une étape de mélange du composé aminospiroboronate obtenu à l'issue du procédé de synthèse avec au moins une huile de base lubrifiante.

WO 2024/200310 A1

Description**Titre : Procédé de synthèse sans solvant de composés aminospiroboronates****Domaine technique**

- 5 La présente invention concerne un nouveau procédé de synthèse de composés aminospiroboronates, plus particulièrement utiles à titre d'additifs dans des compositions lubrifiantes. Elle concerne également un procédé de synthèse d'une composition lubrifiante.

Technique antérieure

- 10 Les compositions lubrifiantes, dites encore plus simplement « lubrifiants », sont communément mises en œuvre dans les systèmes mécaniques à des fins principales de réduction des forces de frottement entre les différentes pièces métalliques en mouvement et pour prévenir une usure prématurée voire un endommagement de ces pièces, en particulier de leur surface.
- 15 Pour ce faire, une composition lubrifiante est classiquement composée d'une huile de base à laquelle sont généralement associés plusieurs additifs dédiés à stimuler les performances lubrifiantes de l'huile de base, mais aussi à procurer des performances supplémentaires.
- Parmi les additifs couramment utilisés dans le domaine des lubrifiants, peuvent être mentionnés les additifs détergents, qui permettent d'éviter la formation de dépôts à la surface
- 20 des pièces métalliques, nocifs pour le système mécanique, par dissolution des produits secondaires d'oxydation et de combustion.
- A ce titre, il a déjà été proposé de mettre en œuvre des composés aminospiroboronates dans des lubrifiants pour la lubrification de moteurs marins, notamment dans les demandes de brevet WO 2018/220007 A1 et WO 2018/220009 A1.
- 25 La synthèse de ces composés aminospiroboronates est réalisée à partir d'acide hydroxybenzoïque, en particulier d'acide salicylique ou un dérivé d'acide salicylique, et un composé de bore, en particulier l'acide borique, dans un milieu solvant constitué d'un ou plusieurs solvants aliphatiques ou aromatiques et/ou solvants polaires protiques, en particulier de mélanges d'eau, d'heptane et de méthanol.

30

Toutefois, l'utilisation de solvants, en particulier de solvants aliphatiques ou aromatiques ou encore de certains alcools, tel que le méthanol, est problématique à plusieurs titres.

Tout d'abord, la plupart des solvants mis en œuvre dans la synthèse des composés aminospiroboronates sont nocifs, voire toxiques, et représentent notamment un risque pour les opérateurs amenés à les manipuler.

Par ailleurs, les procédés industriels qui font intervenir des solvants ont un fort impact
5 environnemental et économique. En effet, il est généralement nécessaire d'éliminer le ou les solvants en fin de procédé, par exemple *via* une étape de distillation, qui engendre une consommation d'énergie importante. Également, et de manière évidente, le coût des solvants s'ajoute au coût des réactifs de synthèse.

10 Par conséquent, il existe un besoin de proposer un nouveau procédé de synthèse de composés aminospiroboronates, permettant de s'affranchir des inconvénients précités.

Exposé de l'invention

La présente invention vise à proposer un procédé de synthèse de composés
15 aminospiroboronates présentant un impact environnemental et économique réduit comparativement aux procédés déjà connus, tout en minimisant l'utilisation de composés nocifs pour l'homme.

Plus particulièrement, l'invention concerne, selon un premier de ses aspects, un procédé de synthèse d'un composé aminospiroboronate, comprenant :

- 20 (i) au moins une étape de réaction entre au moins un acide hydroxybenzoïque, optionnellement substitué par au moins un groupement hydrocarboné, et au moins un composé boré ; et
- (ii) au moins une étape de neutralisation du composé spiroboronate obtenu à l'issue de l'étape (i) avec au moins une amine,
- 25 l'étape (i) étant opérée en l'absence de solvant.

Par « *en l'absence de solvant* » ou encore « *sans solvant* », on entend que au moins l'étape (i) de réaction entre l'acide hydroxybenzoïque optionnellement substitué et le composé boré est réalisée en l'absence de tout solvant. Selon un mode de réalisation, les étapes (i) de
30 réaction entre l'acide hydroxybenzoïque optionnellement substitué et le composé boré ; et (ii) de neutralisation, sont réalisées en l'absence de tout solvant.

Comme illustré dans les exemples qui suivent, les inventeurs ont montré que la réaction entre au moins un dérivé d'acide salicylique et l'acide borique, opérée en l'absence de solvant, permet de synthétiser efficacement un composé spiroboronate.

En outre, selon les inventeurs, la neutralisation du composé spiroboronate ainsi obtenu à l'aide d'une amine, de préférence opérée également en l'absence de solvant, permet de synthétiser efficacement un composé aminospiroboronate.

Un procédé selon l'invention permet donc de pallier les problématiques humaines, environnementales et économiques causées par les solvants toujours présents dans les procédés de synthèse d'aminospiroboronates connus à ce jour.

10

D'autres caractéristiques, variantes et avantages du procédé selon l'invention ressortiront mieux à la lecture de la description et des exemples qui suivent, donnés à titre illustratif et non limitatif de l'invention.

15 Les expressions « compris entre ... et ... », « allant de ... à ... », « formé de ... à ... », et « variant de ... à ... », doivent se comprendre bornes incluses, sauf mention contraire.

Dans la description et les exemples, sauf indication contraire, les pourcentages sont des pourcentages pondéraux.

20 Brève description des dessins

[Fig 1] présente les spectres RMN ^1H superposés de l'intermédiaire spiroboronate obtenu par le procédé selon l'invention en exemple 1 et d'une référence du même composé spiroboronate.

[Fig 2] présente les spectres RMN ^{11}B de l'intermédiaire spiroboronate obtenu par le procédé selon l'invention en exemple 1 et d'une référence du même composé spiroboronate.

Description détaillée

ETAPE (i)

30

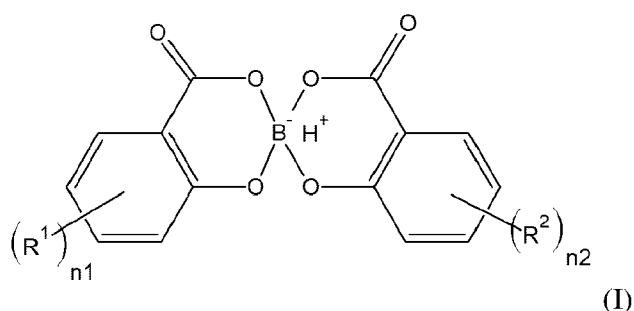
Intermédiaire spiroboronate

Comme indiqué précédemment, un procédé selon l'invention comprend (i) au moins une étape de réaction entre au moins un acide hydroxybenzoïque optionnellement substitué par au moins un groupement hydrocarboné et au moins un composé boré.

Le produit obtenu à l'issue de l'étape (i) est un composé spiroboronate.

- 5 En particulier, un composé spiroboronate au sens de la présente invention entend désigner un composé de formule (I) suivante :

[Chem 1]



dans laquelle :

- 10 n1 et n2 valent, indépendamment l'un de l'autre, 0, 1 ou 2 ; et
 R¹ et R² représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupement hydrocarboné comprenant de 1 à 50 atomes de carbone, en particulier de 5 à 25 atomes de carbone, et plus particulièrement de 10 à 20 atomes de carbone.
- 15 Les groupements hydrocarbonés considérés selon l'invention peuvent être éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes, par exemple -O-, -NH-, -N= et/ou -S-, en particulier -O- ou -NH- ; et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes -OH, -NH₂ et/ou -SH, en particulier -OH ou -NH₂.
- Selon un mode de réalisation particulier, les groupements R¹ et R² sont uniquement
- 20 composés d'atomes de carbone et d'hydrogène.
- Les groupements hydrocarbonés peuvent être notamment des groupes alkyles, alcényles, aryles ou aralkyles.
- Selon un mode de réalisation particulier, les substituants R¹ et R² représentent,
- 25 indépendamment l'un de l'autre, une chaîne aliphatique, linéaire ou ramifiée, comprenant de 1 à 50 atomes de carbone, en particulier de 5 à 30 atomes de carbone, notamment de 8 à 25 atomes de carbone, et plus particulièrement de 10 à 20 atomes de carbone.

Dans un mode de réalisation particulier, les substituants R^1 et R^2 peuvent représenter, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle, de préférence linéaire, en C_1 à C_{50} ; en particulier en C_5 à C_{30} , notamment en C_8 à C_{25} , et plus particulièrement en C_{10} à C_{20} , par exemple en C_{18} .

5

Selon un mode de réalisation particulier, n_1 et n_2 valent 0.

Selon un autre mode de réalisation particulier, n_1 et n_2 valent 1 ou 2.

Lorsque n_1 vaut 2 ou n_2 vaut 2, les groupements R^1 ou R^2 , portés par le même cycle, peuvent être identiques ou différents. De préférence, ils sont identiques.

- 10 Lorsque n_1 vaut 1 ou 2 et n_2 vaut 1 ou 2, les groupements R^1 et R^2 portés par chacun des cycles du composé spiroboronate peuvent être identiques ou différents. De préférence, ils sont identiques.

- 15 Selon un mode de réalisation particulier, le composé spiroboronate obtenu à l'issue de l'étape (i) est de formule (I) précitée, dans laquelle :

n_1 vaut 1 ou 2 ; n_2 vaut 1 ou 2 ; et

les groupements R^1 et R^2 , identiques, représentent des groupes alkyles, de préférence linéaires, en C_1 à C_{50} , en particulier en C_5 à C_{30} , notamment en C_8 à C_{25} , et plus particulièrement en C_{10} à C_{20} , par exemple en C_{18} .

20

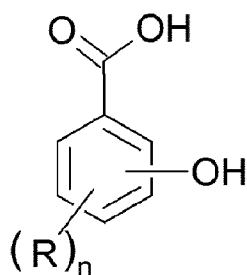
Acide hydroxybenzoïque

Comme mentionné précédemment, un procédé de synthèse selon l'invention met en œuvre au moins un acide hydroxybenzoïque optionnellement substitué par au moins un groupement hydrocarboné.

- 25 Selon un mode de réalisation, un procédé de synthèse selon l'invention met en œuvre un mélange d'au moins deux acides hydroxybenzoïques optionnellement substitués par au moins un groupement hydrocarboné distincts.

Au sens de l'invention, un acide hydroxybenzoïque optionnellement substitué par au moins un groupement hydrocarboné entend désigner tout composé de formule (II) suivante :

- 30 [Chem 2]



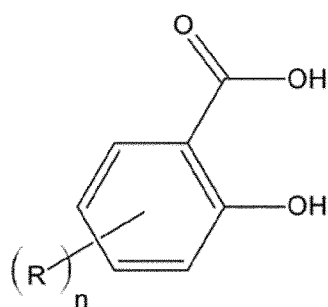
(II)

dans laquelle R est tel que défini précédemment pour R^1 et R^2 des composés spiroboronates de formule (I), et n est tel que défini précédemment pour n1 et n2.

- 5 Lorsqu'il est présent, le groupement R et la fonction hydroxyle peuvent être en position ortho, meta ou para par rapport à la fonction acide carboxylique, et l'un par rapport à l'autre.

Selon un mode de réalisation, l'acide hydroxybenzoïque optionnellement substitué est choisi parmi l'acide salicylique et ses dérivés, de formule (IIa) suivante :

10 [Chem 3]



(IIa)

dans laquelle n vaut 0, 1 ou 2 ; et

R représente un groupement hydrocarboné comprenant de 1 à 50 atomes de carbone, en particulier de 5 à 25 atomes de carbone, et plus particulièrement de 10 à 20 atomes de carbone.

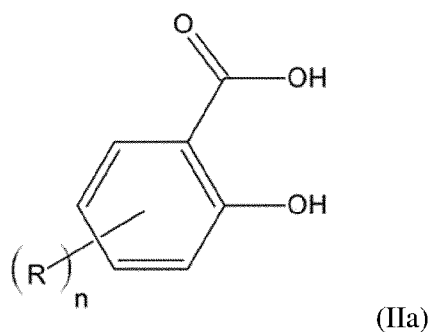
15

Ainsi, selon un mode de réalisation, un procédé de synthèse d'un composé aminospiroboronate selon l'invention comprend (i) au moins un étape de réaction entre :

- au moins un composé choisi parmi l'acide salicylique et ses dérivés, de formule (IIa)

20 suivante :

[Chem 4]



dans laquelle n vaut 0, 1 ou 2 ; et

R représente un groupement hydrocarboné comprenant de 1 à 50 atomes de carbone, en particulier de 5 à 25 atomes de carbone, et plus particulièrement de 10 à 20 atomes de carbone ; et

- d'au moins un composé boré, en particulier tel que défini ci-dessous, ladite étape (i) étant opérée en l'absence de solvant.

Selon ce mode de réalisation, le composé aminospiroboronate peut être plus simplement désigné « *composé aminosalicyle* ».

Selon un mode de réalisation particulier, R représente une chaîne aliphatique, linéaire ou ramifiée, comprenant de 1 à 50 atomes de carbone, en particulier de 5 à 30 atomes de carbone, notamment de 8 à 25 atomes de carbone, et plus particulièrement de 10 à 20 atomes de carbone.

Dans un mode de réalisation particulier, R représente un groupe alkyle, de préférence linéaire, en C₁ à C₅₀, en particulier en C₅ à C₃₀, notamment en C₈ à C₂₅, et plus particulièrement en C₁₀ à C₂₀, par exemple en C₁₈.

Selon un mode de réalisation particulier, n vaut 0.

Selon un autre mode de réalisation particulier, n vaut 1 ou 2, de préférence n vaut 1.

Lorsque n vaut 2, les groupements R peuvent être identiques ou différents. De préférence, ils sont identiques.

Selon un mode de réalisation particulier, un procédé selon l'invention met en œuvre un dérivé d'acide salicylique de formule (IIa) précitée, dans laquelle : n vaut 1 ou 2, de préférence n vaut 1 ; et

R représente un groupe alkyle, de préférence linéaire, en C₁ à C₅₀, en particulier en C₅ à C₃₀, notamment en C₈ à C₂₅, et plus particulièrement en C₁₀ à C₂₀, par exemple en C₁₈.

5 Selon un mode de réalisation encore plus particulier, l'acide hydroxybenzoïque optionnellement substitué est choisi parmi l'acide 2-hydroxy-5-octadécylbenzoïque et ses isomères, par exemple l'acide 2-hydroxy-4-(2-méthylheptadécyl)benzoïque, l'acide 2-hydroxy-5-(2-méthylheptadécyl)benzoïque et l'acide 2-hydroxy-6-(2-méthylheptadécyl)benzoïque, ou est un mélange d'isomères de l'acide 2-hydroxy-5-octadécylbenzoïque.

10

L'acide hydroxybenzoïque optionnellement substitué, en particulier l'acide salicylique et ses dérivés de formule (IIa) précitée, peut être synthétisé selon des méthodes de synthèse connues de l'homme du métier ou être disponible commercialement.

15 Notamment, les dérivés d'acide salicyliques peuvent être obtenus par hydroarylation d'un alcène par l'acide salicylique.

Composé boré

Comme mentionné précédemment, un procédé de synthèse selon l'invention met en œuvre au moins un composé boré.

20 Un composé boré au sens de l'invention entend désigner tout composé à base de bore.

En particulier, un composé boré peut-être choisi parmi l'acide borique (B(OH)₃), les acides boroniques, les esters boriques et boroniques, l'oxyde de bore et les complexes d'acide borique.

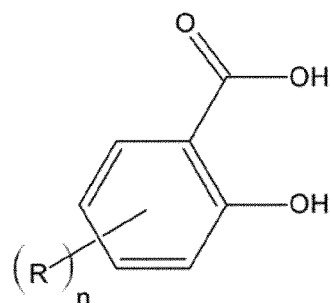
25 Plus particulièrement, le composé boré peut être choisi parmi l'acide borique ; l'oxyde de bore ; les complexes d'acide borique ; les borates de trialkyle, en particulier dans lesquels les groupes alkyles comprennent indépendamment les uns des autres de 1 à 4 atomes de carbone ; les acides boroniques présentant un groupement C₁-C₁₂ alkyle ; les acides boriques substitués par deux groupements alkyles, en particulier en C₁ à C₁₂ ; les acides boriques substitués par deux groupements aryles, en particulier en C₆ à C₁₂ ; les acides boriques
30 substitués par un ou deux groupements aralkyle, en particulier en C₇ à C₁₂, et des dérivés de ces composés obtenus par substitution d'au moins un groupe alkyle par un ou plusieurs groupe alcoxy.

Les complexes d'acide borique sont notamment des complexes du bore avec une ou plusieurs molécules comprenant une ou plusieurs fonctions alcools.

Selon un mode de réalisation, le composé boré est choisi parmi l'acide borique, les acides boroniques, l'oxyde de bore et les complexes d'acide borique, plus particulièrement parmi l'acide borique, l'oxyde de bore ; les complexes d'acide borique ; les acides boroniques présentant un groupement C₁-C₁₂ alkyle ; les acides boriques substitués par deux groupements alkyles, en particulier en C₁ à C₁₂ ; les acides boriques substitués par deux groupements aryles, en particulier en C₆ à C₁₂ ; les acides boriques substitués par un ou deux groupements aralkyle, en particulier en C₇ à C₁₂, et des dérivés de ces composés obtenus par substitution d'au moins un groupe alkyle par un ou plusieurs groupe alcoxy.

Selon un mode de réalisation particulier le composé boré est l'acide borique.

Ainsi, selon un mode de réalisation, un procédé de synthèse d'un composé aminospiroboronate comprend (i) au moins une étape de réaction entre :
- au moins un composé choisi parmi l'acide salicylique et ses dérivés, de formule (IIa) suivante :



(IIa)

dans laquelle n vaut 0, 1 ou 2, de préférence n vaut 1 ; et

R représente un groupement hydrocarboné comprenant de 1 à 50 atomes de carbone, en particulier de 5 à 25 atomes de carbone, et plus particulièrement de 10 à 20 atomes de carbone ; et

- de l'acide borique,
ladite étape (i) étant opérée en l'absence de solvant.

Dans le cadre de l'invention, on entend par :

- « groupement hydrocarboné », un radical saturé ou non, linéaire, ramifié ou cyclique, aromatique ou non, comprenant du carbone et de l'hydrogène ;
- « chaîne aliphatique », un groupe hydrocarboné constitué exclusivement d'atomes de carbone et d'hydrogène, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, non aromatique. De préférence, une chaîne aliphatique est une chaîne alkyle ;
- « alkyle », un groupe aliphatique saturé, linéaire ou ramifié ; par exemple, un alkyle en C_x à C_z représente une chaîne carbonée saturée de x à z atomes de carbone, linéaire ou ramifiée ;
- « alcényle », un groupe aliphatique mono- ou poly-insaturé, linéaire ou ramifié ;
- « aryle », un groupe aromatique mono- ou polycyclique, en particulier comprenant entre 6 et 10 atomes de carbones. A titre d'exemple de groupe aryle, on peut citer les groupes phényle ou naphthyle ;
- « aralkyle », un groupe aryle tel que défini précédemment, substitué par au moins un groupe alkyle tel que défini précédemment.

15

Conditions de l'étape (i)

Comme évoqué précédemment, un procédé selon l'invention comprend (i) au moins une étape de réaction entre : au moins un acide hydroxybenzoïque optionnellement substitué par au moins un groupement hydrocarboné ; et au moins un composé boré, réalisée en l'absence de solvant.

20

Par « *solvant* » on entend désigner au sens de l'invention plus particulièrement les solvants apolaire et/ou solvants polaires protiques.

Le milieu dans lequel est opérée la réaction est désigné « *milieu réactionnel* » dans la suite du texte.

25

Le milieu réactionnel peut être plus particulièrement maintenu, au cours du procédé de synthèse selon l'invention, dans des conditions de température comprise entre 20 °C et 150 °C, de préférence entre 80 °C et 140 °C, typiquement à 120°C.

Le milieu réactionnel peut être plus particulièrement maintenu, au cours du procédé de synthèse selon l'invention, dans des conditions de pression comprise entre 0,1 bar et 5 bar, de préférence sous pression atmosphérique.

30

Selon un mode de réalisation, la réaction entre au moins un acide hydroxybenzoïque optionnellement substitué et au moins un composé boré, en particulier tels que définis ci-dessus, est réalisée pendant une durée allant de 2 heures à 76 heures, de préférence de 20 heures à 40 heures, typiquement de 36 heures.

Selon un mode de réalisation, la réaction entre au moins un acide hydroxybenzoïque optionnellement substitué et au moins un composé boré, en particulier tels que définis ci-dessus, est réalisée sous atmosphère inerte, en particulier sous azote, sous argon....

10

Selon un mode de réalisation alternatif, la réaction entre au moins un acide hydroxybenzoïque optionnellement substitué et au moins un composé boré, en particulier tels que définis ci-dessus, est réalisée à l'air libre.

15 La réaction entre au moins un acide hydroxybenzoïque optionnellement substitué et au moins un composé boré, en particulier entre un dérivé de l'acide salicylique et l'acide borique, produit, outre un composé spiroboronate, de l'eau. En particulier, l'eau formée au cours de la réaction peut être éliminée en continu du milieu réactionnel. Cette élimination peut être réalisée à l'aide d'un dispositif dédié, par exemple un appareil Dean-Stark.

20

Selon un mode de réalisation, un procédé selon l'invention comprend en outre, une étape subséquente de refroidissement du milieu réactionnel, en particulier à une température comprise entre 0 °C et 70 °C, notamment entre 20 °C et 70 °C.

25 Comme évoqué précédemment, la réaction entre au moins un acide hydroxybenzoïque optionnellement substitué et au moins un composé boré est réalisée en l'absence de solvant. Par conséquent, l'acide hydroxybenzoïque et le composé boré sont introduits dans le milieu réactionnel sous une forme non diluée.

30 Le ratio molaire entre l'acide hydroxybenzoïque optionnellement substitué et le composé boré, en particulier tels que définis précédemment, peut être compris entre 2 :0,8 et 2 :1,2, de préférence est compris entre 2:0,9 et 2:1,1, typiquement égal à 2 :1.

ETAPE (ii)**Amine**

- 5 Comme mentionné précédemment, un procédé selon l'invention comprend (ii) au moins une étape de neutralisation du composé spiroboronate obtenu à l'issue de l'étape (i) avec au moins une amine.

Le choix des amines convenant à la mise en œuvre du procédé selon l'invention n'est pas limité, dans la mesure où elles permettent de neutraliser un composé spiroboronate issu de
10 l'étape (i).

Il est entendu que l'étape (ii) de neutralisation peut être réalisée à l'aide d'une amine ou d'un mélange de plusieurs amines, aptes à neutraliser le composé spiroboronate issu de l'étape (i).

- 15 La ou les amines peuvent être choisies parmi les monoamine ou les polyamines, à savoir les amines comprenant deux, trois, quatre fonctions amines (respectivement diamines, triamines et tétra-amines), ou plus de quatre fonctions amines. En particulier, au moins l'une des fonctions amines des amines convenant à l'invention est substituée par au moins un groupement hydrocarboné, de préférence par au moins un groupement alkyle ou alcényle en
20 C₁-C₄₀.

Selon un mode de réalisation, la ou les amines sont choisies parmi les polyamines grasses, en particulier parmi les triamines, les tétra-amines grasses, et les mélanges de telles polyamines.

25

- Les amines grasses sont principalement obtenues à partir d'acides carboxyliques gras. Les acides gras de départ pour obtenir des amines grasses peuvent être notamment choisis parmi les acides laurique, myristique, pentadécylique, palmitique, margarique, stéarique, nonadécylique, arachidique, hénéicosanoïque, béhénique, tricosanoïque, lignocérique, pentacosanoïque, cérotique, heptacosanoïque, montanique, nonacosanoïque, mélissique,
30 hentriacontanoïque, lacéroïque ou des acides gras insaturés tels que l'acide palmitoléique,

oléique, érucique, nervonique, linoléique, alinolénique, gamma-linolénique, di-homo-gamma-linolénique, arachidonique, éicosapentaénoïque, docosahexaénoïque.

Les acides gras préférés peuvent être issus de l'hydrolyse des triglycérides présents dans les huiles et graisses végétales et animales, telles que l'huile de coprah, de palme, d'olive, d'arachide, de colza, de tournesol, de soja, de coton, de lin, de ricin, de maïs, de carthame, de noix de coco, de suif....

Les huiles naturelles peuvent avoir été génétiquement modifiées de façon à enrichir leur teneur en certains acides gras. A titre d'exemple, on peut citer l'huile de colza ou l'huile de tournesol oléique.

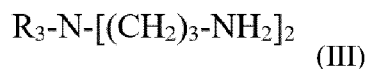
10 Dans un mode de réalisation, les monoamines ou polyamines grasses utilisées dans un procédé selon l'invention peuvent être obtenues à partir de ressources naturelles, végétales ou animales.

Une monoamine ou polyamine grasse peut contenir plusieurs chaînes grasses issues d'acides gras différents.

15

Selon un mode de réalisation, la ou les polyamines grasses comprennent au moins une triamine grasse de formule (III) :

[Chem 6]

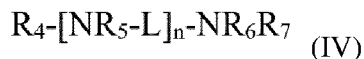


20 dans laquelle R_3 représente un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé comprenant au moins 10 atomes de carbone, de préférence de 10 à 22 atomes de carbone, préférentiellement de 14 à 22 atomes de carbone, plus préférentiellement de 16 à 20 atomes de carbone.

De préférence, l'étape (ii) de neutralisation peut mettre en œuvre un mélange de triamines grasses de formule (III) dans laquelle R_3 représente un groupement alkyle saturé comprenant de 16 à 18 atomes de carbone et d'amines de formule (III) dans laquelle R_3 représente un groupement alkyle mono-insaturé comprenant de 16 à 18 atomes de carbone.

30 Selon un mode de réalisation, l'amine peut être une diamine ou une triamine de formule (IV) suivante :

[Chem 7]



dans laquelle:

R_4 représente un groupement hydrocarboné comprenant entre 1 et 40 atomes de carbone, de préférence un groupement alkyle ou alcényle comprenant entre 1 et 40 atomes de carbone,

5 R_5 représente un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné comprenant entre 1 et 40 atomes de carbone, de préférence un groupement alkyle ou alcényle comprenant entre 1 et 40 atomes de carbone,

chaque L représente indépendamment un groupement hydrocarboné divalent comprenant entre 1 et 20 atomes de carbone, de préférence un groupement alkylène ou alcénylène
10 comprenant entre 1 et 20 atomes de carbone,

R_6 et R_7 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné comprenant entre 1 et 40 atomes de carbone, de préférence un groupement alkyle ou alcényle comprenant entre 1 et 40 atomes de carbone, et
n vaut 1 ou 2.

15

Avantageusement, R_4 représente un groupement alkyle ou alcényle linéaire, comprenant de 14 à 22 atomes de carbone, de préférence de 14 à 18 atomes de carbone, plus particulièrement de 16 à 18 atomes de carbone.

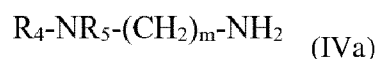
Avantageusement, R_5 , R_6 et R_7 représentent, indépendamment les uns des autres, un atome
20 d'hydrogène ou un groupement alkyle ou alcényle linéaire, comprenant de 14 à 22 atomes de carbone, de préférence de 14 à 18 atomes de carbone, plus particulièrement de 16 à 18 atomes de carbone.

Avantageusement, L est un groupement alkylène ou alcénylène linéaire. De préférence, L est un groupe alkylène linéaire comprenant de 2 à 4 atomes de carbone.

25

Selon ce mode de réalisation, l'amine peut être plus particulièrement de formule (IVa) :

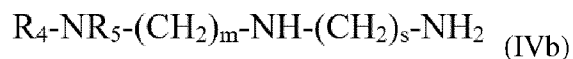
[Chem 8]



dans laquelle R_4 et R_5 sont tels que définis ci-dessus pour la formule (IV) et m vaut 2, 3 ou
30 4, de préférence m vaut 3.

Toujours selon ce mode de réalisation, l'amine peut être plus particulièrement de formule (IVb) :

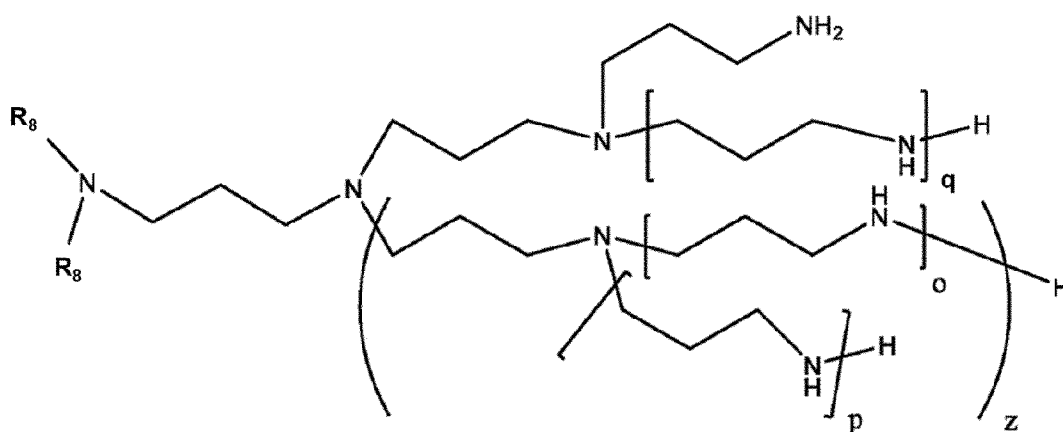
[Chem 9]



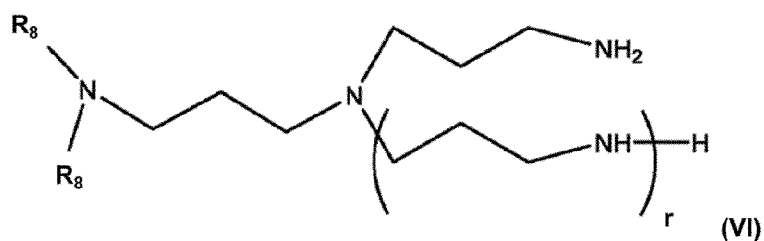
- 5 dans laquelle R_4 et R_5 sont tels que définis ci-dessus pour la formule (III), et m et s valent, indépendamment l'un de l'autre, 2, 3 ou 4, de préférence m et s sont égaux, plus particulièrement m et s valent 3.

- 10 Selon un mode de réalisation, l'amine peut être choisie parmi les di-alkyl(ène) polyalkylamines grasses de formule (V) ou (VI) suivante :

[Chem 10]



(V)



(VI)

dans lesquelles :

- chaque R_8 est indépendamment l'un de l'autre un groupement alkyle ou alcényle comprenant
 15 de 4 à 30 atomes de carbone,
 q et z valent, indépendamment l'un de l'autre 0, 1, 2 ou 3,

lorsque z est différent de 0, o et p valent, indépendamment l'un de l'autre 0, 1, 2 ou 3, et r vaut 1, 2 ou 3.

De préférence, q, o, p et z valent indépendamment les uns des autres 0, 1 ou 2, plus
5 préférentiellement q, o, p et z valent 0 ou 1.

En particulier, chaque R_8 est indépendamment l'un de l'autre un groupement alkyle ou alcényle, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire, comprenant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 14 à 18 atomes de carbone, plus préférentiellement de 16 à 18 atomes de
10 carbone.

Selon un mode de réalisation, les groupements R_8 sont identiques.

Selon un mode de réalisation préféré, l'amine convenant à la neutralisation opérée en étape
15 (ii) peut être un mélange d'amines grasses comprenant :

- des amines grasses de formule (V), pour lesquelles les groupements R_8 sont des groupements alkyles linéaires comprenant 16 à 18 atomes de carbone et q et z valent 0, et
- des amines grasses de formule (V) pour lesquelles les groupements R_8 sont des groupements alcényles linéaires comprenant 16 à 18 atomes de carbone et q et z valent 0.

20 En particulier, il s'agit d'un mélange d'amines grasses comprenant des amines grasses de formule (V) dans laquelle q et z valent 0, et les groupements R_8 sont issus d'huile de suif.

Selon certaines variantes, il peut être intéressant d'utiliser des groupements R_8 au moins partiellement hydrogénés, de préférence totalement hydrogénés.

25 En particulier, l'amine convenant à la neutralisation opérée en étape (ii) peut être un mélange d'amines grasses comprenant :

- des amines grasses de formule (VI), pour lesquelles les groupements R_8 sont des groupements alkyles linéaires comprenant 16 à 18 atomes de carbone et r vaut 1, et
- des amines grasses de formule (VI), pour lesquelles les groupement R_8 sont des
30 groupements alcényles linéaires comprenant 16 à 18 atomes de carbone et r vaut 1, les groupements R_8 étant au moins partiellement hydrogénés.

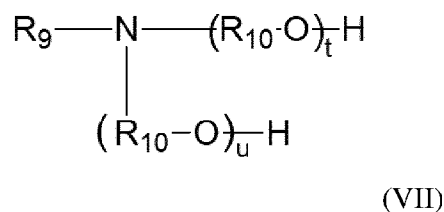
En particulier, il s'agit d'un mélange d'amines grasses comprenant des amines grasses de formule (VI) dans laquelle r vaut 1, et les groupements R_8 sont issus d'huile suif et sont au moins partiellement hydrogénés.

- 5 Selon un mode de réalisation, l'amine convenant à la neutralisation opérée en étape (ii) peut être une amine grasse alcoylée. Par « amine grasse alcoylée » on entend désigner une amine grasse dont au moins une fonction amine est substituée par au moins un groupement oxyde d'alkylène. Le ou les groupements oxyde d'alkylène peuvent être choisis parmi les groupements oxyde de (C₂-C₁₀)-alkylène, de préférence (C₂-C₄)-alkylène. Autrement dit,
- 10 le(s) groupement(s) oxyde d'alkylène peuvent être des groupements butoxyle, propoxyle et/ou éthoxyle.

L'amine grasse alcoylée peut être choisie parmi les monoamines grasses alcoylées ou les diamines grasses alcoylées.

- 15 Selon un mode de réalisation, l'amine convenant à la neutralisation opérée en étape (ii) peut être choisie parmi les monoamines grasses alcoylées, en particulier de formule (VII) suivante :

[Chem 11]



- 20 dans laquelle :

R_9 représente un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, de préférence mono-insaturé, comprenant de 16 à 20 atomes de carbone, en particulier de 16 à 18 atomes de carbone ;

- chaque R_{10} représente indépendamment un groupe alcane-di-yle comprenant de 2 à 4 atomes de carbone, de préférence 2 ou 3 atomes de carbone, plus préférentiellement un groupement $-(CH_2CH_2)-$; et
- 25

t et u valent indépendamment 0, 1 ou 2, au moins l'un de t ou u valant 1 ou 2.

Selon un mode de réalisation, une monoamone convenant à la neutralisation opérée en étape (ii) peut être choisie parmi l'éthylamine, la diméthylamine, la diéthylamine, la n-butylamine, la dibutylamine, l'allylamine, l'isobutylamine, la cocoamine, la stéarylamine, la laurylamine, la methyllaurylamine, l'oléylamine, la N-méthyl-octylamine, la dodécylamine, la diéthanolamine, la morpholine et l'octadécylamine, et leurs mélanges.

Les amines et mélanges d'amines tels que définis ci-dessus peuvent être obtenus par toute méthode connue de l'homme du métier. Des exemples de synthèse de telles amines sont notamment décrits dans les demandes WO 2018/220009 et WO 2018/220007. Des exemples de synthèse d'amines grasses alcoylées sont également décrits dans la demande FR 2 094 182.

Conditions de l'étape (ii)

Comme évoqué précédemment, un procédé selon l'invention comprend (ii) au moins une étape de neutralisation du composé spiroboronate obtenu à l'issue de l'étape (i) avec au moins une amine.

Selon un mode de réalisation, l'étape (ii) est opérée en l'absence de solvant.

Ainsi, selon ce mode de réalisation, un procédé de synthèse d'un composé aminospiroboronate selon l'invention comprend :

- (i) au moins une étape de réaction entre au moins un acide hydroxybenzoïque optionnellement substitué par au moins un groupement hydrocarboné et au moins un composé boré ; et
 - (ii) au moins une étape de neutralisation du composé spiroboronate obtenu à l'issue de l'étape (i) avec au moins une amine,
- les étapes (i) et (ii) étant opérées en l'absence de solvant.

Comme indiqué précédemment, par « *solvant* », on entend désigner au sens de l'invention plus particulièrement les solvants apolaires et/ou solvants polaires protiques.

Le milieu dans lequel est opérée la neutralisation est désigné « *milieu de neutralisation* » dans la suite du texte.

Selon un mode de réalisation, la ou les amines peuvent être introduites directement dans le milieu réactionnel de l'étape (i). Dans ce cas, le milieu de neutralisation correspond au milieu

réactionnel ci-dessus, comprenant en outre au moins une amine, en particulier telle que définie ci-dessus.

- Selon un autre mode de réalisation, la ou les amines peuvent être mises en contact avec un composé spiroboronate extrait du milieu réactionnel de l'étape (i), et ayant subi
5 éventuellement au moins une étape de purification.

Le milieu de neutralisation peut être plus particulièrement maintenu, au cours du procédé de synthèse selon l'invention, dans des conditions de température comprise entre 20 °C et 100 °C, de préférence entre 50 °C et 75 °C, typiquement à une température de 70 °C.

10

Le milieu de neutralisation peut être plus particulièrement maintenu, au cours du procédé de synthèse selon l'invention, dans des conditions de pression comprise entre 0,1 bar et 5 bar, de préférence sous pression atmosphérique.

- 15 Selon un mode de réalisation, la neutralisation du composé spiroboronate obtenu à l'issue de l'étape (i), est réalisée pendant une durée allant de 0,5 heures à 5 heures, de préférence de 1 heure à 4 heures.

- 20 Comme indiqué précédemment, l'étape (ii) du procédé selon l'invention peut être réalisée en l'absence de solvant.

Par conséquent, la ou les amines sont de préférence introduites dans le milieu de neutralisation sous une forme non diluée.

- 25 Selon un mode de réalisation, l'ensemble du procédé de synthèse d'un composé aminospiroboronate peut être opéré en l'absence de solvant. En d'autres termes, selon ce mode de réalisation, un procédé de synthèse d'un composé aminospiroboronate selon l'invention ne comprend aucune étape d'ajout, dans le milieu réactionnel et de neutralisation, de solvant.

- 30 Ainsi, un procédé selon l'invention peut avantageusement ne comprendre aucune étape d'élimination de solvant, en particulier ne comprend aucune étape de distillation.

APPLICATION DU PROCEDE

Comme évoqué précédemment, les composés aminospiroboronates synthétisés à l'aide d'un procédé selon l'invention s'avèrent tout particulièrement utiles à titre d'additifs dans des compositions lubrifiantes.

En particulier, un composé aminospiroboronate récupéré à l'issue d'un procédé selon l'invention peut être utilisé directement pour formuler une composition lubrifiante. Alternativement, un composé aminospiroboronate récupéré à l'issue d'un procédé selon l'invention peut subir au moins une étape subséquente visant à purifier le composé, par exemple par élimination de toute trace des réactifs de départ, en particulier d'acide hydroxybenzoïque optionnellement substitué, de composé boré et d'amine.

10

Ainsi, selon un mode de réalisation, l'invention concerne un procédé de préparation d'une composition lubrifiante, comprenant :

- (a) au moins une étape de synthèse d'un composé aminospiroboronate par un procédé selon l'invention ;
- 15 (b) au moins une étape de mélange du composé aminospiroboronate obtenu à l'issue de l'étape (a) avec au moins une huile de base lubrifiante ; et
- (c) éventuellement au moins une étape d'ajout d'au moins un additif lubrifiant dans le mélange obtenu à l'étape (b), en particulier distinct d'un composé aminospiroboronate.

20 En particulier, l'étape (a) correspondant au procédé de synthèse d'un composé aminospiroboronate selon l'invention, se décompose en deux sous-étapes (a-i) et (a-ii), dont les spécificités sont celles détaillées ci-dessus pour les étapes (i) et (ii) du procédé selon l'invention.

En d'autres termes, un procédé de préparation d'une composition lubrifiante selon l'invention comprend plus particulièrement :

- (a-i) au moins une étape de réaction entre au moins un acide hydroxybenzoïque optionnellement substitué par au moins un groupement hydrocarboné et au moins un composé boré, opérée en l'absence de solvant ;
- (a-ii) au moins une étape de neutralisation du composé spiroboronate obtenu à l'issue de l'étape (a-i) avec au moins une amine ;
- 30 (b) au moins une étape de mélange du composé aminospiroboronate obtenu à l'issue de l'étape (a-ii) avec au moins une huile de base lubrifiante ; et

(c) éventuellement au moins une étape d'ajout d'au moins un additif lubrifiant dans le mélange obtenu à l'étape (b), en particulier distinct d'un composé aminospiroboronate.

5 Il est ainsi entendu que l'ensemble des caractéristiques et modes particuliers relatifs au procédé de synthèse d'un composé aminospiroboronate, s'applique également au procédé de préparation d'une composition lubrifiante selon l'invention.

Le composé aminospiroboronate issu d'un procédé selon l'invention peut être récupéré selon toute méthode usuelle connue de l'homme du métier.

10

La ou les huiles de base lubrifiantes sont des huiles de base conventionnellement utilisées dans le domaine des lubrifiants, telles que les huiles minérales, synthétiques ou naturelles, animales ou végétales ou leurs mélanges.

15 Il peut s'agir d'un mélange de plusieurs huiles de base, par exemple un mélange de deux, trois, ou quatre huiles de base.

Ces huiles de base peuvent être en particulier des huiles d'origines minérales ou synthétiques appartenant aux groupes I à V selon les classes définies dans la classification API (ou leurs équivalents selon la classification ATIEL) et présentées dans le tableau suivant ou leurs mélanges.

20 [Tableau 1]

	Teneur en saturés	Teneur en soufre	Indice de viscosité (VI)
Groupement I Huiles minérales	< 90 %	> 0,03 %	$80 \leq VI < 120$
Groupement II Huiles hydrocraquées	≥ 90 %	$\leq 0,03$ %	$80 \leq VI < 120$
Groupement III Huiles hydrocraquées ou hydro-isomérisées	≥ 90 %	$\leq 0,03$ %	≥ 120
Groupement IV	Polyalphaoléfines (PAO)		
Groupement V	Esters et autres bases non incluses dans les groupes I à IV		

Le ou les additifs lubrifiants peuvent être de tout type convenant à une utilisation dans un lubrifiant et choisis en fonction de la destination du lubrifiant.

- 5
- Les additifs peuvent être introduits individuellement et/ou sous la forme de mélange comme ceux déjà commercialisés pour les formulations commerciales de lubrifiants pour moteurs de véhicules, avec un niveau de performance tel que défini par l’ACEA (Association des Constructeurs Européens d’Automobiles) et/ou l’API (American Petroleum Institute), connus de l’homme du métier.
- 10
- Ces additifs peuvent notamment être choisis parmi les additifs modificateur le frottement, les additifs extrême-pression, les additifs anti-usure, les détergents, les antioxydants, les agents améliorant l’indice de viscosité (VI), les agents abaissant le point d’écoulement (PPD), les dispersants, les agents antimousse, les épaississants et leurs mélanges.
- Ces additifs peuvent être ajoutés en une quantité appropriée déterminée par l’homme du
- 15
- métier.

L’invention va maintenant être décrite au moyen des exemples suivants, donnés à titre illustratif et non limitatif de l’invention.

20

Exemple

Caractérisation des molécules synthétisées

La caractérisation des molécules synthétisées est réalisée par analyse RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) et RMN ^{11}B (CDCl_3 , 128 MHz), selon des méthodes conventionnelles et connues de l'homme du métier.

5 Certains spectres RMN ainsi obtenus sont présentés en figures 1 et 2.

Exemple 1

Préparation d'un composé aminospiroboronate conformément au procédé selon l'invention.

10

(i) Synthèse d'un intermédiaire spiroboronate conformément à l'étape (i) du procédé selon l'invention

Un dérivé d'acide salicylique est préalablement préparé par hydroarylation du 1-octadécène par l'acide salicylique en présence d'une quantité catalytique d'acide méthanesulfonique (0,3 éq.), pendant 24 heures à 120 °C. A la fin de la réaction, le milieu est dilué dans l'heptane, puis la phase organique est lavée avec de la saumure et de l'eau, de manière à éliminer le catalyseur.

Dans un ballon tricol muni d'un appareil Dean-Stark pour éliminer l'eau, sous atmosphère inerte (argon ou azote), est d'abord introduit le dérivé d'acide salicylique obtenu précédemment (5 g ; 12,8 mmol ; 2 éq). L'acide borique (0,40 g ; 6,4 mmol ; 1 éq) est ensuite ajouté. Le milieu est chauffé à 120 °C pendant 36 heures.

20 Le milieu est ensuite refroidi à 60 °C, et le produit de la réaction est récupéré avec un rendement de 89 %.

25 Les spectres RMN ^1H et ^{11}B (CDCl_3) de ce produit sont comparé aux spectres RMN ^1H et ^{11}B (CDCl_3) d'un composé spiroboronate de référence, répondant à la formule (I) dans laquelle R^1 et R^2 représentent chacun un groupement comprenant 18 atomes de carbone et n_1 et n_2 valent 1, synthétisé en milieu solvant, comme détaillé en exemple 4 de la demande PCT/EP2022/077850 non encore publiée (Figures 1 et 2).

30

Comme on peut le voir sur la figure 1, les spectres RMN ^1H du produit intermédiaire obtenu selon le procédé de l'invention et du produit de référence sont très similaires.

De même, l'analyse des spectres RMN ^{11}B du produit intermédiaire obtenu selon le procédé de l'invention et du produit de référence (figure 2) montrent des résultats similaires, à savoir un pic à 3,80 ppm pour l'intermédiaire selon l'invention et 3,64 ppm pour le composé spiroboronate de référence.

- 5 Ceci démontre que le produit obtenu à l'issue de l'étape (i) est un composé spiroboronate.

(ii) Synthèse du composé aminospiroboronate par neutralisation conformément à l'étape (ii) du procédé selon l'invention

- Le composé spiroboronate obtenu à l'issue de l'étape (i) peut être neutralisé sous forme
10 d'ammonium, *via* l'addition, à 70 °C d'une amine judicieusement choisie, en particulier d'une amine telle que définie dans la description ci-dessus.

Exemple 2

- Préparation d'un second composé aminospiroboronate conformément au procédé
15 selon l'invention.**

(i) Synthèse d'un intermédiaire spiroboronate conformément à l'étape (i) du procédé selon l'invention

- Un dérivé d'acide salicylique est préalablement préparé par hydroarylation du 1-octadécène
20 par l'acide salicylique en présence d'une quantité catalytique d'acide méthanesulfonique (0,3 éq.), pendant 24 heures à 120 °C. A la fin de la réaction, le milieu est dilué dans l'heptane, puis la phase organique est lavée avec de la saumure et de l'eau, de manière à éliminer le catalyseur.

- Dans un ballon tricol muni d'un appareil Dean-Stark pour éliminer l'eau et d'un agitateur
25 mécanique, sous atmosphère inerte (argon ou azote), est d'abord introduit le dérivé d'acide salicylique obtenu précédemment (120 g ; 307 mmol ; 2 éq). L'acide borique (9,6 g ; 155 mmol ; 1 éq) est ensuite ajouté. Le milieu est chauffé à 110 °C pendant 3 jours.

De l'azote est bullé dans le milieu afin d'entraîner plus facilement l'eau dans le Dean-Stark.
Le milieu est chauffé à 110 °C pendant 2 jours.

- 30 Le milieu est ensuite refroidi à 60 °C, et 129 g de produit sont récupérés, correspondant à un rendement de 84 %.

(ii) Synthèse du composé aminospiroboronate par neutralisation conformément à l'étape (ii) du procédé selon l'invention

Le composé spiroboronate obtenu à l'issue de l'étape (i) peut être neutralisé sous forme d'ammonium, via l'addition, à 70 °C d'une amine judicieusement choisie, en particulier

5 d'une amine telle que définie dans la description ci-dessus.

Revendications

1. Procédé de synthèse d'un composé aminospiroboronate, comprenant :

(i) au moins une étape de réaction entre au moins un acide hydroxybenzoïque, optionnellement substitué par au moins un groupement hydrocarboné, et au moins un

5 composé boré ; et

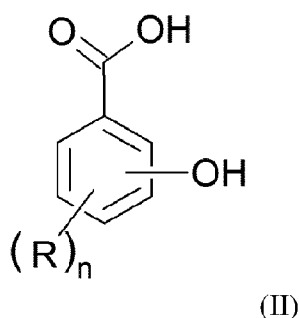
(ii) au moins une étape de neutralisation du composé spiroboronate obtenu à l'issue de l'étape (i) avec au moins une amine,

l'étape (i) étant opérée en l'absence de solvant.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape (ii) est également opérée en

10 l'absence de solvant.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel l'acide hydroxybenzoïque optionnellement substitué par au moins un groupement hydrocarboné est de formule (II) :

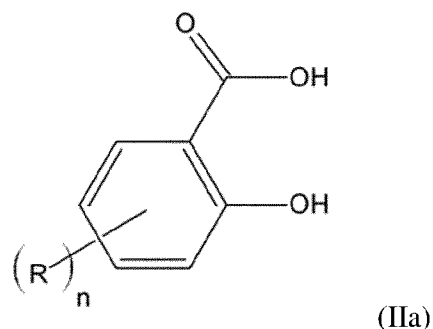


dans laquelle n vaut 0, 1 ou 2 ; et

15 R représente un groupement hydrocarboné comprenant de 1 à 50 atomes de carbone, en particulier de 5 à 25 atomes de carbone, et plus particulièrement de 10 à 20 atomes de carbone.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'acide hydroxybenzoïque optionnellement substitué par au moins un groupement hydrocarboné est

20 choisi parmi l'acide salicylique et ses dérivés, de formule (IIa) suivante :



dans laquelle n vaut 0, 1 ou 2, de préférence n vaut 1 ; et

R représente un groupement hydrocarboné comprenant de 1 à 50 atomes de carbone, en particulier de 5 à 25 atomes de carbone, et plus particulièrement de 10 à 20 atomes de carbone.

- 5 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 ou 4, dans lequel R représente un groupe alkyle, de préférence linéaire, en C₁ à C₅₀, en particulier en C₅ à C₃₀, notamment en C₈ à C₂₅, et plus particulièrement en C₁₀ à C₂₀, par exemple en C₁₈.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composé boré est choisi parmi l'acide borique, les acides boroniques, les esters boriques et
10 boroniques, l'oxyde de bore et les complexes d'acide borique.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composé boré est choisi parmi l'acide borique ; l'oxyde de bore ; les complexes d'acide borique ; les borates de trialkyle, en particulier dans lesquels les groupes alkyles comprennent indépendamment les uns des autres de 1 à 4 atomes de carbone ; les acides
15 boroniques présentant un groupement C₁-C₁₂ alkyle; les acides boriques substitués par deux groupements alkyles, en particulier en C₁ à C₁₂; les acides boriques substitués par deux groupements ayles, en particulier en C₆ à C₁₂ ; les acides boriques substitués par un ou deux groupements aralkyle, en particulier en C₇ à C₁₂, et des dérivés de ces composés obtenus par substitution d'au moins un groupe alkyle par un ou plusieurs groupe alcoxy, de préférence
20 dans lequel le composé boré est l'acide borique.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ratio molaire entre l'acide hydroxybenzoïque optionnellement substitué par au moins un groupement hydrocarboné et le composé boré, est compris entre 2 :0,8 et 2 :1,2, de préférence est compris entre 2 :0,9 et 2 :1,1.
- 25 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'amine est choisie parmi les polyamines, en particulier parmi les polyamines grasses, plus particulièrement parmi les triamines et les tétra-amines grasses, et les mélanges de telles polyamines.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel l'amine est
30 choisie parmi les monoamines, en particulier parmi les monoamines grasses alcoxylées, l'éthylamine, la diméthylamine, la diéthylamine, la n-butylamine, la dibutylamine, l'allylamine, l'isobutylamine, la cocoamine, la stéarylamine, la laurylamine, la

methyllaurylamine, l'oléylamine, la N-méthyl-octylamine, la dodécylamine, la diéthanolamine, la morpholine et l'octadécylamine, et les mélanges de telles monoamines.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'amine est choisie parmi les monoamines et polyamines grasses obtenues à partir de ressources
5 naturelles, végétales ou animales.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le milieu de neutralisation de l'étape (ii) est maintenu dans des conditions de température comprise entre 20 °C et 100 °C, de préférence entre 50 °C et 75 °C.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la
10 neutralisation du composé spiroboronate obtenu à l'issue de l'étape (i), est réalisée pendant une durée allant de 0,5 heures à 5 heures, de préférence de 1 heure à 4 heures.
14. Procédé de préparation d'une composition lubrifiante comprenant :
 - (a) au moins une étape de synthèse d'un composé aminospiroboronate par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 ;
 - 15 (b) au moins une étape de mélange du composé aminospiroboronate obtenu à l'issue de l'étape (a) avec au moins une huile de base lubrifiante ; et
 - (c) éventuellement au moins une étape d'ajout d'au moins un additif lubrifiant dans le mélange obtenu à l'étape (b), en particulier distinct d'un composé aminospiroboronate.

Figure 1

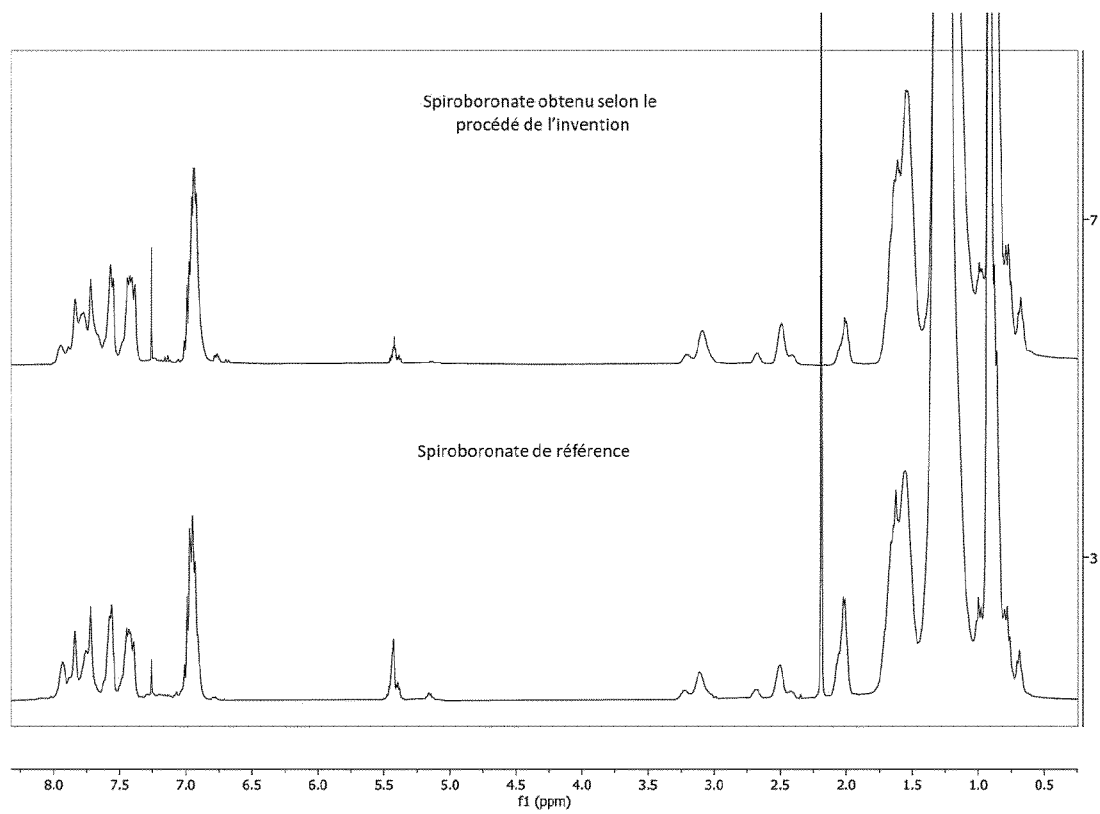
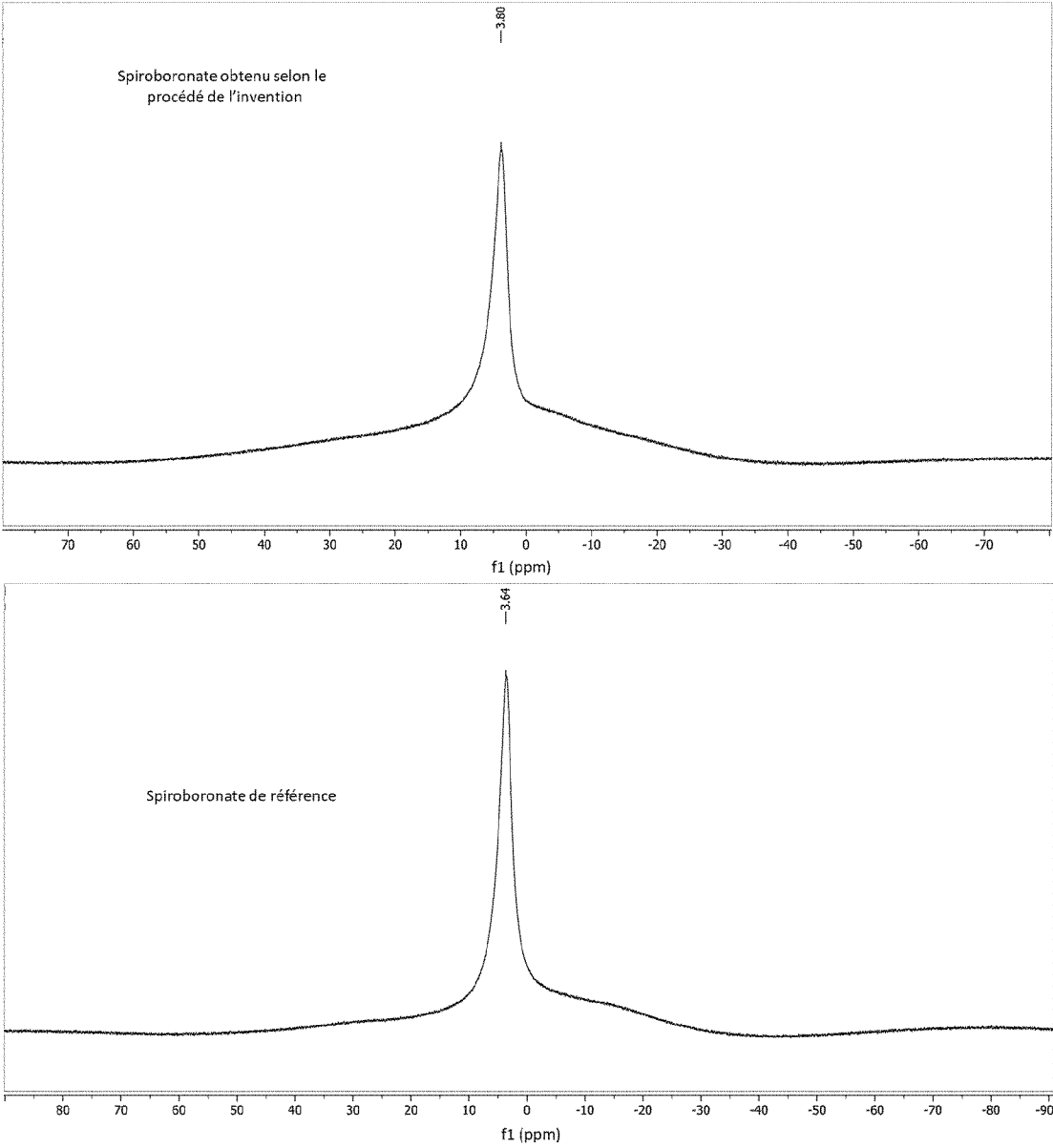


Figure 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2024/057866

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C07F 5/02*(2006.01)i; *C10M 105/78*(2006.01)i; *C10M 139/00*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F; C10M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2014011720 A1 (ANTZUTKIN OLEG N [SE] ET AL) 09 January 2014 (2014-01-09) example 5, page 7, paragraph [0002]	1-14
A	JP 2017165858 A (YAMADA CHEM CO) 21 September 2017 (2017-09-21) paragraph [0157]	1-14
A	US 2003127020 A1 (SMITH THOMAS W [US] ET AL) 10 July 2003 (2003-07-10) example III, page 15	1-14
Y	ROSE MALCOLM E. ET AL. "Negative-ion electrospray and fast atom bombardment mass spectrometry of esters of boron acids" <i>OMS. ORGANIC MASS SPECTROMETRY.</i> , GB, Vol. 27, No. 8, 01 August 1992 (1992-08-01), pages 876-882 DOI: 10.1002/oms.1210270806 ISSN: 0030-493X, XP093097977 scheme 2, page 877	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 May 2024

Date of mailing of the international search report

19 June 2024

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands (Kingdom of the)

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Bourghida, E

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2024/057866

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2014011720	A1	09 January 2014	BR	112013023928	A2	24 October 2017
				CA	2831286	A1	27 September 2012
				CN	103429719	A	04 December 2013
				EP	2688992	A1	29 January 2014
				JP	5920900	B2	18 May 2016
				JP	2014508847	A	10 April 2014
				KR	20140023292	A	26 February 2014
				RU	2013146911	A	27 April 2015
				SE	1150255	A1	23 September 2012
				US	2014011720	A1	09 January 2014
				WO	2012128714	A1	27 September 2012

JP	2017165858	A	21 September 2017	JP	6674174	B2	01 April 2020
				JP	2017165858	A	21 September 2017

US	2003127020	A1	10 July 2003	NONE			

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07F5/02 C10M105/78 C10M139/00 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C07F C10M		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 2014/011720 A1 (ANTZUTKIN OLEG N [SE] ET AL) 9 janvier 2014 (2014-01-09) exemple 5 page 7, paragraphe [0002] -----	1 - 14
A	JP 2017 165858 A (YAMADA CHEM CO) 21 septembre 2017 (2017-09-21) paragraphe [0157] -----	1 - 14
A	US 2003/127020 A1 (SMITH THOMAS W [US] ET AL) 10 juillet 2003 (2003-07-10) exemple III page 15 ----- - / - -	1 - 14
<div>☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</div> <div>☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</div>		
<div>* Catégories spéciales de documents cités:</div> <div><div>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</div><div>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets</div></div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 29 mai 2024		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 19/06/2024
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Bourghida, E

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	<p>ROSE MALCOLM E. ET AL: "Negative-ion electrospray and fast atom bombardment mass spectrometry of esters of boron acids", OMS. ORGANIC MASS SPECTROMETRY., vol. 27, no. 8, 1 août 1992 (1992-08-01), pages 876-882, XP093097977, GB ISSN: 0030-493X, DOI: 10.1002/oms.1210270806 schéma 2 page 877</p> <p>-----</p>	1 - 14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2024/057866

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2014011720 A1	09-01-2014	BR 112013023928 A2	24-10-2017
		CA 2831286 A1	27-09-2012
		CN 103429719 A	04-12-2013
		EP 2688992 A1	29-01-2014
		JP 5920900 B2	18-05-2016
		JP 2014508847 A	10-04-2014
		KR 20140023292 A	26-02-2014
		RU 2013146911 A	27-04-2015
		SE 1150255 A1	23-09-2012
		US 2014011720 A1	09-01-2014
		WO 2012128714 A1	27-09-2012

JP 2017165858 A	21-09-2017	JP 6674174 B2	01-04-2020
		JP 2017165858 A	21-09-2017

US 2003127020 A1	10-07-2003	AUCUN	
