



(11)

EP 3 099 721 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
06.03.2019 Bulletin 2019/10

(51) Int Cl.:
C08F 230/06 (2006.01) **C10M 145/14 (2006.01)**
C08L 43/00 (2006.01) **C08F 220/20 (2006.01)**

(21) Numéro de dépôt: **15700905.1**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/EP2015/051518

(22) Date de dépôt: **26.01.2015**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2015/110643 (30.07.2015 Gazette 2015/30)

**(54) COMPOSITIONS LUBRIFIANTES COMPRENANT DES COPOLYMERES THERMOASSOCIATIFS
ET ECHANGEABLES**

SCHMIERMITTELZUSAMMENSETZUNGEN MIT THERMOASSOZIATIVEN UND
AUSTAUSCHBAREN COPOLYMEREN

LUBRICATING COMPOSITIONS COMPRISING THERMOASSOCIATIVE AND EXCHANGEABLE
COPOLYMERS

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

(30) Priorité: **27.01.2014 FR 1450657**

(43) Date de publication de la demande:
07.12.2016 Bulletin 2016/49

(73) Titulaires:

- **Total Marketing Services**
92800 Puteaux (FR)
- **Ecole Supérieure de Physique et de Chimie
Industrielles de la Ville de Paris**
75231 Paris Cedex 05 (FR)
- **Centre National de la Recherche Scientifique
(C.N.R.S.)**
75794 Paris Cedex 16 (FR)

(72) Inventeurs:

- **NGUYEN, Thi Hang Nga**
F-94270 Le Kremlin Bicêtre (FR)
- **NICOLAY, Renaud**
F-91370 Verrières le Buisson (FR)
- **IOVINE, Raphaële**
F-69440 Mornant (FR)
- **ILIOPOULOS, Ilias**
F-75012 Paris (FR)

(74) Mandataire: **Corizzi, Valérie**
PACT-IP
37, rue Royale
92210 Saint-Cloud (FR)

(56) Documents cités:
EP-A1- 0 570 073 US-A- 4 401 797

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

DescriptionDOMAINE DE L'INVENTION

- 5 [0001] La présente invention concerne une composition résultant du mélange d'au moins une huile lubrifiante, au moins un copolymère statistique A1, et au moins un composé A2 comprenant au moins deux fonctions esters boroniques; le copolymère statistique A1 résulte de la copolymérisation d'au moins un premier monomère M1 portant des fonctions diols et d'au moins un second monomère M2 de structure chimique différente de celle du monomère M1.
- 10 [0002] L'invention concerne également l'utilisation de cette composition pour lubrifier une pièce mécanique.
- [0003] Le domaine de la présente invention est celui des lubrifiants.

ARRIÈRE-PLAN TECHNIQUE

- 15 [0004] Les compositions lubrifiantes sont des compositions appliquées entre les surfaces, notamment métalliques, de pièces mobiles. Elles permettent de réduire le frottement et l'usure entre deux pièces en contact et en mouvement l'une par rapport à l'autre. Elles servent également à dissiper une partie de l'énergie thermique engendrée par ce frottement. Les compositions lubrifiantes forment un film protecteur entre les surfaces des pièces sur lesquelles elles sont appliquées.
- 20 [0005] Les compositions utilisées pour la lubrification de pièces mécaniques sont généralement constituées d'une huile de base et d'additifs. L'huile de base, notamment d'origine pétrolière ou synthétique, présente des variations de viscosité avec lorsqu'on fait varier la température.
- 25 [0006] En effet, lorsque la température d'une huile de base augmente, sa viscosité diminue et lorsque la température de l'huile de base diminue, sa viscosité augmente. Or, l'épaisseur du film protecteur est proportionnelle à la viscosité, donc dépend aussi de la température. Une composition présente de bonnes propriétés lubrifiantes si l'épaisseur du film protecteur reste sensiblement constante quelles que soient les conditions et la durée d'utilisation du lubrifiant.
- 30 [0007] Dans un moteur à combustion interne, une composition lubrifiante peut être soumise à des changements de température externes ou internes. Les changements de température externes sont dus aux variations de température de l'air ambiant, telles que les variations de température entre l'été et l'hiver par exemple. Les changements de température internes résultent de la mise en oeuvre du moteur. La température d'un moteur est plus basse lors de sa phase de démarrage, notamment par temps froid, que lors d'une utilisation prolongée. Par conséquent, l'épaisseur du film protecteur peut varier dans ces différentes situations.
- 35 [0008] Il existe donc un besoin de disposer d'une composition lubrifiante possédant de bonnes propriétés de lubrification et dont la viscosité est peu sujette aux variations de température.
- [0009] Il est connu d'ajouter des additifs améliorant la viscosité d'une composition lubrifiante. Ces additifs ont pour fonction de modifier le comportement rhéologique de la composition lubrifiante. Ils permettent de favoriser une viscosité sensiblement constante sur une plage de température à laquelle la composition lubrifiante est utilisée. Par exemple, ces additifs limitent la diminution de la viscosité de la composition lubrifiante lorsque la température s'élève ou limitent l'augmentation de la viscosité de la composition lubrifiante lorsque la température diminue.
- 40 [0010] Les additifs améliorant la viscosité (ou additifs améliorant l'indice de viscosité) actuellement utilisés sont des polymères tels que les polyalpha-oléfines, les polyméthacrylates de méthyle, les copolymères résultant de la polymérisation d'un monomère éthylénique et d'une alpha-oléfine. Ces polymères sont de hauts poids moléculaires. En général, la contribution de ces polymères au contrôle de la viscosité est d'autant plus importante que leur poids moléculaire est élevé.
- 45 [0011] Cependant, les polymères de haut poids moléculaire présentent l'inconvénient d'avoir une faible résistance au cisaillement permanent par rapport aux polymères de même nature mais de taille plus faible.
- 50 [0012] Or, une composition lubrifiante est soumise à des contraintes de cisaillement importantes notamment dans les moteurs à combustion interne, où les surfaces en frottement ont un écartement très faible et les pressions exercées sur les pièces sont élevées. Ces contraintes de cisaillement sur les polymères de haut poids moléculaire entraînent des coupures au niveau des chaînes macromoléculaires. Le polymère ainsi dégradé ne possède plus de propriétés épaisissantes, et la viscosité chute de manière irréversible. Cette perte de résistance au cisaillement permanent conduit donc à une dégradation des propriétés de lubrification de la composition lubrifiante.
- 55 [0013] Les polymères de l'art antérieur, notamment les PMMA (les polyméthacrylates de méthyle) ont un comportement rhéoépaississant. A un fort taux de cisaillement, la chaîne des PMMA se casse. Il en résulte la formation de deux molécules ayant approximativement la moitié du poids molaire du PMMA initial. Le volume hydrodynamique total de ces deux petites molécules est inférieur à celui du PPMA initial, ce qui entraîne une contribution à la viscosité plus faible et il en résulte une réduction de la viscosité.
- [0014] Les copolymères d'éthylène-alphaoléfine ayant une forte teneur en éthylène sont des additifs améliorant la viscosité et sont stables au cisaillement. Toutefois, ces polymères présentent l'inconvénient de s'agréger dans les

compositions les contenant et conduisent à des compositions lubrifiantes extrêmement visqueuses, tel que des gels. Cette agrégation se produit généralement dans des conditions ambiantes ou lors du refroidissement.

[0015] Aussi, la demanderesse s'est fixée pour objectif la formulation de nouvelles compositions lubrifiantes dont la viscosité est mieux contrôlée par rapport aux compositions lubrifiantes de l'art antérieur. En particulier, elle a pour objectif de fournir de nouveaux additifs rhéologiques, qui lorsqu'ils sont introduits dans une huile de base, ont un comportement inversé vis-à-vis d'une modification de la température par rapport au comportement de l'huile de base et des additifs rhéologiques de type polymère de l'art antérieur.

[0016] Cet objectif est atteint grâce à de nouveaux additifs rhéologiques pouvant s'associer, pour éventuellement former un gel, et s'échanger de manière thermoréversible. Contrairement à l'huile de base qui se fluidifie lorsque la température augmente, les additifs de la présente invention présentent l'avantage d'épaissir le milieu dans lequel ils sont dispersés lorsque la température augmente.

[0017] Cette caractéristique résulte de l'utilisation combinée de deux composés particuliers, un copolymère portant des fonctions diol et un composé comprenant des fonctions esters boroniques.

[0018] Il est connu du document WO2013147795 des polymères dont au moins un monomère comprend des fonctions esters boroniques. Ces polymères sont utilisés pour la fabrication d'appareils électroniques, notamment pour les appareils dont on souhaite obtenir une interface utilisateur flexible. Ces polymères sont aussi utilisés comme intermédiaire de synthèse. Ils permettent de fonctionnaliser les polymères par couplage avec des groupements luminescents, des groupements transporteurs d'électrons, etc. Le couplage de ces groupements s'effectue par des réactions classiques de chimie organique, faisant intervenir l'atome de bore, comme par exemple le couplage de Suzuki. Toutefois, aucune autre utilisation de ces polymères dans le domaine des compositions lubrifiantes, ni une association avec d'autres composés n'est envisagée.

[0019] Il est connu du document US 4,401,797 un copolymère résultant de la copolymérisation d'un monomère méthacrylate de méthyle (MMA) et d'un monomère méthacrylate de glycéryle éventuellement protégé par un ester boronique (à savoir le méthacrylate de glycéryle d'acide butylboronique (BBA-GMA)). Ce copolymère forme un hydrogel en présence d'eau et est utilisé pour la fabrication de lentilles de contact. Toutefois, aucune autre utilisation de ce copolymère dans le domaine des compositions lubrifiantes, ni une association par l'intermédiaire de liens chimiques échangeables avec d'autres composés n'est envisagée.

[0020] Le document EP0570073 divulgue un additif qui améliore l'indice de viscosité d'une composition lubrifiante dans laquelle il est ajouté. Cet additif est un copolymère résultant de la polymérisation du 1-(méthacryloylthoxy)-4,4,6-triméthyl-dioxaborinane et d'un méthacrylate d'alkyle linéaire ($C_{12}-C_{18}$). Cet additif appartient à la famille des composés borates qui peuvent être représentés par la formule générale $B(OR)_3$ avec R un groupe alkyle ou aryle. Cet additif n'appartient pas à la famille des composés boronates qui peuvent être représentés par la formule générale $R-B(OR)_2$ avec R un groupe alkyle ou aryle. Cet additif ne peut pas s'associer avec d'autres composés par l'intermédiaire de liens chimiques échangeables.

[0021] De manière inattendue, la demanderesse a observé qu'à faible température, le copolymère polydiol de l'invention n'est pas ou peu réticulé par les composés comprenant des fonctions esters boroniques. Quand la température augmente, les fonctions diols du copolymère réagissent avec les fonctions esters boroniques du composé les comprenant par une réaction de transestérification. Les copolymères statistiques polydiols et les composés comprenant des fonctions esters boroniques se lient alors ensemble et peuvent s'échanger. Suivant la fonctionnalité des polydiols et des composés comprenant des fonctions esters boroniques, ainsi que suivant la composition des mélanges, il peut se former un gel dans l'huile de base. Lorsque la température diminue à nouveau, les liaisons esters boroniques entre les copolymères statistiques polydiols et les composés les comprenant se rompent; la composition perd son caractère gélifié le cas échéant.

[0022] La demanderesse s'est également fixée pour objectif la formulation de nouveaux additifs de rhéologie qui soient plus stables au cisaillement par rapport aux composés de l'art antérieur.

[0023] Cet objectif est atteint grâce aux nouveaux additifs rhéologiques pouvant s'associer et réticuler de manière thermoréversible. Contrairement aux polymères de l'art antérieur, on a constaté que le poids molaire des copolymères de l'invention n'est pas ou peu modifié lorsqu'un fort taux de cisaillement est appliqué. Les copolymères de l'invention présentent donc l'avantage d'être plus stables aux contraintes de cisaillement.

50

RESUME DE L'INVENTION

[0024] Ainsi, l'invention a pour objet une nouvelle composition résultant du mélange d':

- 55 • au moins une huile lubrifiante,
- au moins un copolymère statistique A1 et au moins un composé A2 comprenant au moins deux fonctions esters boroniques, le composé A2 pouvant s'associer et établir des liens chimiques covalents de type ester boronique avec le copolymère statistique A1 de manière thermoréversible;

EP 3 099 721 B1

◦ le copolymère statistique A1 résultant de la copolymérisation :

- d'au moins un premier monomère M1 de formule générale (I)

5

10

15

20

30

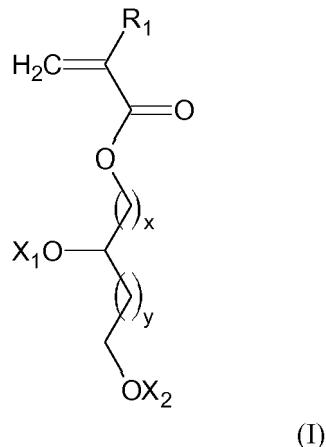
35

40

45

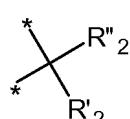
50

55



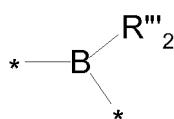
dans laquelle :

- R_1 est choisi parmi le groupe formé par -H, -CH₃ et -CH₂-CH₃ ;
- x est un nombre entier allant de 2 à 18;
- y est un nombre entier égal à 0 ou 1;
- X_1 et X_2 , identiques ou différents, sont choisis parmi le groupe formé par l'hydrogène, le tétrahydropyranyle, le méthyoxytéthyle, le ter-butyle, le benzyle, le triméthylsilyle et le t-butyle diméthylsilyle ; ou bien
- X_1 et X_2 forment avec les atomes d'oxygène un pont de formule suivante



dans laquelle:

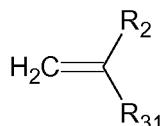
- les étoiles (*) symbolisent les liaisons aux atomes d'oxygène,
- R'_2 et R''_2 , identiques ou différents, sont choisis parmi le groupe formé par l'hydrogène et un alkyle en C₁-C₁₁, de préférence le méthyle;
- ou bien
- X_1 et X_2 forment avec les atomes d'oxygène un ester boronique de formule suivante



dans laquelle :

- les étoiles (*) symbolisent les liaisons aux atomes d'oxygène,
- R'''_2 est choisi parmi le groupe formé par un aryle en C₆-C₁₈, un aralkyle en C₇-C₁₈ et alkyle en C₂-C₁₈, de préférence un aryle en C₆-C₁₈;
- avec au moins un second monomère M2 de formule générale (II-A) :

5



(II-A)

dans laquelle :

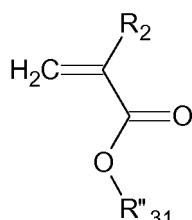
10

- R₂ est choisi parmi le groupe formé par -H, -CH₃ et -CH₂-CH₃,
- R₃₁ est choisi parmi le groupe formé par un aryle en C₆-C₁₈, un aryle en C₆-C₁₈ substitué par un groupement R'₃, -C(O)-O-R'₃, -O-R'₃, -S-R'₃ et -C(O)-N(H)-R'₃ avec R'₃ un groupe alkyle en C₁-C₃₀.

15 [0025] Dans une variante, le copolymère statistique A1 résulte de la copolymérisation d'au moins un monomère M1 avec au moins deux monomères M2 ayant des groupes R₃₁ différents.

[0026] De préférence, un des monomères M2 du copolymère statistique A1 a pour formule générale (II-A1) :

20



(II-A1)

25

dans laquelle :

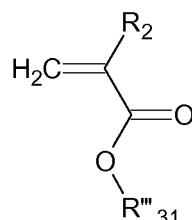
30

- R₂ est choisi parmi le groupe formé par -H, -CH₃ et -CH₂-CH₃,
- R''₃₁ est un groupe alkyle en C₁-C₁₄,

et l'autre monomère M2 du copolymère statistique A1 a pour formule générale (II-A2) :

35

40



(II-A2)

45

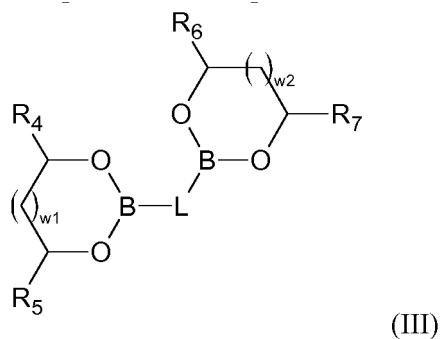
dans laquelle :

50

- R₂ est choisi parmi le groupe formé par -H, -CH₃ et -CH₂-CH₃,
- R'''₃₁ est un groupe alkyle en C₁₅-C₃₀.

[0027] Dans une variante de la composition, le composé A2 est un composé de formule (III) :

55



dans laquelle :

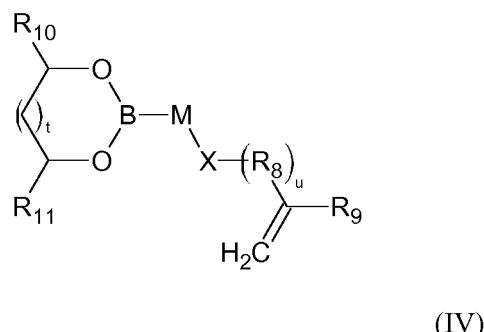
- 15
- w_1 et w_2 , identiques ou différents sont des nombres entiers choisis entre 0 et 1,
 - R_4 , R_5 , R_6 et R_7 , identiques ou différents sont choisis parmi le groupe formé par l'hydrogène et un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 24 atomes de carbone, de préférence entre 4 et 18 atomes de carbone, de préférence entre 6 et 14 atomes de carbone ;

20

 - L est un groupement de liaison divalent et est choisi parmi le groupe formé par un aryle en $C_6\text{-}C_{18}$, un aralkyle en $C_6\text{-}C_{18}$ et une chaîne hydrocarbonée en $C_2\text{-}C_{24}$.

[0028] Dans une autre variante de la composition, le composé A2 est un copolymère statistique résultant de la copolymérisation :

- 25
- d'au moins un monomère M3 de formule (IV) :



40 dans laquelle :

- t est un nombre entier égal à 0 ou 1 ;
- u est un nombre entier égal à 0 ou 1 ;
- M et R_8 sont des groupements de liaison divalent, identiques ou différents, sont choisis parmi le groupe formé par un aryle en $C_6\text{-}C_{18}$, un aralkyle en $C_7\text{-}C_{24}$ et alkyle en $C_2\text{-}C_{24}$, de préférence un aryle en $C_6\text{-}C_{18}$,

45

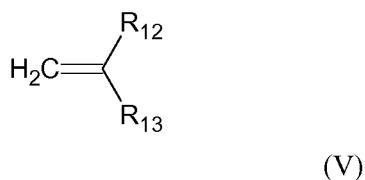
- X est une fonction choisie parmi le groupe formé par $-\text{O-C(O)-}$, $-\text{C(O)-O-}$, $-\text{C(O)-N(H)-}$, $-\text{N(H)-C(O)-}$, $-\text{S-}$, $-\text{N(H)-}$, $-\text{N(R'_4)-}$ et $-\text{O-}$ avec R'_4 une chaîne hydrocarbonée comprenant de 1 à 15 atomes de carbone;
- R_9 est choisi parmi le groupe formé par $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$ et $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$;

50

- R_{10} et R_{11} identiques ou différents choisis parmi le groupe formé par l'hydrogène et un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 24 atomes de carbone, de préférence entre 4 et 18 atomes de carbone, de préférence entre 6 et 14 atomes de carbone,

- avec au moins un second monomère M4 de formule générale (V) :

5



dans laquelle :

- 10 - R_{12} est choisi parmi le groupe formé par -H, -CH₃ et -CH₂-CH₃,
 - R_{13} est choisi parmi le groupe formé par un aryle en C₆-C₁₈, un aryle en C₆-C₁₈ substitué par un groupement R'₁₃, -C(O)-O-R'₁₃; -O-R'₁₃, -S-R'₁₃ et -C(O)-N(H)-R'₁₃ avec R'₁₃ un groupe alkyle en C₁-C₂₅.

15 [0029] De préférence, les compositions décrites ci-dessus comprennent une ou plusieurs des caractéristiques ci-dessous, prises séparément ou en combinaison :

- la chaîne formée par l'enchaînement des groupes R_{10} , M, X et $(\text{R}_8)_u$ avec u un nombre entier égal à 0 ou 1, du monomère de formule générale (IV) présente un nombre total d'atomes de carbone compris entre 8 et 38, de préférence entre 10 et 26 atomes de carbone;
- 20 • les chaînes latérales du copolymère A2 ont une longueur moyenne supérieure à 8 atomes de carbone, de préférence allant de 11 à 16 atomes de carbone ;
- le copolymère statistique A2 a un pourcentage molaire de monomère de formule (IV) dans ledit copolymère allant de 0,25 à 20%, de préférence de 1 à 10% ;
- 25 • le copolymère statistique A2 a un degré de polymérisation moyen en nombre allant de 50 à 1500, de préférence de 80 à 800 ;
- les chaînes latérales du copolymère statistique A1 ont une longueur moyenne allant de 8 à 20 atomes de carbone, de préférence de 9 à 15 atomes de carbone ;
- le copolymère statistique A1 a un pourcentage molaire de monomère M1 de formule (I) dans ledit copolymère allant de 1 à 30%, de préférence allant de 5 à 25, de manière plus préférée allant de 9 à 21% ;
- 30 • le copolymère statistique A1 a un degré de polymérisation moyen allant de 100 à 2000, de préférence de 150 à 1000 ;
- l'huile lubrifiante est choisie parmi les huiles du groupe I, du groupe II, du groupe III, du groupe IV, du groupe V de la classification API et l'un de leur mélange ;
- 35 • la composition comprend en outre un additif fonctionnel choisi parmi le groupe formé par les détergents, les additifs anti-usure, les additifs extrême pression, les antioxydants supplémentaires, les polymères améliorant l'indice de viscosité, les améliorants de point d'écoulement, les anti-mousses, les additifs anticorrosion, les épaisseurs, les dispersants, les modificateurs de frottements et leurs mélanges ;
- le ratio massique dans la composition entre le copolymère statistique A1 et le composé A2 (ratio A1/A2) va de 0,001 à 100, de préférence de 0,05 à 20, de manière encore plus préférée de 0,1 à 10, de manière encore plus préférée de 0,2 à 5 ;
- 40 • la somme des masses du copolymère statistique A1 et du composé A2 dans la composition va de 0,5 à 20% par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante et la masse d'huile lubrifiante va de 80% à 99,5% par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante.

45 [0030] L'invention a également pour objet l'utilisation d'une composition telle décrite ci-dessus pour lubrifier une pièce mécanique.

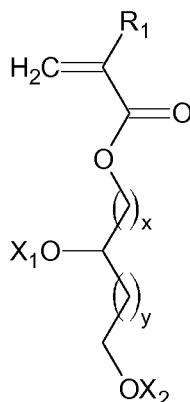
[0031] L'invention a également pour objet une composition mère résultant du mélange d':

- au moins un copolymère statistique A1 ;
- au moins un composé A2 comprenant au moins deux fonctions esters boroniques, le composé A2 pouvant s'associer et établir des liens chimiques covalents de type ester boronique avec le copolymère statistique A1 de manière thermoréversible; et
- 50 • au moins un additif fonctionnel choisi parmi le groupe formé par les détergents, les additifs anti-usures, les additifs extrêmes pression, les antioxydants, les polymères améliorant l'indice de viscosité, les améliorants de point d'écoulement, les anti-mousse, les épaisseurs, les dispersants, les modificateurs de frottements et leur mélange ;
- 55 ◦ le copolymère statistique A1 résultant de la copolymérisation
 - d'au moins un premier monomère M1 de formule générale (I)

5

10

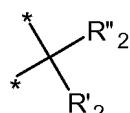
15



(I)

dans laquelle :

- R₁ est choisi parmi le groupe formé par -H, -CH₃ et -CH₂-CH₃ ;
- x est un nombre entier allant de 2 à 18;
- y est un nombre entier égal à 0 ou 1;
- X₁ et X₂, identiques ou différents, sont choisis parmi le groupe formé par l'hydrogène, le tétrahydropyranyle, le méthyoxytéthyle, le ter-butyle, le benzyle, le triméthylsilyle et le t-butyle diméthylsilyle ; ou bien
- X₁ et X₂ forment avec les atomes d'oxygène un pont de formule suivante



30

dans laquelle:

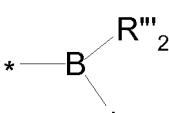
- les étoiles (*) symbolisent les liaisons aux atomes d'oxygène,
- R'₂ et R''₂, identiques ou différents, sont choisis parmi le groupe formé par l'hydrogène et un alkyle en C₁-C₁₁, de préférence le méthyle;

ou bien

- X₁ et X₂ forment avec les atomes d'oxygène un ester boronique de formule suivante

40

45

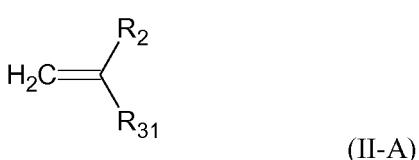


dans laquelle :

- les étoiles (*) symbolisent les liaisons aux atomes d'oxygène,
- R'''₂ est choisi parmi le groupe formé par un aryle en C₆-C₁₈, un aralkyle en C₇-C₁₈ et alkyle en C₂-C₁₈, de préférence un aryle en C₆-C₁₈;

- avec au moins un second monomère M2 de formule générale (II-A) :

55



(II-A)

dans laquelle :

- R_2 est choisi parmi le groupe formé par -H, -CH₃ et -CH₂-CH₃,
- R_{31} est choisi parmi le groupe formé par un aryle en C₆-C₁₈, un aryle en C₆-C₁₈ substitué par un groupement R'₃, -C(O)-O-R'₃; -O-R'₃, -S-R'₃ et -C(O)-N(H)-R'₃ avec R'₃ un groupe alkyle en C₁-C₃₀.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

[0032]

La figure 1 représente de manière schématique un copolymère statistique (P1), un copolymère à gradients (P2) et un copolymère à blocs (P3), chaque rond représente un motif monomère. La différence de structure chimique entre les monomères est symbolisée par une couleur différente (gris clair/noir).

La figure 2 représente de manière schématique un copolymère peigne.

La figure 3 représente de manière schématique un test de solubilité de la composition selon l'invention dans du tétrahydrofurane (THF).

La figure 4 représente de manière schématique le comportement de la composition de l'invention en fonction de la température. Un copolymère statistique (2) possédant des fonctions diols (fonction A) peut s'associer de manière thermoréversible avec un copolymère statistique (1) possédant des fonctions esters boroniques (fonction B) via une réaction de transestérification. Le groupement organique des fonctions ester boronique (fonction B) qui s'échange lors de la réaction de transestérification est un diol symbolisé par un croissant noir. Il se forme un lien chimique (3) de type ester boronique avec la libération d'un composé diol.

La figure 5 représente la variation, pour différentes températures comprises entre 10°C et 110°C, de la viscosité (Pa.s, l'axe des ordonnées) en fonction de la vitesse de cisaillement (s⁻¹, l'axe des abscisses) d'une solution à 10% massique d'un copolymère statistique polydiol A1-1 et 0,77 % massique d'un composé diester boronique A2-1 dans l'huile de base groupe III.

La figure 6A représente l'évolution de la viscosité relative (sans unité, l'axe des ordonnées) en fonction de la température (°C, l'axe des abscisses) des compositions A, B-1, C-1 et D-1.

La figure 6B représente l'évolution de la viscosité relative (sans unité, l'axe des ordonnées) en fonction de la température (°C, l'axe des abscisses) des compositions A, B-2, C-2 et D-2.

La figure 6C représente l'évolution de la viscosité relative (sans unité, l'axe des ordonnées) en fonction de la température (°C, l'axe des abscisses) des compositions A, B-3 et C-3.

La figure 6D représente l'évolution de la viscosité relative (sans unité, l'axe des ordonnées) en fonction de la température (°C, l'axe des abscisses) des compositions A, B-4, C-4 et D-4.

La figure 7 représente la variation, pour différentes températures comprises entre 10°C et 110°C, de la viscosité (Pa.s, l'axe des ordonnées) en fonction de la vitesse de cisaillement (s⁻¹, l'axe des abscisses) de la composition E.

La figure 8 représente l'évolution de la viscosité relative (sans unité, l'axe des ordonnées) en fonction de la température (°C, l'axe des abscisses) des compositions A, B, C, D et E.

La figure 9 illustre de manière schématique les réactions d'échanges de liens esters boroniques entre deux polymères statistiques polydiols (A1-1 et A1-2) et deux polymères statistiques esters boroniques (A2-1 et A2-2) en présence de diols.

DESCRIPTION DE MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

[0033] Un premier objet de l'invention est une composition résultant du mélange d':

- au moins une huile lubrifiante,
- au moins un copolymère statistique A1, et
- au moins un composé A2 comprenant au moins deux fonctions esters boroniques;

le copolymère statistique A1 résultant de la copolymérisation d'au moins un premier monomère M1 portant des fonctions diols et d'au moins un second monomère M2 de structure chimique différente de celle du monomère M1.

◦ Huile de base lubrifiante

[0034] Par « huile » on entend un corps gras liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mmHg soit 105 Pa).

[0035] Par « huile lubrifiante » on entend une huile qui atténue le frottement entre deux pièces en mouvements en

vue de faciliter le fonctionnement de ces pièces. Les huiles lubrifiantes peuvent être d'origine naturelle, minérale ou synthétique.

[0036] Les huiles lubrifiantes d'origine naturelle peuvent être des huiles d'origine végétale ou animale, de préférence des huiles d'origine végétale telles que l'huile de colza, l'huile de tournesol, l'huile de palme, l'huile de coprah...

[0037] Les huiles lubrifiantes d'origine minérale sont d'origine pétrolière et sont extraites de coupes pétrolières provenant de la distillation atmosphérique et sous vide du pétrole brut. La distillation peut être suivie d'opérations de raffinage telles que l'extraction au solvant, le désalphanatge, le déparaffinage au solvant, l'hydrotraitement, l'hydrocraquage, l'hydroisomérisation, l'hydrofinition... A titre illustratif, on peut citer les huiles de base minérales paraffiniques telle que l'huile Bright Stock Solvent (BSS), les huiles de base minérales naphténiques, les huiles minérales aromatiques, les bases minérales hydoraffinées dont l'indice de viscosité est d'environ 100, les bases minérales hydrocraquées dont l'indice de viscosité est compris entre 120 et 130, les bases minérales hydroisomérisées dont l'indice de viscosité est compris entre 140 et 150.

[0038] Les huiles lubrifiantes d'origine synthétique (ou base synthétiques) proviennent comme leur nom l'indique de la synthèse chimique telles que l'addition d'un produit sur lui-même ou polymérisation, ou l'addition d'un produit sur un autre comme l'estéification, l'alkylation, la fluoruration, etc., de composants provenant de la pétrochimie, la carbochimie, et de la chimie minérale tels que : oléfines, aromatiques, alcools, acides, composés halogénés, phosphorés, siliciés, etc. A titre illustratif, on peut citer :

- les huiles synthétiques à base d'hydrocarbures de synthèse telles que les polyalphaoléfines (PAO), les polyoléfines internes (PIO), les polybutènes et polyisobutènes (PIB), les dialkylbenènes, les polyphényles alkylés ;
- les huiles synthétiques à base d'esters telles que les esters de diacides, les esters de néopolyols ;
- les huiles synthétiques à base de polyglycols telles que les monoalkylèneglycols, les polyalkylèneglycols et les monoéthers de polyalkylèneglycols ;
- les huiles synthétiques à base d'ester-phosphates ;
- les huiles synthétiques à base de dérivés siliciés telles que les huiles silicones ou les polysiloxanes .

[0039] Les huiles lubrifiantes qui peuvent être utilisées dans la composition de l'invention peuvent être choisies parmi n'importe quelles huiles des groupes I à V spécifiées dans les directives de l'API (Base Oil Interchangeability Guidelines de l'American Petroleum Institute (API)) (ou leurs équivalents selon la classification ATIEL (Association Technique de l'Industrie Européenne des Lubrifiants) telles que résumées ci-dessous :

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

* mesuré selon la norme ASTM D2007
 ** mesuré selon les normes ASTM D2622, ASTM D4294, ASTM D4927 et ASTM D3120
 *** mesuré selon la norme ASTM D2270

[0040] Les compositions de l'invention peuvent comprendre une ou plusieurs huiles lubrifiantes. L'huile lubrifiante ou le mélange d'huiles lubrifiantes représente au moins 50 % en poids par rapport au poids total de la composition.

[0041] De préférence, l'huile lubrifiante ou le mélange d'huiles lubrifiantes représente au moins 70 % en poids par rapport au poids total de la composition.

[0042] Dans un mode de réalisation de l'invention, l'huile lubrifiante est choisi dans le groupe formés par les huiles du groupe I, du groupe II, du groupe III, du groupe IV, du groupe V de la classification API et l'un de leur mélange. De préférence, l'huile lubrifiante est choisie parmi le groupe formé par les huiles du groupe III, du groupe IV, du groupe V de la classification API et leur mélange. De préférence, l'huile lubrifiante est une huile du groupe III de la classification API.

[0043] L'huile lubrifiante a une viscosité cinématique à 100°C mesurée selon la norme ASTM D445 allant de 2 à 150 cSt, de manière préférée allant de 5 à 15 cSt.

[0044] Les huiles lubrifiantes peuvent aller du grade SAE 15 à au grade SAE 250, et de manière préférée du grade

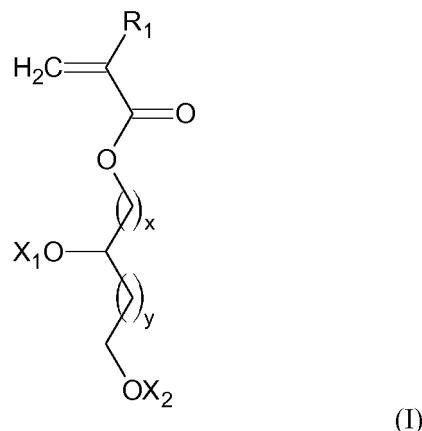
SAE 20W au grade SAE 50 (SAE signifie Society of Automotive Engineers).

◦ **Copolymères statistiques polydiol (copolymère statistique A1)**

- 5 [0045] La composition de l'invention comprend au moins un copolymère statistique polydiol résultant de la copolymérisation d'au moins un premier monomère M1 portant des fonctions diols et d'au moins un second monomère M2, de structure chimique différente de celle du monomère M1.
- 10 [0046] Par « copolymère », on entend un oligomère ou une macromolécule linéaire ou ramifiée ayant une séquence constituée de plusieurs unités répétitives (ou motif monomère) dont au moins deux unités ont une structure chimique différente.
- [0047] Par « motif monomère » ou « monomère », on entend une molécule capable d'être convertie en un oligomère ou une macromolécule par combinaison avec lui-même ou avec d'autres molécules du même type. Un monomère désigne la plus petite unité constitutive dont la répétition conduit à un oligomère ou à une macromolécule.
- 15 [0048] Par « copolymère statistique », on entend un oligomère ou une macromolécule dans lequel la distribution séquentielle des motifs monomères obéit à des lois statistiques connues. Par exemple, un copolymère est dit statistique lorsqu'il est constitué par des motifs monomères dont la distribution est une distribution markovienne. Un polymère statistique schématique (P1) est illustré en figure 1. La distribution dans la chaîne polymère des motifs monomères dépend de la réactivité des fonctions polymérisables des monomères et de la concentration relative des monomères. Les copolymères statistiques polydiols de l'invention se distinguent des copolymères à blocs et des polymères à gradients.
- 20 [0049] Par « bloc » on désigne une partie d'un copolymère comprenant plusieurs motifs monomères identiques ou différents et qui possèdent au moins une particularité de constitution ou de configuration permettant de la distinguer de ses parties adjacentes. Un copolymère à blocs schématique (P3) est illustré en figure 1. Un copolymère à gradient désigne un copolymère d'au moins deux motifs monomères de structures différentes dont la composition en monomère change de façon graduelle le long de la chaîne polymère, passant ainsi de façon progressive d'une extrémité de la chaîne polymère riche en un motif monomère, à l'autre extrémité riche en l'autre comonomère. Un polymère à gradient schématique (P2) est illustré en figure 1.
- [0050] Dans la suite de la présente demande, « B » représente un atome de bore.
- 30 [0051] Par « alkyle en C_i-C_j » on entend une chaîne hydrocarbonée saturée, linéaire ou ramifiée, comprenant de i à j atomes de carbone. Par exemple, pour « alkyle en C_1-C_{10} », on entend une chaîne hydrocarbonée saturée, linéaire ou ramifiée, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone.
- 35 [0052] Par « aryle en C_6-C_{18} », on entend un groupe fonctionnel qui dérive d'un composé hydrocarboné aromatique comprenant de 6 à 18 atomes de carbone. Ce groupe fonctionnel peut être monocyclique ou polycyclique. A titre illustratif, un aryle en C_6-C_{18} peut être le phényle, le naphtalène, l'anthracène, le phénanthrène et le tétracène.
- [0053] Par « alcényle en C_2-C_{10} », on entend une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée comportant au moins une insaturation, de préférence une double liaison, et comprenant de 2 à 10 atomes de carbone.
- 40 [0054] Par « aralkyle en C_7-C_{18} », on entend un composé hydrocarboné aromatique de préférence monocyclique, substitué par au moins une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée et dont le nombre total d'atomes de carbone du cycle aromatique et de ses substituants va de 7 à 18 atomes de carbone. A titre illustratif un aralkyle en C_7-C_{18} peut être choisi dans le groupe formé par le benzyle, le tolyle et le xylyle.
- [0055] Par groupe « aryle en C_6-C_{18} substitué par un groupement R'_3 », on entend un composé hydrocarboné aromatique de préférence monocyclique, comprenant de 6 à 18 atomes de carbone dont au moins un atome de carbone du cycle aromatique est substitué par un groupe R'_3 .
- 45 [0056] Par « Hal » ou « halogène » on entend un atome d'halogène choisi parmi le groupe formé par le chlore, le brome, le fluor et l'iode.

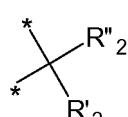
• Monomère M1

- 50 [0057] Le premier monomère M1 du copolymère statistique polydiol (A1) de l'invention a pour formule générale (I) :



dans laquelle :

- R_1 est choisi parmi le groupe formé par -H, -CH₃ et -CH₂-CH₃, de préférence -H et -CH₃;
- x est un nombre entier allant de 2 à 18; de préférence de 3 à 8 ; de manière plus préférée x est égal à 4 ;
- y est un nombre entier égal à 0 ou 1; de préférence y est égal à 0 ;
- X_1 et X_2 , identiques ou différents, sont choisis parmi le groupe formé par l'hydrogène, le tétrahydropyranyle, le méthyoxytéthyle, le ter-butyle, le benzyle, le triméthylsilyle et le t-butyle diméthylsilyle ; ou bien
- X_1 et X_2 forment avec les atomes d'oxygène un pont de formule suivante :

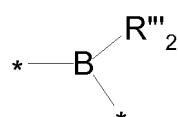


dans laquelle :

- les étoiles (*) symbolisent les liaisons aux atomes d'oxygène,
- R'_2 et R''_2 , identiques ou différents, sont choisis parmi le groupe formé par l'hydrogène et un groupe alkyle en C₁-C₁₁ ;

ou bien

- X_1 et X_2 forment avec les atomes d'oxygène un ester boronique de formule suivante :



dans laquelle :

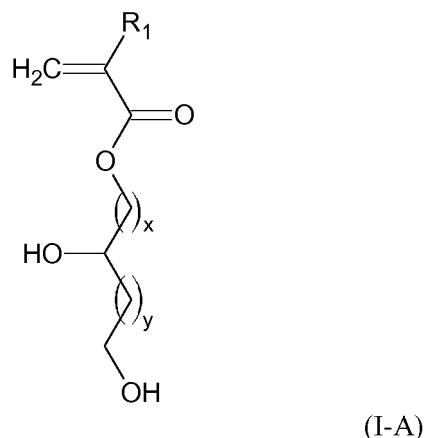
- les étoiles (*) symbolisent les liaisons aux atomes d'oxygène,
- R'''_2 est choisi parmi le groupe formé par un aryle en C₆-C₁₈, un aralkyle en C₇-C₁₈ et un alkyle en C₂-C₁₈, de préférence un aryle en C₆-C₁₈, de manière plus préférée le phényle.

50

[0058] De préférence, lorsque R'_2 et R''_2 est un groupe alkyle en C₁-C₁₁; la chaîne hydrocarbonée est une chaîne linéaire. De préférence, le groupe alkyle C₁-C₁₁ est choisi parmi le groupe formé par le méthyle, l'éthyle, le n-propyle, le n-butyle, le n-pentyle, le n-hexyle, le n-heptyle, le n-octyle, le n-nonyle, le n-décyle et le n-undécyle. De manière plus préférée le groupe alkyle C₁-C₁₁ est le méthyle.

[0059] De préférence, lorsque R'''_2 est un groupe alkyle en C₂-C₁₈; la chaîne hydrocarbonée est une chaîne linéaire.

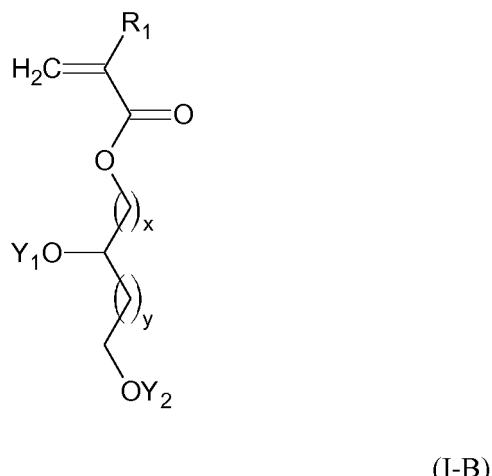
[0060] Parmi les monomères de formule (I), les monomères répondant à la formule (I-A) font partie des préférés :



dans laquelle :

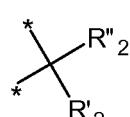
- R_1 est choisi parmi le groupe formé par -H, -CH₃ et -CH₂-CH₃, de préférence -H et -CH₃;
- x est un nombre entier allant de 2 à 18; de préférence de 3 à 8 ; de manière plus préférée x est égal à 4 ;
- 20 - y est un nombre entier égal à 0 ou 1; de préférence y est égal à 0.

[0061] Parmi les monomères de formule (I), les monomères répondant à la formule (I-B) font partie des préférés :



dans laquelle :

- R_1 est choisi parmi le groupe formé par -H, -CH₃ et -CH₂-CH₃, de préférence -H et -CH₃;
- x est un nombre entier allant de 2 à 18; de préférence de 3 à 8 ; de manière plus préférée x est égal à 4 ;
- 45 - y est un nombre entier égal à 0 ou 1; de préférence y est égal à 0 ;
- Y_1 et Y_2 , identiques ou différents, sont choisis parmi le groupe formé par le tétrahydropyranyle, le méthyoxytéthyle, le ter-butyle, le benzyle, le triméthylsilyle et le t-butyle diméthylsilyle ; ou bien
- Y_1 et Y_2 forment avec les atomes d'oxygène un pont de formule suivante :



55

dans laquelle :

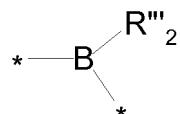
- les étoiles (*) symbolisent les liaisons aux atomes d'oxygène,

EP 3 099 721 B1

- R'_2 et R''_2 , identiques ou différents, sont choisis parmi le groupe formé par l'hydrogène et un groupe alkyle en C₁-C₁₁;

ou bien

- 5 - Y_1 et Y_2 forment avec les atomes d'oxygène un ester boronique de formule suivante :



dans laquelle :

- 15 - les étoiles (*) symbolisent les liaisons aux atomes d'oxygène,
 - R'''_2 est choisi parmi le groupe formé par un aryle en C₆-C₁₈, un aralkyle en C₇-C₁₈ et un alkyle en C₂-C₁₈, de préférence un aryle en C₆-C₁₈, de manière plus préférée le phényle.

[0062] De préférence, lorsque R'_2 et R''_2 est un groupe alkyle en C₁-C₁₁; la chaîne hydrocarbonée est une chaîne linéaire. De préférence, le groupe alkyle C₁-C₁₁ est choisi parmi le groupe formé par le méthyle, l'éthyle, le n-propyle, le n-butyle, le n-pentyle, le n-hexyle, le n-heptyle, le n-octyle, le n-nonyle, le n-décyle et le n-undécyle. De manière plus préférée le groupe alkyle C₁-C₁₁ est le méthyle.

[0063] De préférence, lorsque R'''_2 est un groupe alkyle en C₂-C₁₈; la chaîne hydrocarbonée est une chaîne linéaire.

• Obtention du monomère M1

[0064] Le monomère M1 de formule générale formule (I-A) est obtenu par déprotection des fonctions alcools du monomère de formule générale (I-B) selon le schéma réactionnel 1 ci-dessous :

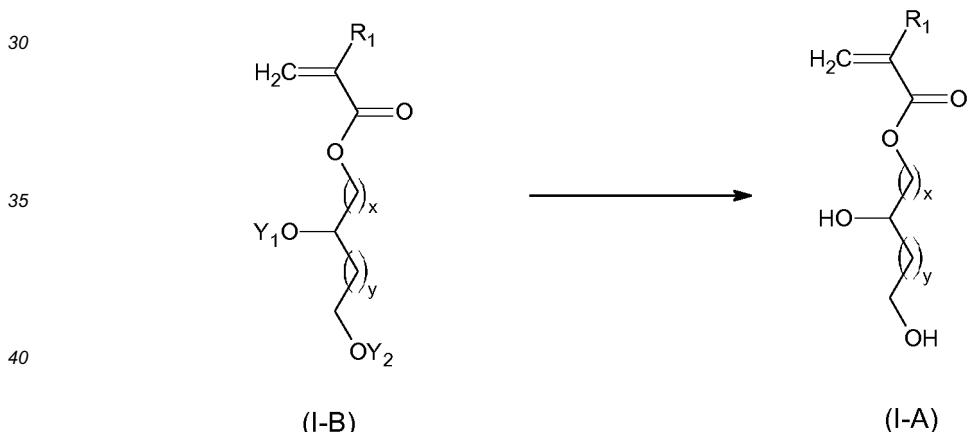


Schéma 1

avec R_1 , Y_1 , Y_2 , x et y tels que définis dans la formule générale (IB) décrite ci-dessus.

[0065] La réaction de déprotection des fonctions diols du monomère de formule générale (I-B) est bien connue de l'homme du métier. Il sait adapter les conditions réactionnelles de déprotection en fonction de la nature des groupes protecteurs Y_1 et Y_2 .

50 **[0066]** Le monomère M1 de formule générale (I-B) peut-être obtenu par une réaction d'un composé de formule générale (I-c) avec un composé alcool de formule générale (I-b) selon le schéma réactionnel 2 ci-dessous :

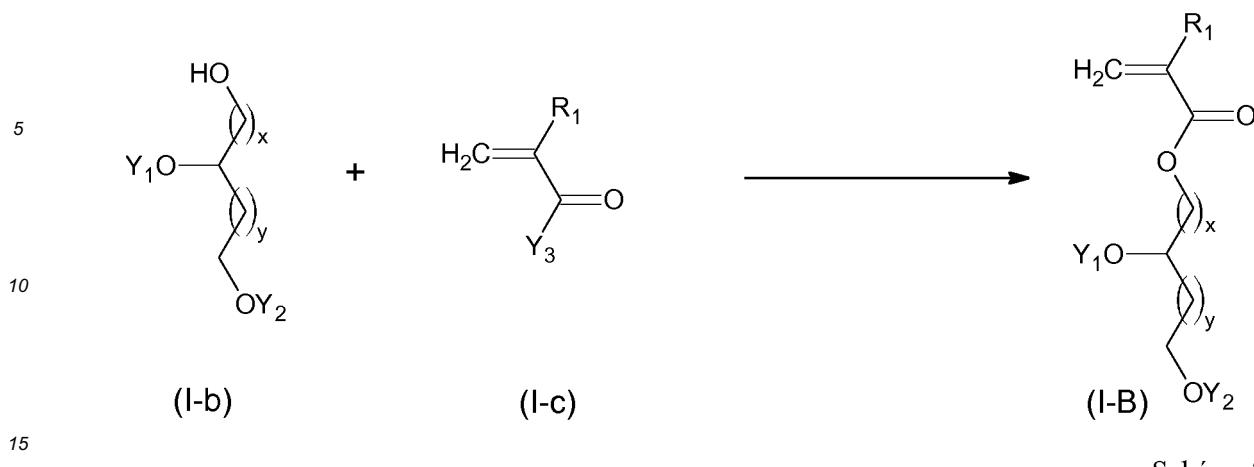


Schéma 2

dans lequel

- 20 - Y_3 est choisi parmi le groupe formé par un atome d'halogène, de préférence le chlore, $-OH$ et $O-C(O)-R'$, avec R' choisi parmi le groupe formé par $-H$, $-CH_3$ et $-CH_2-CH_3$, de préférence $-H$ et $-CH_3$;

- R_1 , Y_1 , Y_2 , x et y ont la même signification que celle donnée dans formule générale (I-B).

[0067] Ces réactions de couplages sont bien connues de l'homme du métier.

[0068] Le composé de formule générale (I-c) est disponible commercialement auprès des fournisseurs : Sigma-Aldrich® et Alfa Aesar®.

[0069] Le composé alcool de formule générale (I-b) est obtenu à partir du polyol correspondant de formule (I-a) par protection des fonctions diols selon le schéma réactionnel 3 suivant :

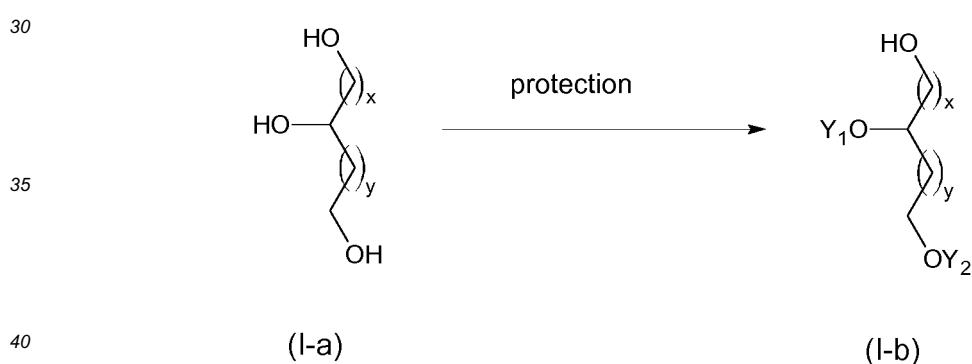


Schéma 3

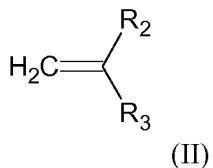
avec x , y , Y_1 et Y_2 tels que définis dans la formule générale (I-B).

[0070] La réaction de protection des fonctions diols du composé de formule générale (I-a) est bien connue de l'homme du métier. Il sait adapter les conditions réactionnelles de protection en fonction de la nature des groupes protecteurs Y₁ et Y₂ utilisés

[0071] Le polyol de formule générale (I-a) est disponible commercialement auprès des fournisseurs : Sigma-Aldrich® et Alfa Aesar®.

50 • Monomère M?

[0072] Le second monomère du copolymère statistique de l'invention a pour formule générale (II) :

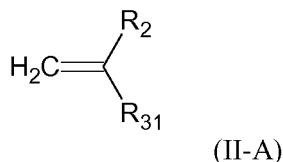


dans laquelle :

- 10 - R_2 est choisi parmi le groupe formé par -H, -CH₃ et -CH₂-CH₃, de préférence -H ou -CH₃;
- R_3 est choisi parmi le groupe formé par un atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C₁-C₁₀, un groupement alcényle en C₂-C₁₀, un groupement aryle en C₆-C₁₈, un aryle en C₆-C₁₈ substitué par un groupement R'₃, -C(O)-O-R'₃; -O-R'₃; -S-R'₃ et -C(O)-N(H)-R'₃ avec R'₃ un groupe alkyle en C₁-C₃₀.

15 [0073] De préférence, R'₃ est un groupe alkyle en C₁-C₃₀ dont la chaîne hydrocarbonée est linéaire.

[0074] Parmi les monomères de formule (II), les monomères répondant à la formule (II-A) font partie des préférés

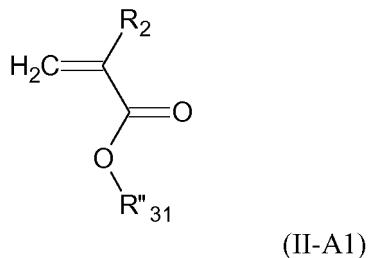


25 dans laquelle :

- R_2 est choisi parmi le groupe formé par -H, -CH₃ et -CH₂-CH₃, de préférence -H ou -CH₃;
- R_{31} est choisi parmi le groupe formé par un groupement aryle en C₆-C₁₈, un aryle en C₆-C₁₈ substitué par un groupement R'₃, -C(O)-O-R'₃; -O-R'₃; -S-R'₃ et -C(O)-N(H)-R'₃ avec R'₃ un groupe alkyle en C₁-C₃₀.

30 [0075] De préférence, R'₃ est un groupe alkyle en C₁-C₃₀ dont la chaîne hydrocarbonée est linéaire.

[0076] Parmi les monomères de formule (II-A), les monomères répondant à la formule (II-A1) font partie des préférés :

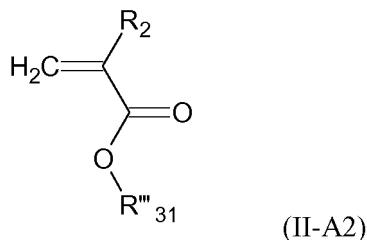


dans laquelle :

- 45 - R_2 est choisi parmi le groupe formé par -H, -CH₃ et -CH₂-CH₃, de préférence -H et -CH₃;
- R''_{31} est un groupe alkyle en C₁-C₁₄.

50 [0077] Par « groupe alkyle en C₁-C₁₄ », on entend une chaîne hydrocarbonée saturée, linéaire ou ramifiée comprenant de 1 à 14 atomes de carbone. De préférence, la chaîne hydrocarbonée est linéaire. De manière préférée, la chaîne hydrocarbonée comprend de 4 à 12 atomes de carbone.

[0078] Parmi les monomères de formule (II-A), les monomères répondant à la formule (II-A2) font aussi partie des préférés :



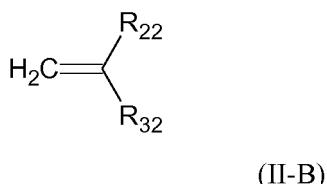
10 dans laquelle :

- R_2 est choisi parmi le groupe formé par -H, -CH₃ et -CH₂-CH₃, de préférence -H et -CH₃;
- R''_{31} est un groupe alkyle en C₁₅-C₃₀.

15 [0079] Par « groupe alkyle en C₁₅-C₃₀ », on entend une chaîne hydrocarbonée saturée, linéaire ou ramifiée comprenant de 15 à 30 atomes de carbone. De préférence, la chaîne hydrocarbonée est linéaire. De préférence, la chaîne hydrocarbonée comprend de 16 à 24 atomes de carbone.

[0080] Parmi les monomères de formule (II) ; les monomères répondant à la formule (II-B) font partie des préférés :

20



25

dans laquelle :

- 30
- R_{22} est choisi parmi le groupe formé par H et CH₃ ;
 - R_{32} est choisi parmi le groupe formé par un atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C₁-C₁₀ et un groupement alcényle en C₂-C₁₀.

35 • Obtention du monomère M2

35 [0081] Les monomères de formule (II), (II-A), notamment (II-A1) et (II-A2), (II-B) sont bien connus de l'homme du métier. Ils sont commercialisés par Sigma-Aldrich® et TCI®.

40 • Copolymères polydiols préférés

[0082] Dans un mode de réalisation, un copolymère statistique préféré résulte de la copolymérisation d'au moins :

- un premier monomère M1 de formule générale (I) tel que décrit précédemment ;
- un second monomère M2 de formule (II) tel que décrit précédemment, dans laquelle R_2 est -H et R_3 est un groupement aryle en C₆-C₁₈; de préférence R_3 est le phényle.

[0083] Dans un autre mode de réalisation, un copolymère statistique préféré résulte de la copolymérisation d'au moins :

- un premier monomère M1 de formule générale (I) tel que décrit précédemment ;
- un second monomère M2 de formule (II-A1) tel que décrit précédemment ; et
- un troisième monomère M2 de formule (II-A2) tel que décrit précédemment.

[0084] Selon ce autre mode de réalisation, un copolymère statistique préféré résulte de la copolymérisation d'au moins :

- 55
- un premier monomère M1 de formule générale (I) tel que décrit précédemment ;
 - un second monomère M2 de formule (II-A1) dans laquelle R_2 est CH₃ et R''_{31} est un groupe alkyle en C₄-C₁₂, de préférence un alkyle linéaire en C₄-C₁₂
 - un troisième monomère M2 de formule (II-A2) dans laquelle R_2 est CH₃ et R'''_{31} est un groupe alkyle en C₁₆-C₂₄,

de préférence un alkyle linéaire en C₁₆-C₂₄.

[0085] Selon ce mode de réalisation, un copolymère statistique préféré résulte de la copolymérisation d'au moins :

- 5 - un premier monomère M1 de formule générale (I) tel que décrit précédemment ;
- un second monomère M2 choisi dans le groupe formé par le méthacrylate de n-octyle, le méthacrylate de n-décyle et le méthacrylate de n-dodécyle ;
- un troisième monomère M2 choisi dans le groupe formé par le méthacrylate de palmityle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate d'arachidyle et le méthacrylate de bétéényle.

[0086] Dans un autre mode de réalisation, un copolymère statistique préféré résulte de la copolymérisation d'au moins :

- 10 - un premier monomère M1 de formule générale (I) tel que défini précédemment ;
- un second monomère M2 de formule (II-B) tel que défini précédemment, dans lequel R₂₂ et R₃₂ sont un atome d'hydrogène ;
- un troisième monomère M2 de formule (II-B) tel que défini précédemment dans laquelle R₂₂ est un atome d'hydrogène, R₃₂ est un groupement alkyle en C₁-C₁₀, de préférence R₃₂ un groupement alkyle linéaire en C₁-C₁₀, de préférence R₃₂ est choisi parmi le groupe constitué par CH₃, CH₂-CH₃, CH₂-CH₂-CH₃, CH₂-(CH₂)₂-CH₃ et CH₂-(CH₂)₃CH₃.

[0087] Selon ce mode de réalisation, un copolymère statistique préféré résulte de la copolymérisation d'au moins :

- un premier monomère M1 de formule générale (I) tel que défini précédemment ;
- un second monomère M2 de formule (II-B) qui est l'éthylène ;
- un troisième monomère M2 de formule (II-B) qui est le propylène.

[0088] Dans un autre mode de réalisation, un copolymère statistique préféré résulte d'une étape de copolymérisation d'au moins :

- 30 - un premier monomère M1 de formule générale (I) tel que définit précédemment ;
- un second monomère M2 de formule générale (II-B) tel que défini précédemment, dans lequel R₂₂ est un atome d'hydrogène et R₃₂ est choisi dans le groupe formé par un hydrogène et un groupement alkyle en C₁-C₁₀;
- un troisième monomère M2 de formule (II-A1) tel que défini précédemment.

[0089] Dans un autre mode de réalisation, un copolymère statistique préféré résulte d'une étape de copolymérisation d'au moins :

- un premier monomère M1 de formule générale (I) tel que décrit précédemment ;
- un second monomère M2 de formule (II) tel que décrit précédemment, dans laquelle R₂ est H et R₃ est un groupement aryle en C₆-C₁₈; de préférence R₃ est le phényle ; et
- un troisième monomère M2 de formule (II-B) tel que décrit précédemment, dans laquelle R₂₂ est choisi parmi le groupe formé par H ou CH₃, R₃₂ est un groupement alcényle en C₂-C₁₀, de préférence R₃₂ est -C(H)=CH₂ ;

et d'une étape d'hydrogénéation.

45 L'hydrogénéation peut être accomplie par toute technique bien connue de l'homme du métier.

• Procédé d'obtention des copolymères polydiols

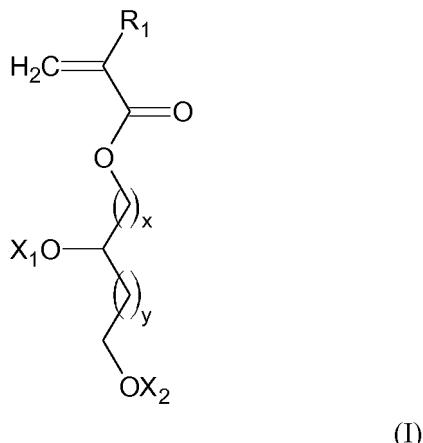
[0090] L'homme du métier est à même de synthétiser les copolymères statistiques polydiols A1 de l'invention en faisant appel à ses connaissances générales.

[0091] La copolymérisation peut être amorcée en masse ou en solution dans un solvant organique par des composés générateurs de radicaux libres. Par exemple, les copolymères de l'invention, notamment ceux résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) ou d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2), sont obtenus par les procédés connus de copolymérisation radicalaire, notamment contrôlée telle que la méthode dénommée polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (en anglais : Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT)) et la méthode dénommée polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (en anglais Atom Transfer Radical Polymerization (ARTP)). La polymérisation radicalaire

conventionnelle et la télomérisation peuvent également être employées pour préparer les copolymères de l'invention (Moad, G.; Solomon, D. H., *The Chemistry of Radical Polymerization*. 2nd ed.; Elsevier Ltd: 2006; p 639 ; Matyjaszewski, K.; Davis, T. P. *Handbook of Radical Polymerization*; Wiley-Interscience: Hoboken, 2002; p 936).

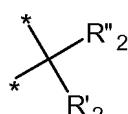
5 [0092] Un procédé de préparation d'un copolymère statistique comprend au moins une étape de polymérisation (a) dans laquelle on met en contact au moins :

i) un premier monomère M1 de formule générale (I) :



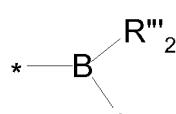
25 dans laquelle :

- R_1 est choisi parmi le groupe formé par -H, -CH₃ et -CH₂-CH₃ ;
- x est un nombre entier allant de 2 à 18;
- y est un nombre entier égal à 0 ou 1;
- 30 - X_1 et X_2 , identiques ou différents, sont choisis parmi le groupe formé par l'hydrogène, le tétrahydropyranyle, le méthyoxyméthyle, le ter-butyle, le benzyle, le triméthylsilyle et le t-butyle diméthylsilyle ; ou bien
- X_1 et X_2 forment avec les atomes d'oxygène un pont de formule suivante



40 dans laquelle:

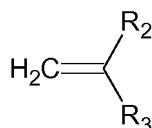
- les étoiles (*) symbolisent les liaisons aux atomes d'oxygène ;
- R'_2 et R''_2 , identiques ou différents, sont choisis parmi le groupe formé l'hydrogène et un alkyle en C₁-C₁₁, de préférence le méthyle;
- 45 ou bien
- X_1 et X_2 forment avec les atomes d'oxygène un ester boronique de formule suivante



55 dans laquelle :

- les étoiles (*) symbolisent les liaisons aux atomes d'oxygène ;
- R'''_2 est choisi parmi le groupe formé par un aryle en C₆-C₁₈, un aralkyle en C₇-C₁₈ et alkyle en C₂-C₁₈, de préférence un aryle en C₆-C₁₈;

ii) au moins un second monomère M2 de formule générale (II-A) :



(II)

10

dans laquelle :

- R_2 est choisi parmi le groupe formé par -H, -CH₃ et -CH₂-CH₃,
- R_3 est choisi parmi le groupe formé par un aryle en C₆-C₁₈, un aryle en C₆-C₁₈ substitué par un groupement R'₃, -C(O)-O-R'₃; -O-R'₃, -S-R'₃ et -C(O)-N(H)-R'₃ avec R'₃ un groupe alkyle en C₁-C₃₀;

15

iii) au moins une source de radicaux libres.

[0093] Dans un mode de réalisation, le procédé peut comprendre en outre iv) au moins un agent de transfert de chaîne.

[0094] Par « une source de radicaux libres » on entend un composé chimique ou permettant de générer une espèce chimique possédant un ou plusieurs électrons non appariés sur sa couche externe. L'homme du métier peut utiliser toute source de radicaux libres connue en soi comme adaptée aux procédés de polymérisation, notamment de polymérisation radicalaire contrôlée. Parmi les sources de radicaux libres, on préfère, à titre illustratif, le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de tertio-butyle, les composés diazoïques tels que l'azo-bis-iso-butynitrile, les composés peroxygénés tels que les persulfates ou l'eau oxygénée, les systèmes redox tels que l'oxydation de Fe²⁺, les mélanges persulfates/sodium-métabisulfite, ou l'acide ascorbique/eau oxygénée ou encore les composés clivables photochimiquement ou par radiations ionisantes par exemple les rayons ultra-violet ou par rayonnement beta ou gamma.

[0095] Par « agent de transfert de chaîne », on entend un composé dont le but est d'assurer une croissance homogène des chaînes macromoléculaires par réactions de transfert réversible entre espèces en croissance, i.e. chaînes polymères terminées par un radical carboné, et espèces dormantes, i.e. chaînes polymères terminées par un agent de transfert. Ce processus de transfert réversible permet de contrôler les masses moléculaires de copolymères ainsi préparés. De préférence dans le procédé de l'invention, l'agent de transfert de chaîne comprend un groupe thiocarbonylthio -S-C(=S)-. A titre illustratif d'agent de transfert de chaîne, on peut citer les dithioesters, les trithiocarbonates, les xanthates et les dithiocarbamates. Un agent de transfert préféré est le dithiobenzoate de cumyle ou le 2-cyano-2-propyl benzodithioate.

[0096] Par « agent de transfert de chaîne », on entend également un composé dont le but est de limiter la croissance des chaînes macromoléculaires en cours de formation par addition de molécules monomères et d'amorcer de nouvelles chaînes, ce qui permet de limiter les masses moléculaires finales, voire de les contrôler. Un tel type d'agent de transfert est utilisé en télomérisation. Un agent de transfert préféré est la cystéamine.

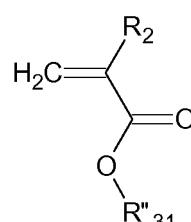
[0097] Le procédé de préparation d'un copolymère statistique polydiol comprend :

- 40
- au moins une étape de polymérisation (a) telle que définie ci-dessus, dans laquelle les monomères M1 et M2 sont choisis avec X₁ et X₂ différents de l'hydrogène, et en outre
 - au moins une étape de déprotection (b) des fonctions diol du copolymère obtenu à l'issue de l'étape (a), de façon à obtenir un copolymère dans lequel X₁ et X₂ sont identiques et sont un atome d'hydrogène.

45

[0098] Dans un mode de réalisation, l'étape de polymérisation (a) comprend la mise en contact d'au moins un monomère M1 avec au moins deux monomères M2 ayant des groupes R₃₁ différents.

[0099] Dans ce mode de réalisation, l'un des monomères M2 a pour formule générale (II-A1)



(II-A1)

55

dans laquelle :

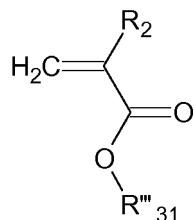
- R_2 est choisi parmi le groupe formé par -H, -CH₃ et -CH₂-CH₃, de préférence -H et -CH₃;
- R''_{31} est un groupe alkyle en C₁-C₁₄;

5

et l'autre monomère M2 a pour formule générale (II-A2)

10

15



(II-A2)

dans laquelle :

20

- R_2 est choisi parmi le groupe formé par -H, -CH₃ et -CH₂-CH₃, de préférence -H et -CH₃;
- R'''_{31} est un groupe alkyle en C₁₅-C₃₀.

[0100] Les préférences et définitions décrites pour les formules générales (I), (I-A), (I-B), (II-A), (II-A1) et (II-A2) s'appliquent également aux procédés décrits ci-dessus.

25

• Propriétés des copolymères polydiols A1

[0101] Les copolymères statistiques polydiols A1 de l'invention sont des copolymères peignes.
[0102] Par « copolymères peignes », on entend un copolymère disposant d'une chaîne principale (aussi appelée squelette) et de chaînes latérales. Les chaînes latérales sont pendantes de part et d'autre de la chaîne principale. La longueur de chaque chaîne latérale est inférieure à la longueur de la chaîne principale. La figure 2 représente de manière schématique un polymère peigne.

[0103] Les copolymères de l'invention notamment ceux résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) ou d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2), présentent un squelette de fonctions polymérisables, notamment un squelette de fonctions méthacrylate, et un mélange de chaînes latérales hydrocarbonées substituées ou non par des fonctions diol.

[0104] Comme les monomères de formule (I) et (II-A) présentent des fonctions polymérisables de réactivité identique ou sensiblement identique, on obtient un copolymère dont les monomères ayant des fonctions diols sont distribués statistiquement le long du squelette du copolymère par rapport aux monomères dont les chaînes alkyles sont non substituées par des fonctions diols.

[0105] Les copolymères statistiques polydiols de l'invention, notamment ceux résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) ou d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2), présentent l'avantage d'être sensibles à des stimuli extérieurs, tels que la température, la pression, la vitesse de cisaillement; cette sensibilité se traduisant par un changement de propriétés. En réponse à un stimulus, la conformation dans l'espace des chaînes de copolymère est modifiée et les fonctions diols sont rendues plus ou moins accessibles aux réactions d'association, pouvant générer une réticulation, ainsi qu'aux réactions d'échanges. Ces processus d'association et d'échange sont réversibles. Le copolymère de l'invention A1 est un copolymère thermosensible, c'est-à-dire qu'il est sensible aux changements de température.

[0106] Avantageusement, les chaînes latérales du copolymère statistique polydiol, notamment celui résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) ou d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2), ont une longueur moyenne allant de 8 à 20 atomes de carbone, de préférence de 9 à 15 atomes de carbone. Par « longueur moyenne de chaîne latérale » on entend la longueur moyenne des chaînes latérales de chaque monomère constituant le copolymère. L'homme du métier sait obtenir cette longueur moyenne en sélectionnant de manière appropriée les types et le ratio de monomères constituant le copolymère statistique polydiol. Le choix de cette longueur

moyenne de chaîne permet d'obtenir un polymère soluble dans un milieu hydrophobe, quelle que soit la température à laquelle le copolymère est dissous. Le copolymère est donc miscible dans un milieu hydrophobe. Par « milieu hydrophobe » on entend un milieu qui n'a pas ou a une très faible affinité pour l'eau, c'est à dire qu'il n'est pas miscible dans l'eau ou dans un milieu aqueux.

5 [0107] Avantageusement, le copolymère statistique polydiol de l'invention, notamment celui résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) ou d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2), a un pourcentage molaire de monomère M1 de formule (I) dans ledit copolymère allant de 1 à 30%, de préférence allant de 5 à 25%, de manière plus préférée allant de 9 à 21%.

10 [0108] Dans un mode de réalisation préférée de l'invention, le copolymère de l'invention a un pourcentage molaire de monomère M1 de formule (I) dans ledit copolymère allant de 1 à 30 %, de préférence 5 à 25%, de manière plus préférée allant de 9 à 21% , un pourcentage molaire de monomère M2 de formule (II-A1) dans ledit copolymère allant de 8 à 92% et un pourcentage molaire de monomère M2 de formule (II-A2) dans ledit copolymère allant de 0,1 à 62%. Le pourcentage molaire de monomères dans le copolymère résulte directement de l'ajustement des quantités de monomères mises en oeuvre pour la synthèse du copolymère.

15 [0109] Dans un mode de réalisation préféré, le copolymère A1 a un pourcentage molaire de monomère M1 de formule (I) dans ledit copolymère allant de 1 à 30 %, un pourcentage molaire de monomère M2 de formule (II-A) dans ledit copolymère allant de 8 à 62% et un pourcentage molaire de monomère M2 de formule (II-B) dans ledit copolymère allant de 8 à 91%. Le pourcentage molaire de monomères dans le copolymère résulte directement de l'ajustement des quantités de monomères mises en oeuvre pour la synthèse du copolymère.

20 [0110] Avantageusement, le copolymère statistique polydiol de l'invention, notamment celui résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) ou d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2), a un degré de polymérisation moyen en nombre allant de 100 à 2000, de préférence de 150 à 1000. De façon connue, 25 le degré de polymérisation est contrôlé en utilisant une technique de polymérisation radicalaire contrôlée, une technique de télomérisation ou en ajustant la quantité de source de radicaux libres lorsque les copolymères de l'invention sont préparés par polymérisation radicalaire conventionnelle.

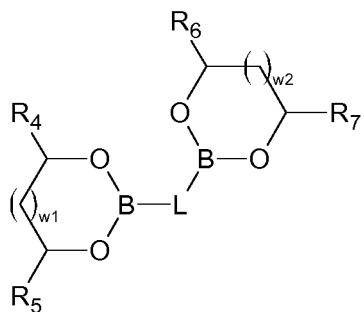
[0111] Avantageusement, le copolymère statistique polydiol de l'invention, notamment celui résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) ou d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2), a un indice de polydispersité (M_w/M_n) allant de 1,05 à 3,75 ; de préférence allant de 1,10 à 3,45. L'indice de polydispersité est obtenu par mesure de chromatographie d'exclusion stérique en utilisant une calibration polystyrène.

[0112] Avantageusement, le copolymère statistique polydiol de l'invention, notamment celui résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) ou d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2), a une masse molaire moyenne en nombre allant de 10 000 à 400 000 g/mol, de préférence de 25 000 à 150 000 g/mol, la masse molaire moyenne en nombre étant obtenue par mesure de chromatographie d'exclusion stérique en utilisant une calibration polystyrène.

[0113] La méthode de mesure de chromatographie d'exclusion stérique en utilisant une calibration polystyrène est décrite dans l'ouvrage (Fontanille, M.; Gnanou, Y., Chimie et physico-chimie des polymères. 2nd ed.; Dunod: 2010; p 546).

◦ **Composé A2 diester boronique**

[0114] Dans un mode de réalisation de la composition de l'invention, le composé A2 comprenant deux fonctions esters boroniques a pour formule générale (III) :



(III)

15

dans laquelle :

- w_1 et w_2 , identiques ou différents sont des nombres entiers choisis entre 0 et 1,
- R_4 , R_5 , R_6 et R_7 , identiques ou différents, sont choisis parmi le groupe formé par l'hydrogène et un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 24 atomes de carbone, de préférence de 4 à 18 atomes de carbone, de préférence de 6 à 14 atomes de carbone ;
- L est un groupement de liaison divalent et choisi parmi le groupe formé par un aryle en C_6-C_{18} , un aralkyle en C_7-C_{24} et une chaîne hydrocarbonée en C_2-C_{24} , de préférence un aryle en C_6-C_{18} .

25 [0115] Par « groupe hydrocarboné ayant de 1 à 24 atomes de carbone » on entend un groupe alkyle ou alkenyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 24 atomes de carbone. De préférence, le groupe hydrocarboné comprend de 4 à 18 atomes de carbone, de préférence de 6 à 14 atomes de carbone. De manière préférée, le groupe hydrocarboné est un alkyle linéaire.

30 [0116] Par « chaîne hydrocarbonée en C_2-C_{24} » on entend un groupe alkyle ou alkenyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 24 atomes de carbone. De préférence, la chaîne hydrocarbonée est un groupe alkyle linéaire. De préférence la chaîne hydrocarbonée comprend de 6 à 16 atomes de carbone.

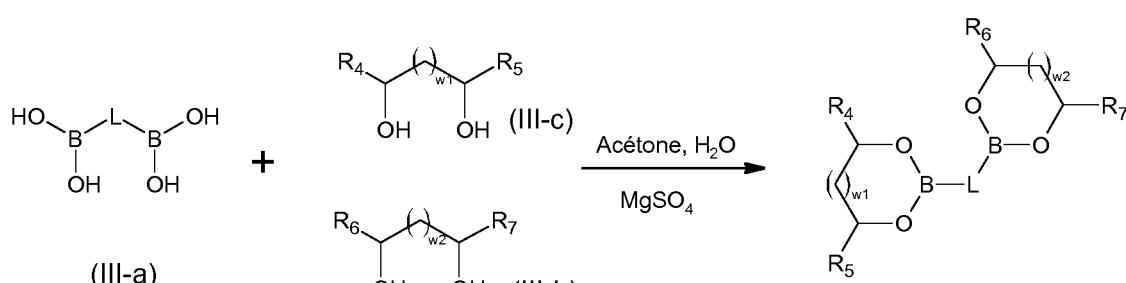
35 [0117] Dans un mode de réalisation de l'invention, le composé A2 est un composé de formule générale (III) ci-dessus dans laquelle :

- w_1 et w_2 , identiques ou différents sont des nombres entiers choisis entre 0 et 1;
- R_4 et R_6 sont identiques et sont des atomes d'hydrogène ;
- R_5 et R_7 sont identiques et sont un groupe hydrocarboné, de préférence un alkyle linéaire, ayant de 1 à 24 atomes de carbone, de préférence de 4 à 18 atomes de carbone, de préférence de 6 à 16 atomes de carbone ;
- L est un groupement de liaison divalent et est un aryle en C_6-C_{18} , de préférence le phényle.

40 [0118] Le composé A2 diester boronique de formule (III) telle que décrite ci-dessus est obtenu par une réaction de condensation entre un acide boronique de formule générale (III-a) et des fonctions diols des composés de formule générale (III-b) et (III-c) selon le schéma réactionnel 4 ci-dessous :

45

50



55

(III)

Schéma 4

avec w_1, w_2 , L, R₄, R₅, R₆ et R₇, tels que définis ci-dessus.

[0119] En effet, par condensation des fonctions acide boronique du composé (III-a) avec des fonctions diols des composés de formule (III-b) et de formule (III-c), on obtient des composés ayant deux fonctions esters boroniques (composé de formule (III)). Cette étape s'effectue selon des moyens bien connus de l'homme du métier.

5 [0120] Dans le cadre de la présente invention, le composé de formule générale (III-a) est dissous, en présence d'eau, dans un solvant polaire tel que l'acétone. La présence d'eau permet de déplacer les équilibres chimiques entre les molécules d'acide boronique de formule (III-a) et les molécules de boroxine obtenues à partir des acides boroniques de formule (III-a). En effet, il est bien connu que les acides boroniques peuvent former spontanément à température ambiante des molécules de boroxine. Or, la présence de molécules de boroxine n'est pas souhaitable dans le cadre de la présente invention.

10 [0121] La réaction de condensation s'effectue en présence d'un agent de déshydratation tel que le sulfate de magnésium. Cet agent permet de piéger les molécules d'eau initialement introduites ainsi que celles qui sont libérées par la condensation entre le composé de formule (III-a) et le composé de formule (III-b) et entre le composé de formule (III-a) et le composé de formule (III-c).

15 [0122] Dans un mode de réalisation, le composé (III-b) et le composé (III-c) sont identiques.

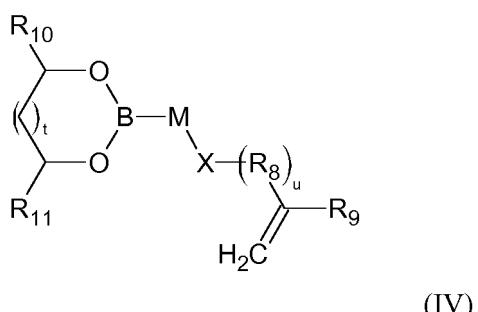
[0123] L'homme du métier sait adapter les quantités de réactifs de formule (III-b) et/ou (III-c) et de formule (III-a) pour obtenir le produit de formule (III).

• Composé A2 copolymère ester boronique

20 [0124] Dans un autre mode de réalisation de la composition de l'invention, le composé A2 comprenant au moins deux fonctions esters boroniques est un copolymère statistique ester boronique résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère M3 de formule (IV) telle que décrite ci-dessous avec au moins un monomère M4 de formule (V) telle que décrite ci-dessous.

25 ✓ Monomère M3 de formule (IV)

[0125] Le monomère M3 du composé A2 copolymère statistique ester boronique a pour formule générale (IV) dans laquelle :



dans laquelle :

- 45 - t est un nombre entier égal à 0 ou 1 ;
 - u est un nombre entier égal à 0 ou 1 ;
 - M et R₈ sont des groupements de liaison divalent, identiques ou différents, et sont choisis parmi le groupe formé par un aryle en C₆-C₁₈, un aralkyle en C₇-C₂₄ et alkyle en C₂-C₂₄, de préférence un aryle en C₆-C₁₈,
 - X est une fonction choisie parmi le groupe formé par -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-, -S-, -N(H)-,
 -N(R'₄)- et -O- avec R'₄ une chaîne hydrocarbonée comprenant de 1 à 15 atomes de carbone;
 - R₉ est choisi parmi le groupe formé par -H, -CH₃ et -CH₂-CH₃; de préférence -H et -CH₃;
 - R₁₀ et R₁₁, identiques ou différents, sont choisis parmi le groupe formé par l'hydrogène et une chaîne hydrocarbonée ayant de 1 à 24 atomes de carbone, de préférence entre 4 et 18 atomes de carbone, de préférence entre 6 et 12 atomes de carbone.

55 [0126] Par « alkyle en C₂-C₂₄ » on entend une chaîne hydrocarbonée saturée, linéaire ou ramifiée, comprenant de 2 à 24 atomes de carbone. De préférence, la chaîne hydrocarbonée est linéaire. De préférence la chaîne hydrocarbonée comprend de 6 à 16 atomes de carbone.

[0127] Par « chaîne hydrocarbonée comprenant de 1 à 15 atomes de carbone » on entend, un groupe alkyle ou alkenyle linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 15 atomes de carbone. De préférence, la chaîne hydrocarbonée est un groupe alkyle linéaire. De préférence, elle comprend de 1 à 8 atomes de carbone.

[0128] Par « chaîne hydrocarbonée comprenant de 1 à 24 atomes de carbone » on entend, un groupe alkyle ou alkenyle linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 24 atomes de carbone. De préférence, la chaîne hydrocarbonée est un groupe alkyle linéaire. De préférence, elle comprend de 4 à 18 atomes de carbone, de préférence entre 6 et 12 atomes de carbone.

[0129] Dans un mode de réalisation de l'invention, le monomère M3 a pour formule générale (IV) dans laquelle :

- 10 - t est un nombre entier égal à 0 ou 1 ;
- u est un nombre entier égal à 0 ou 1 ;
- M et R₈ sont des groupements de liaison divalents et sont différents, M est un aryle en C₆-C₁₈, de préférence le phényle, R₈ est un aralkyle en C₇-C₂₄, de préférence le benzyle ;
- X est une fonction choisie parmi le groupe formé par -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-N(H)- et -O-, de préférence -C(O)-O- ou -O-C(O)- ;
- R₉ est choisi parmi le groupe formé par -H, -CH₃, de préférence -H ;
- R₁₀ et R₁₁ sont différents, l'un des groupes R₁₀ ou R₁₁ est H et l'autre groupe R₁₀ ou R₁₁ est une chaîne hydrocarbonée, de préférence un groupe alkyle linéaire, ayant de 1 à 24 atomes de carbone, de préférence entre 4 et 18 atomes de carbone, de préférence entre 6 et 12 atomes de carbone.

✓ Synthèse du monomère M3 de formule (IV)

[0130] Dans tous les schémas exposés ci-dessous, sauf indication contraire, les variables R₁₀, R₁₁, M, u, t, X, R₈, R'₄ et R₉ ont la même définition que dans la formule (IV) ci-dessus.

[0131] Les monomère M3 de formule (IV) sont notamment obtenus à partir d'un procédé de préparation comprenant au moins une étape de condensation d'un acide boronique de formule générale (IV-f) avec un composé diol de formule générale (IV-g) selon le schéma réactionnel 5 ci-dessous :

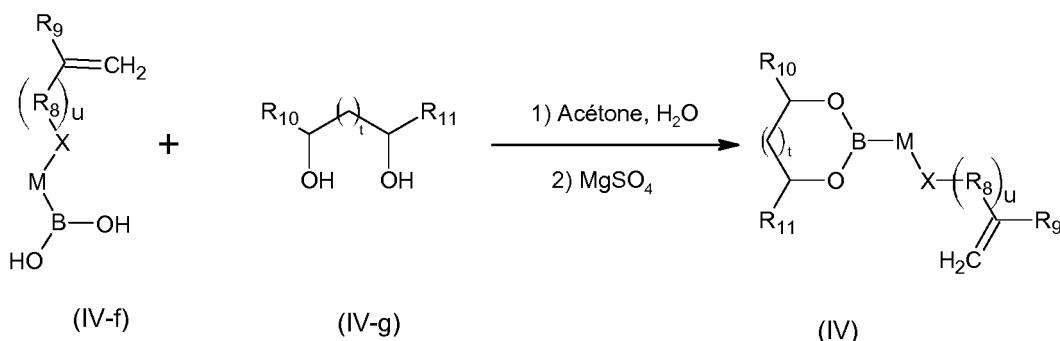


Schéma 5

[0132] En effet, par condensation des fonctions acide boronique du composé de formule (IV-f) avec des fonctions diols des composés de formule (IV-g), on obtient un composé ester boronique de formule (IV). Cette étape s'effectue selon des méthodes bien connues de l'homme du métier.

[0133] Dans le cadre de la présente invention, le composé de formule générale (IV-f) est dissous, en présence d'eau, dans un solvant polaire tel que l'accétone. La réaction de condensation s'effectue en présence d'un agent de déshydration, tel que le sulfate de magnésium.

[0134] Les composés de formule (IV-g) sont disponibles commercialement auprès des fournisseurs suivants : Sigma-Aldrich® et TCI®

[0135] Le composé de formule (IV-f) est obtenu directement à partir du composé de formule (IV-e) par hydrolyse selon le schéma réactionnel 6 suivant :

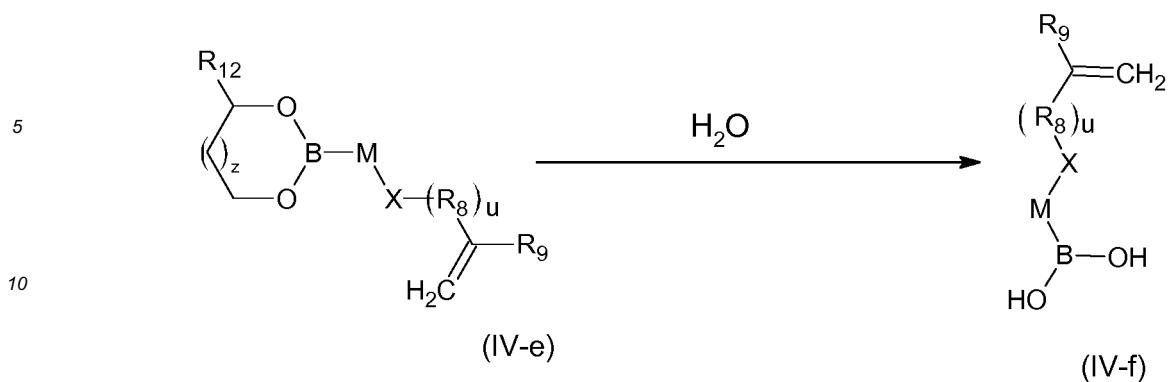


Schéma 6

avec

- 20
- z un nombre entier égal à 0 ou 1 ;
 - R_{12} est choisi parmi le groupe formé par -H, -CH₃ et -CH₂-CH₃ ;
 - u , X , M , R_8 et R_9 tels que définis ci-dessus.

25 [0136] Le composé de formule (IV-e) est obtenu par une réaction de condensation d'un composé de formule (IV-c) avec au moins un composé de formule (IV-d) selon le schéma réactionnel 7 suivant :

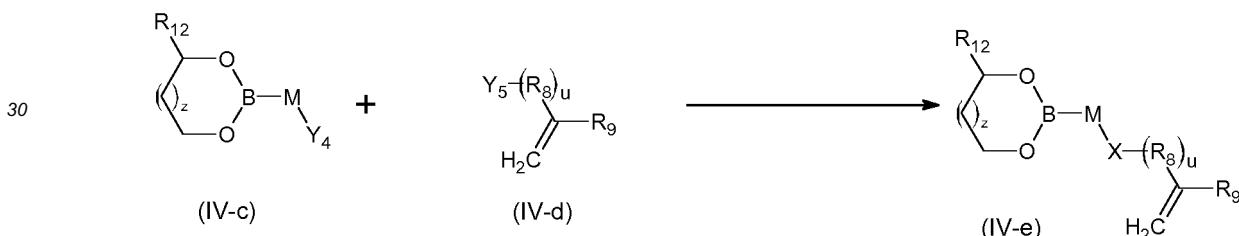


Schéma 7

avec

- 40
- z , R_{12} , M , R'_4 , R_9 et R_8 tels que définis ci-dessus ; et dans ce schéma lorsque :
 - X représente -O-C(O)-, alors Y_4 représente une fonction alcool -OH ou un atome d'halogène, de préférence le chlore ou le brome et Y_5 est une fonction acide carboxylique -C(O)-OH ;
 - X représente -C(O)-O-, alors Y_4 représente une fonction acide carboxylique -C(O)-OH et Y_5 est une fonction alcool -OH ou un atome d'halogène, et de préférence le chlore ou le brome;
 - X représente -C(O)-N(H)-, alors Y_4 représente une fonction acide carboxylique -C(O)-OH ou une fonction -C(O)-Hal, et Y_5 est une fonction amine NH₂ ;
 - X représente -N(H)-C(O)-, alors Y_4 représente une fonction amine NH₂ et Y_5 est une fonction acide carboxylique -C(O)-OH ou une fonction -C(O)-Hal ;
 - X représente -S-, alors Y_4 est un atome d'halogène et Y_5 est une fonction thiol -SH ou bien Y_4 est une fonction thiol -SH et Y_5 est un atome d'halogène;
 - X représente -N(H)-, alors Y_4 est un atome d'halogène et Y_5 est une fonction amine -NH₂ ou bien Y_4 est une fonction amine -NH₂ et Y_5 est un atome d'halogène;
 - X représente -N(R'_4)-, alors Y_4 est un atome d'halogène et Y_5 est une fonction amine -N(H)(R'_4) ou bien Y_4 est une fonction amine -N(H)(R'_4) et Y_5 est un atome d'halogène;
 - X représente -O-, alors Y_4 est un atome d'halogène et Y_5 est une fonction alcool -OH ou bien Y_4 est une fonction alcool -OH et Y_5 est un atome d'halogène.

[0137] Ces réactions d'estérification, d'éthérification, de thioéthérification, d'alkylation ou de condensation entre une fonction amine et une fonction acide carboxylique sont bien connues de l'homme du métier. L'homme du métier sait donc choisir en fonction de la nature chimique des groupes Y_1 et Y_2 les conditions réactionnelles pour obtenir le composé de formule (IV-e).

5 [0138] Les composés de formule (IV-d) sont disponibles commercialement auprès des fournisseurs : Sigma-Aldrich® et TCI®.

[0139] Le composé de formule (IV-c) est obtenu par une réaction de condensation entre un acide boronique de formule (IV-a) avec au moins un composé diol de formule (IV-b) selon le schéma réactionnel 8 suivant :

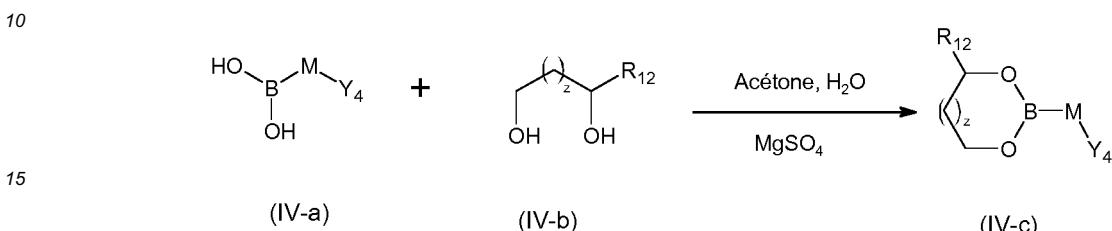


Schéma 8

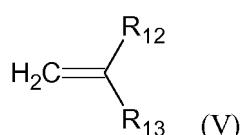
20 avec M , Y_4 , z et R_{12} tels que définis ci-dessus,

[0140] Parmi les composés de formule (IV-b), on préfère celui dans lequel R_{12} est le méthyle et $z=0$.

[0141] Les composés de formule (IV-a) et (IV-b) sont disponibles commercialement auprès des fournisseurs suivant : Sigma-Aldrich®, Alfa Aesar® et TCI®.

25 ✓ Monomère M4 de formule générale (V) :

[0142] Le monomère M4 du composé A2 copolymère statistique ester boronique a pour formule générale (V)



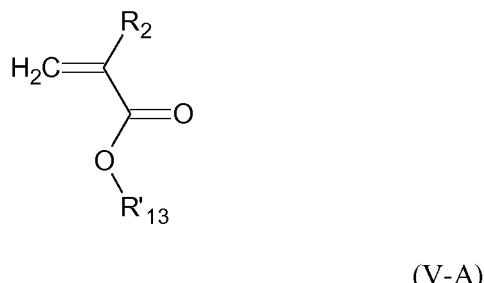
35 dans laquelle :

- R_{12} est choisi parmi le groupe formé par $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$ et $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, de préférence $-\text{H}$ et $-\text{CH}_3$;
- R_{13} est choisi parmi le groupe formé par un aryle en C_6-C_{18} , un aryle en C_6-C_{18} substitué par un groupement R'_{13} , $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{R}'_{13}$, $-\text{O}-\text{R}'_{13}$, $-\text{S}-\text{R}'_{13}$ et $-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{H})-\text{R}'_{13}$ avec R'_{13} un groupe alkyle en C_1-C_{25} .

40 [0143] Par « groupe alkyle en C_1-C_{25} », on entend une chaîne hydrocarbonée saturée, linéaire ou ramifiée, comprenant de 1 à 25 atomes de carbone. De préférence, la chaîne hydrocarbonée est linéaire.

[0144] Par groupe « aryle en C_6-C_{18} substitué par un groupement R_{13} », on entend un composé hydrocarboné aromatique comprenant de 6 à 18 atomes de carbone dont au moins un atome de carbone du cycle aromatique est substitué par un groupe alkyle en C_1-C_{25} tel que défini ci-dessus.

[0145] Parmi les monomères de formule (V), les monomères répondant à la formule (V-A) font partie des préférés :



(V-A)

dans laquelle :

- R₂ est choisi parmi le groupe formé par -H, -CH₃ et -CH₂-CH₃, de préférence -H et -CH₃ ;
- R'₁₃ un groupe alkyle en C₁-C₂₅, de préférence un alkyle linéaire en C₁-C₂₅, de manière encore plus préférée un alkyle linéaire en C₅-C₁₅.

✓ Obtention du monomère M4 :

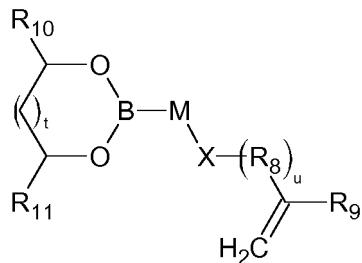
[0146] Les monomères de formules (V) et (V-A) sont bien connus de l'homme du métier. Ils sont commercialisés par Sigma-Aldrich® et TCI®

✓ Synthèse du composé A2 copolymère statistique ester boronique

[0147] L'homme du métier est à même de synthétiser les copolymères statistiques ester boronique en faisant appel à ses connaissances générales. La copolymérisation peut être amorcée en masse ou en solution dans un solvant organique par des composés générateurs de radicaux libres. Par exemple, les copolymères statistiques ester boronique sont obtenus par les procédés connus de copolymérisation radicalaire, notamment contrôlée telle que la méthode dénommée polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (en anglais : Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT)) et la méthode dénommée polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (en anglais Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)). La polymérisation radicalaire conventionnelle et la téломérisation peuvent également être employées pour préparer les copolymères de l'invention (Moad, G.; Solomon, D. H., The Chemistry of Radical Polymerization. 2nd ed.; Elsevier Ltd: 2006; p 639 ; Matyjaszewski, K.; Davis, T. P. Handbook of Radical Polymerization; Wiley-Interscience: Hoboken, 2002; p 936)

[0148] Ainsi un autre objet de la présente invention est un procédé de préparation d'un copolymère statistique ester boronique, ledit procédé comprenant au moins une étape de polymérisation (a) dans laquelle on met en contact au moins :

- i) un premier monomère M3 de formule générale (IV) :

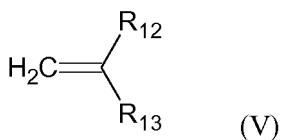


(IV)

dans laquelle :

- t est un nombre entier égal à 0 ou 1 ;
- u est un nombre entier égal à 0 ou 1 ;
- M et R₈ sont des groupements de liaison divalents, identiques ou différents, et sont choisis parmi le groupe formé par un aryle en C₆-C₁₈, un aralkyle en C₇-C₂₄ et un alkyle en C₂-C₂₄, de préférence un aryle en C₆-C₁₈ ;
- X est une fonction choisie parmi le groupe formé par -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-, -S-, -N(H)-, -N(R'₄)- et -O- avec R'₄ une chaîne hydrocarbonée comprenant de 1 à 15 atomes de carbone;
- R₉ est choisi parmi le groupe formé par -H, -CH₃ et -CH₂-CH₃ ; de préférence -H et -CH₃ ;
- R₁₀ et R₁₁, identiques ou différents, sont choisis parmi le groupe formé par l'hydrogène et une chaîne hydrocarbonée ayant de 1 à 24 atomes de carbone, de préférence entre 4 et 18 atomes de carbone, de préférence entre 6 et 12 atomes de carbone ;

- ii) au moins un second monomère M4 de formule générale (V) :



dans laquelle :

- R_{12} est choisi parmi le groupe formé par -H, -CH₃ et -CH₂-CH₃, de préférence -H -CH₃ ;
- R_{13} est choisi parmi le groupe formé par un aryle en C₆-C₁₈, un aryle en C₆-C₁₈ substitué par un groupement R'₁₃, -C(O)-O-R'₁₃; -O-R'₁₃, -S-R'₁₃ et -C(O)-N(H)-R'₁₃ avec R'₁₃ un groupe alkyle en C₁-C₂₅.

iii) au moins une source de radicaux libres.

15 [0149] Dans une mode de réalisation, le procédé peut comprendre en outre iv) au moins un agent de transfert de chaîne.

[0150] Les préférences et définitions décrites pour les formules générales (IV) et (V) s'appliquent également au procédé.

20 [0151] Les sources de radicaux et les agents de transferts sont ceux qui ont été décrits pour la synthèse de copolymères statistiques polydiols. Les préférences décrites pour les sources de radicaux et les agents de transferts s'appliquent également à ce procédé.

✓ Propriétés des composés A2 copolymères statistiques ester boronique

[0152] Avantageusement, la chaîne formée par l'enchaînement des groupes R₁₀, M, (R₈)_u avec u, un nombre entier égal à 0 ou 1, et X du monomère M3 de formule générale (IV) présente un nombre total d'atomes de carbone allant de 8 à 38, de préférence allant de 10 à 26 atomes de carbone.

25 [0153] Avantageusement, les chaînes latérales du copolymère statistique ester boronique ont une longueur moyenne supérieure à 8 atomes de carbone, de préférence allant de 11 à 16 atomes de carbone. Cette longueur de chaînes permet de solubiliser le copolymère statistique ester boronique dans un milieu hydrophobe. Par « longueur moyenne de chaîne latérale » on entend la longueur moyenne des chaînes latérales de chaque monomère constituant le copolymère. L'homme du métier sait obtenir cette longueur moyenne en sélectionnant de manière appropriée les types et le ratio de monomères constituants le copolymère statistique ester boronique.

30 [0154] Avantageusement, le copolymère statistique ester boronique a un pourcentage molaire de monomère de formule (IV) allant de 0,25 à 20%, de préférence de 1 à 10%.

35 [0155] Avantageusement, le copolymère statistique ester boronique a un pourcentage molaire de monomère de formule (IV) allant de 0,25 à 20%, de préférence de 1 à 10% et un pourcentage molaire de monomère de formule (V) allant de 80 à 99,75%, de préférence de 90 à 99%.

40 [0156] Avantageusement, le copolymère statistique ester boronique a un degré de polymérisation moyen en nombre allant de 50 à 1500, de préférence de 80 à 800.

[0157] Avantageusement, le copolymère statistique ester boronique a un indice de polydispersité (Ip) allant de 1,04 à 3,54 ; de préférence allant de 1,10 à 3,10. Ces valeurs sont obtenues par chromatographie d'exclusion stérique en utilisant le tétrahydrofurane comme éluant et une calibration polystyrène.

45 [0158] Avantageusement, le copolymère statistique ester boronique a une masse molaire moyenne en nombre allant de 10 000 à 200 000 g/mol de préférence de 25 000 à 100 000g/mol. Ces valeurs sont obtenues par chromatographie d'exclusion stérique en utilisant le tétrahydrofurane comme éluant et une calibration polystyrène.

✓ Caractéristiques des nouvelles compositions de l'invention

[0159] Les nouvelles compositions de l'invention présentent l'avantage d'être réticulables de manière thermoréversible.

50 [0160] Les copolymères statistiques polydiols A1, notamment ceux résultants de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) ou d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2), et les composés A2 tels que définis ci-dessus présentent l'avantage d'être associatifs et d'échanger des liens chimiques de manière thermoréversible, notamment dans un milieu hydrophobe, notamment un milieu hydrophobe apolaire.

55 [0161] Dans certaines conditions, les copolymères statistiques polydiols A1, notamment ceux résultants de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) ou d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2),

et les composés A2 tels que définis ci-dessus peuvent être réticulés.

[0162] Les copolymères statistiques polydiols A1, notamment ceux résultants de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) ou d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2), et les composés A2 présentent aussi l'avantage d'être échangeables.

[0163] Par « associatif », on entend qu'il s'établit des liens chimiques covalents de type ester boronique entre les copolymères statistiques polydiols A1, notamment ceux résultants de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) ou d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2), et les composés A2 comprenant au moins deux fonctions ester boronique. La figure 4 illustre des polymères associatifs. Suivant la fonctionnalité des polydiols A1, notamment ceux résultants de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2), et des composés A2 et suivant la composition des mélanges, la formation des liens covalents entre les polydiols A1 et les composés A2 pourra amener ou non à la formation d'un réseau polymérique tridimensionnel.

[0164] Par « lien chimique », on entend un lien chimique covalent de type ester boronique.

[0165] Par « échangeable », on entend que les composés sont capables d'échanger des liens chimiques entre eux sans que le nombre total de fonctions chimiques soit modifié. Les liens esters boroniques des composés A2 ainsi que les liens esters boroniques formés par association des copolymères statistiques polydiols A1, notamment ceux résultants de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) ou d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2), et des composés A2 peuvent s'échanger avec des fonctions diols présentent dans la composition pour former de nouveaux esters boroniques et de nouvelles fonctions diols sans que le nombre total de fonctions esters boroniques et de fonctions diols ne soit affecté. La réaction chimique d'échange (transestérification) est illustrée dans le schéma réactionnel 9 suivant :

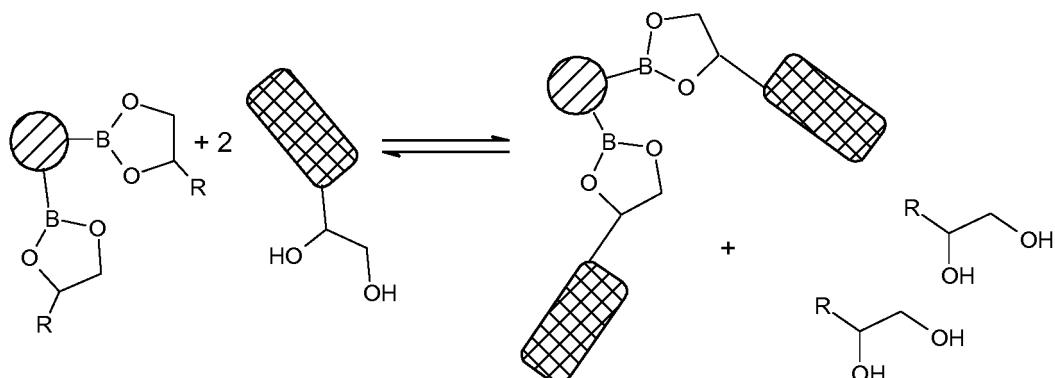


Schéma 9

avec :

- R un groupe chimique du composé A2,
- le rond hachuré symbolise le reste de la structure chimique du composé A2,
- le rectangle quadrillé symbolise le reste de la structure chimique du polymère statistique polydiol A1, notamment celui résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) ou d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2).

[0166] Les liens esters boroniques des composés A2 ainsi que les liens esters boroniques formés par association des copolymères statistiques polydiols A1, notamment ceux résultants de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) ou d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2), et des composés A2 peuvent aussi s'échanger pour former de nouveaux esters boroniques sans que le nombre total de fonctions esters boroniques ne soit affecté. Cet autre processus d'échanges de liens chimiques s'effectue par réaction de métathèse, via des échanges

successifs des fonctions esters boroniques en présence de diols; ce processus est illustré en figure 9. Le copolymère statistique polydiol A1-1, qui était associé au polymère A2-1, a échangé un lien ester boronique avec le copolymère statistique ester boronique A2-2. Le copolymère statistique polydiol A1-2, qui était en associé au polymère A2-2, a échangé un lien ester boronique avec le copolymère statistique ester boronique A2-1 ; le nombre total de lien ester boronique dans la composition étant inchangé et est égal à 4. Le copolymère A1-1 est alors associé à la fois avec le polymère A2-1 et avec le copolymère A2-2. Le copolymère A1-2 est alors associé à la fois avec le copolymère A2-1 et avec le copolymère A2-2.

[0167] Un autre processus d'échange de liens chimiques est illustré en figure 9, dans laquelle on peut observer que le copolymère statistique polydiol A1-1, qui était associé au polymère A2-1, a échangé deux liens esters boroniques avec le copolymère statistique ester boronique A2-2. Le copolymère statistique polydiol A1-2, qui était en associé au polymère A2-2, a échangé deux liens esters boroniques avec le copolymère statistique ester boronique A2-1 ; le nombre total de lien ester boronique dans la composition étant inchangé et est égal à 4. Le copolymère A1-1 est alors associé avec le polymère A2-2. Le copolymère A1-2 est alors avec le polymère A2-1. Le copolymère A2-1 a été échangé avec le polymère A2-2.

[0168] Par « réticulé », on entend un copolymère sous forme d'un réseau obtenu par l'établissement de ponts entre les chaînes macromoléculaires du copolymère. Ces chaînes reliées entre elles sont pour la plupart distribuées dans les trois dimensions de l'espace. Un copolymère réticulé forme un réseau tridimensionnel. Dans la pratique, la formation d'un réseau de copolymère est assurée par un test de solubilité. On peut s'assurer qu'un réseau de copolymères a été formé en plaçant le réseau de copolymère dans un solvant connu pour dissoudre les copolymères non réticulés de même nature chimique. Si le copolymère gonfle au lieu de se dissoudre, l'homme du métier sait qu'un réseau a été formé. La figure 3 illustre ce test de solubilité.

[0169] Par « réticulable » on entend un copolymère susceptible d'être réticulé.

[0170] Par « réticulé de manière réversible » on entend un copolymère réticulé dont les ponts sont formés par une réaction chimique réversible. La réaction chimique réversible peut se déplacer dans un sens ou dans un autre, entraînant un changement de structure du réseau de polymère. Le copolymère peut passer d'un état initial non réticulé à un état réticulé (réseau tridimensionnel de copolymères) et d'un état réticulé à un état initial non réticulé. Dans le cadre de la présente invention, les ponts qui se forment entre les chaînes de copolymères sont labiles. Ces ponts peuvent se former ou s'échanger grâce à une réaction chimique qui est réversible. Dans le cadre de la présente invention, la réaction chimique réversible est une réaction de transestérification entre des fonctions diols d'un copolymère statistique (copolymère A1, notamment celui résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) ou d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2)) et des fonctions ester boronique du composé A2. Les ponts formés sont des liaisons de type ester boronique. Ces liaisons esters boroniques sont covalentes et labiles du fait de la réversibilité de la réaction de transestérification.

[0171] Par « réticulé de manière thermoréversible », on entend un copolymère réticulé grâce à une réaction réversible dont le déplacement dans un sens ou dans l'autre sens est contrôlé par la température. Le mécanisme de réticulation thermoréversible de la composition de l'invention est présenté schématiquement en figure 4. De manière inattendue, la demanderesse a observé qu'à faible température, le copolymère polydiol A1, notamment celui résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) ou d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2) (symbolisé par le copolymère portant des fonctions A sur la figure 4), n'est pas ou peu réticulé par les composés esters boroniques A2 (symbolisé par le composé portant des fonctions B sur la figure 4). Quand la température augmente, les fonctions diols du copolymère réagissent avec les fonctions ester boronique du composé A2 par une réaction de transestérification. Les copolymères statistiques polydiols A1, notamment ceux résultants de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) ou d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2), et les composés A2 comprenant au moins deux fonctions esters boroniques se lient alors ensemble et peuvent s'échanger. Suivant la fonctionnalité des polydiols A1, notamment ceux résultants de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) ou d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2), et des composés A2 et suivant la composition des mélanges, il peut se former un gel dans le milieu, notamment lorsque le milieu est apolaire. Lorsque la température diminue à nouveau, les liaisons esters boroniques entre les copolymères statistiques polydiols A1, notamment ceux résultants de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) ou d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2), et les composés A2 se rompent, et le cas échéant, la composition perd son caractère gélifié.

[0172] La quantité de liaisons ester boronique (ou lien ester boronique) pouvant s'établir entre les copolymères statistiques polydiols A1 et les composés A2 est ajustée par l'homme du métier au moyen d'une sélection appropriée du copolymère statistique polydiol A1, notamment celui résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère de

formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) ou d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2), et du composé A2 et de la composition du mélange.

[0173] En outre, l'homme du métier sait sélectionner la structure du composé A2 en fonction de la structure du copolymère statistique A1, notamment celui résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) ou d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2). De préférence, lorsque dans le copolymère statistique A1, notamment celui résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) ou d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2), comprenant au moins un monomère M1 dans lequel $y=1$, alors le composé A2 de formule générale (III) ou le copolymère A2 comprenant au moins un monomère M3 de formule (IV) sera choisi de préférence avec $w_1=1$, $w_2=1$ et $t=1$, respectivement.

[0174] Avantageusement, la teneur en copolymère statistique A1, notamment celui résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) ou d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2) dans la composition va de 0,25% à 20% en poids par rapport au poids total de la composition finale, de préférence de 1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition finale.

[0175] Avantageusement, la teneur en composé A2 dans la composition va de 0,25% à 20% en poids par rapport au poids total de la composition finale, de préférence de 0,5 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition finale.

[0176] Préférentiellement, le ratio massique entre le composé statistique polydiol A1, notamment celui résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) ou d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2), et le composé A2 (ratio A1/A2) dans la composition va de 0,001 à 100, de préférence de 0,05 à 20, de manière encore plus préférée de 0,1 à 10, de manière plus préférée de 0,2 à 5.

[0177] Dans un mode de réalisation de l'invention, la somme des masses du copolymère statistique A1, notamment celui résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) ou d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2), et du composé A2 va de 0,5 à 20% par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante et la masse d'huile lubrifiante va de 80% à 99,5% par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante.

[0178] Dans un mode de réalisation, la composition de l'invention peut comprendre en outre un additif fonctionnel choisi parmi le groupe formé par les détergents, les additifs anti-usure, les additifs extrême pression, les antioxydants, les polymères améliorant l'indice de viscosité, les améliorants de point d'écoulement, les anti-mousse, les épaississants, les additifs anticorrosion, les dispersants, les modificateurs de frottements et leurs mélanges.

35 ◦ Additifs fonctionnels

[0179] Le ou les additifs fonctionnels qui sont ajoutés à la composition de l'invention sont choisis en fonction de l'utilisation finale de la composition lubrifiante. Ces additifs peuvent être introduits de deux façons différentes :

- soit chaque additif est ajouté isolément et séquentiellement dans la composition,
- soit l'ensemble des additifs est ajouté simultanément dans la composition, les additifs sont dans ce cas généralement disponibles sous forme d'un paquet, appelé paquet d'additifs.

[0180] L'additif fonctionnel ou les mélanges d'additifs fonctionnels, lorsqu'ils sont présents, représentent de 0,1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

✓ Les détergents :

[0181] Ces additifs réduisent la formation de dépôts à la surface des pièces métalliques par dissolution des produits secondaires d'oxydation et de combustion. Les détergents utilisables dans les compositions lubrifiantes selon la présente invention sont bien connus de l'homme de métier. Les détergents communément utilisés dans la formulation de compositions lubrifiantes sont typiquement des composés anioniques comportant une longue chaîne hydrocarbonée lipophile et une tête hydrophile. Le cation associé est typiquement un cation métallique d'un métal alcalin ou alcalino-terreux. Les détergents sont préférentiellement choisis parmi les sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux d'acides carboxyliques, sulfonates, salicylates, naphténates, ainsi que les sels de phénates. Les métaux alcalins et alcalino-terreux sont préférentiellement le calcium, le magnésium, le sodium ou le baryum. Ces sels métalliques peuvent contenir le métal en quantité approximativement stoechiométrique ou bien en excès (en quantité supérieure à la quantité stoechiométrique).

que). Dans ce dernier cas, on a affaire à des détergents dits surbasés. Le métal en excès apportant le caractère surbasé au détergent se présente sous la forme de sels métalliques insolubles dans l'huile, par exemple carbonate, hydroxyde, oxalate, acétate, glutamate, préférentiellement carbonate.

5 **✓ Les additifs anti-usure et les additifs extrême pression :**

[0182] Ces additifs protègent les surfaces en frottement par formation d'un film protecteur adsorbé sur ces surfaces. Il existe une grande variété d'additifs anti-usure et extrême pression. A titre illustratif, on peut citer les additifs phospho-soufrés comme les alkylthiophosphates métalliques, en particulier les alkylthiophosphates de zinc, et plus spécifiquement les dialkyldithiophosphates de zinc ou ZnDTP, les phosphates d'amines, les polysulfures, notamment les oléfines soufrées et les dithiocarbamates métalliques.

✓ Les antioxydants :

15 [0183] Ces additifs retardent la dégradation de la composition. La dégradation de la composition peut se traduire par la formation de dépôts, la présence de boues, ou une augmentation de la viscosité de la composition. Les antioxydants agissent comme inhibiteurs radicalaires ou destructeurs d'hydropéroxydes. Parmi les antioxydants couramment employés on trouve les antioxydants de type phénolique ou aminé.

20 **✓ Les anticorrosions :**

[0184] Ces additifs couvrent la surface d'un film qui empêche l'accès de l'oxygène à la surface du métal. Ils peuvent parfois neutraliser les acides ou certains produits chimiques pour éviter la corrosion du métal. A titre illustratif, on peut citer par exemple le dimercaptothiadiazole (DMTD), les benzotriazoles, les phosphites (capture du soufre libre).

25 **✓ Les polymères améliorant l'indice de viscosité :**

[0185] Ces additifs permettent de garantir une bonne tenue à froid et une viscosité minimale à haute température de la composition. A titre illustratif, on peut citer par exemple les esters polymères, les oléfines copolymères (OCP), les homopolymères ou copolymères du styrène, du butadiène ou de l'isoprène et les polyméthacrylates (PMA).

✓ Les améliorants de point d'écoulement :

35 [0186] Ces additifs améliorent le comportement à froid des compositions, en ralentissant la formation de cristaux de paraffine. Ce sont par exemple des polyméthacrylates d'alkyle, des polyacrylates, des polyarylamides, des polyalkyl-phénols, des polyalkylnaphthalènes et des polystyrènes alkylés.

✓ Les anti-mousse :

40 [0187] Ces additifs ont pour effet de contrer l'effet des détergents. A titre illustratif, on peut citer les polyméthylsiloxanes et les polyacrylates.

✓ Les épaisseurs :

45 [0188] Les épaisseurs sont des additifs utilisés surtout pour la lubrification industrielle et permettent de formuler des lubrifiants de plus forte viscosité que les compositions lubrifiantes pour moteur. A titre illustratif, on peut citer les polysiobutènes ayant une masse molaire en poids de 10 000 à 100 000 g/mol.

✓ Les dispersants :

50 [0189] Ces additifs assurent le maintien en suspension et l'évacuation des contaminants solides insolubles constitués par les produits secondaires d'oxydation qui se forment au cours de l'utilisation de la composition. A titre illustratif, on peut citer par exemple les succinimides, les PIB (polyisobutène) succinimides et les bases de Mannich.

55 **✓ Les modificateurs de frottements :**

[0190] Ces additifs améliorent le coefficient de frottement de la composition. A titre illustratif, on peut citer le dithiocarbamate de molybdène, les amines ayant au moins une chaîne hydrocarbonée d'au moins 16 atomes de carbone,

les esters d'acides gras et de polyols tels que les esters d'acides gras et de glycérol, en particulier le glycérol monooléate.

✓ Procédé de préparation des nouvelles compositions de l'invention

5 [0191] Les nouvelles compositions de l'invention sont préparées par des moyens bien connus de l'homme du métier.
Par exemple, il suffit à l'homme du métier notamment de:

- prélever une quantité voulue d'une solution comprenant le copolymère statistique polydiol A1 tel que défini ci-dessus, notamment celui résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) ou d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2) ;
- prélever une quantité voulue d'une solution comprenant le composé A2 tel que défini ci-dessus ;
- mélanger les deux solutions prélevées dans une huile de base lubrifiante pour obtenir la composition de l'invention.

15 [0192] L'homme du métier sait aussi ajuster les différents paramètres de la composition de l'invention pour obtenir une composition réticulable. Par exemple, l'homme du métier sait ajuster notamment:

- le pourcentage molaire de monomère M1 portant des fonctions diols dans le copolymère statistique polydiol A1, notamment celui résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) ou d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2) ;
- le pourcentage molaire de monomère M3 portant des fonctions ester boronique dans le copolymère statistique ester boronique A2,
- la longueur moyenne des chaînes latérales du copolymère statistique polydiol A1, notamment celui résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) ou d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2) ;
- la longueur moyenne des chaînes latérales du copolymère statistique ester boronique A2,
- la longueur du monomère M3 du copolymère statistique ester boronique A2,
- la longueur du composé diester boronique A2,
- le degré de polymérisation moyen des copolymères statistiques polydiol A1, notamment celui résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) ou d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2), et des copolymères statistiques esters boroniques A2,
- le pourcentage massique du copolymère statistique polydiols A1, notamment celui résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) ou d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2),
- le pourcentage massique du composé diester boronique A2,
- le pourcentage massique du copolymère statistique ester boronique A2,

40 ✓ Utilisation des nouvelles compositions de l'invention

[0193] Un autre objet de la présente invention est l'utilisation de la composition telle que définie ci-dessus pour lubrifier une pièce mécanique.

45 [0194] Les compositions de l'invention sont utilisables pour lubrifier les surfaces des pièces que l'on trouve classiquement dans un moteur telles que le système pistons, segments, chemises.

[0195] Ainsi un autre objet de la présente invention est une composition pour lubrifier au moins un moteur comprenant une composition résultant du mélange de :

- 50 - 97% à 99,9% en poids d'une huile lubrifiante, et
- 0,1% à 3% en poids d'au moins un copolymère statistique A1, notamment celui résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) ou d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2), et au moins un composé A2 comprenant au moins deux fonctions esters boroniques tels que définis précédemment ;

55 la composition ayant une viscosité cinématique à 100°C mesurée selon la norme ASTM D445 allant de 3,8 à 26,1 cSt ; les pourcentages étant exprimés par rapport au poids total de la composition lubrifiante.

[0196] Dans une composition pour lubrifier au moins un moteur, au moins un copolymère statistique A1, notamment

celui résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) ou d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2), et au moins un composé A2 comprenant au moins deux fonctions esters boroniques tels que définis précédemment peuvent s'associer et s'échanger de manière thermoréversible ; mais ils ne forment pas de réseaux tridimensionnels. Ils ne sont pas réticulés.

[0197] Dans un mode de réalisation, la composition pour lubrifier au moins un moteur comprend en outre au moins un additif fonctionnel choisi parmi le groupe formé par les détergents, les additifs anti-usure, les additifs extrême pression, les antioxydants supplémentaires, les additifs anticorrosion, les polymères améliorant l'indice de viscosité, les améliorants de point d'écoulement, les anti-mousse, les épaississants, les dispersants, les modificateurs de frottements et leurs mélanges.

[0198] Dans un mode de réalisation de l'invention, la composition pour lubrifier au moins un moteur consiste essentiellement en une composition résultant du mélange de :

- 97% à 99,9% en poids d'une huile lubrifiante, et
- 0,1% à 3% en poids d'au moins un copolymère statistique A1, notamment celui résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) ou d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2), et au moins un composé A2 comprenant au moins deux fonctions esters boroniques tels que définis précédemment ;

la composition ayant une viscosité cinématique à 100°C mesurée selon la norme ASTM D445 allant de 3,8 à 26,1 cSt ; les pourcentages étant exprimés par rapport au poids total de la composition lubrifiante.

[0199] Dans un mode de réalisation de l'invention, la composition pour lubrifier au moins un moteur consiste essentiellement en une composition résultant du mélange de :

- 82% à 99,8% en poids d'une huile lubrifiante, et
- 0,1% à 3% en poids d'au moins un copolymère statistique A1, notamment celui résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) ou d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2), et au moins un composé A2 comprenant au moins deux fonctions esters boroniques tels que définis précédemment ;
- 0,1% à 15% en poids d'au moins un additif fonctionnel choisi parmi le groupe formé par les détergents, les additifs anti-usure, les additifs extrême pression, les antioxydants supplémentaires, les additifs anticorrosion, les polymères améliorant l'indice de viscosité, les améliorants de point d'écoulement, les anti-mousse, les épaississants, les dispersants, les modificateurs de frottements et leurs mélanges ;

la composition ayant une viscosité cinématique à 100°C mesurée selon la norme ASTM D445 allant de 3,8 à 26,1 cSt ; les pourcentages étant exprimés par rapport au poids total de la composition lubrifiante.

[0200] Les définitions et préférences relatifs aux huiles lubrifiantes, copolymères statistiques A1, notamment celui résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) ou d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2), et composés A2 s'appliquent également aux compositions pour lubrifier au moins un moteur.

[0201] Un autre objet de la présente invention est une composition pour lubrifier au moins une transmission, telle que les boîtes de vitesses manuelles ou automatiques.

[0202] Dans une composition pour lubrifier au moins une transmission, au moins un copolymère statistique A1, notamment celui résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) ou d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2), et au moins un composé A2 comprenant au moins deux fonctions esters boroniques tels que définis précédemment peuvent s'associer et s'échanger de manière thermoréversible ; mais ils ne forment pas de réseaux tridimensionnels. Ils ne sont pas réticulés.

[0203] Ainsi un autre objet de la présente invention est une composition pour lubrifier au moins une transmission comprenant une composition résultant du mélange de :

- 85% à 99,5% en poids d'une huile lubrifiante, et
- 0,5% à 15% en poids d'au moins un copolymère statistique A1, notamment celui résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) ou d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2), et au moins un composé A2 comprenant au moins deux fonctions esters boroniques tels que définis précédemment ;

la composition ayant une viscosité cinématique à 100°C mesurée selon la norme ASTM D445 allant de 4,1 à 41 cSt ;

les pourcentages étant exprimés par rapport au poids total de la composition lubrifiante.

[0204] Dans un mode de réalisation la composition pour lubrifier au moins une transmission comprend en outre au moins un additif fonctionnel choisi parmi le groupe formé par les détergents, les additifs anti-usure, les additifs extrême pression, les antioxydants supplémentaires, les additifs anticorrosion, les polymères améliorant l'indice de viscosité, les améliorants de point d'écoulement, les anti-mousses, les épaisseurs, les dispersants, les modificateurs de frottements et leurs mélanges.

[0205] Dans un mode de réalisation de l'invention, la composition pour lubrifier au moins une transmission consiste essentiellement en une composition résultant du mélange de :

- 10 - 95% à 99,5% en poids d'une huile lubrifiante, et
- 0,5% à 15% en poids d'au moins un copolymère statistique A1, notamment celui résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) ou d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2), et au moins un composé A2 comprenant au moins deux fonctions esters boroniques tels que définis précédemment ;

15 la composition ayant une viscosité cinématique à 100°C mesurée selon la norme ASTM D445 allant de 4,1 à 41 cSt.

[0206] Dans un mode de réalisation de l'invention, la composition pour lubrifier pour lubrifier au moins une transmission consiste essentiellement en une composition résultant du mélange de :

- 20 - 70% à 99,4% en poids d'une huile lubrifiante, et
- 0,5% à 15% en poids d'au moins un copolymère statistique A1, notamment celui résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) ou d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2), et au moins un composé A2 comprenant au moins deux fonctions esters boroniques tels que définis précédemment ;
- 25 - 0,1% à 15% en poids d'au moins un additif fonctionnel choisi parmi le groupe formé par les détergents, les additifs anti-usure, les additifs extrême pression, les antioxydants supplémentaires, les additifs anticorrosion, les polymères améliorant l'indice de viscosité, les améliorants de point d'écoulement, les anti-mousses, les épaisseurs, les dispersants, les modificateurs de frottements et leurs mélanges ;

30 la composition ayant une viscosité cinématique à 100°C mesurée selon la norme ASTM D445 allant de 4,1 à 41 cSt ; les pourcentages étant exprimés par rapport au poids total de la composition lubrifiante.

[0207] Les définitions et préférences relatifs aux huiles lubrifiantes, copolymères statistiques A1, notamment celui résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) ou d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2), et composés A2 s'appliquent également aux compositions pour lubrifier au moins une transmission.

[0208] Les compositions de l'invention peuvent être utilisées pour les moteurs ou transmissions des véhicules légers, des poids-lourds mais aussi des navires.

[0209] Un autre objet de la présente invention est un procédé de lubrification d'au moins une pièce mécanique, notamment au moins un moteur ou au moins une transmission, ledit procédé comprenant une étape dans laquelle ladite pièce mécanique est mise en contact avec au moins une composition telle que définie ci-dessus.

[0210] Les définitions et préférences relatives aux huiles lubrifiantes, copolymères statistiques A1, notamment celui résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) ou d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2), et composés A2 s'appliquent également au procédé de lubrification d'au moins une pièce mécanique.

[0211] Un autre objet de la présente invention concerne une composition mère résultant du mélange d'au moins au moins un copolymère statistique A1 tel que défini-ci-dessus, notamment celui résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) ou d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A1) et au moins un monomère de formule (II-A2), au moins un composé A2 comprenant au moins deux fonctions esters boroniques, au moins un additif fonctionnel choisi parmi le groupe formé par les détergents, les additifs anti-usures, les additifs extrêmes pression, les antioxydants, les polymères améliorant l'indice de viscosité, les améliorants de point d'écoulement, les anti-mousse, les épaisseurs, les dispersants, les modificateurs de frottements et leur mélange.

[0212] Par « composition-mère » on entend, une composition dont l'homme du métier pourra faire des solutions-filles par prélèvement d'une certaine quantité de solution mère complétée par l'apport d'une quantité nécessaire de diluant (solvant ou autre) pour obtenir une concentration souhaitée. Une composition-fille est donc obtenue par dilution d'une composition-mère. Dans un mode de réalisation les compositions lubrifiantes de l'invention peuvent être obtenues en diluant dans une huile lubrifiante, notamment une huile de base du groupe I, du groupe II, du groupe III, du groupe IV, du groupe V de la classification API ou d'un de leur mélange, la composition mère telle que définie ci-dessus.

EXEMPLES

[0213] Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

5 **1 Synthèse de copolymères statistiques A1 de l'invention porteurs de fonction diol**

◦ 1.1 : A partir d'un monomère porteur d'une fonction diol protégée sous forme de cétal

10 [0214] Dans un mode de réalisation, le copolymère statistique A1 de l'invention est obtenu selon le schéma réactionnel 10 suivant :

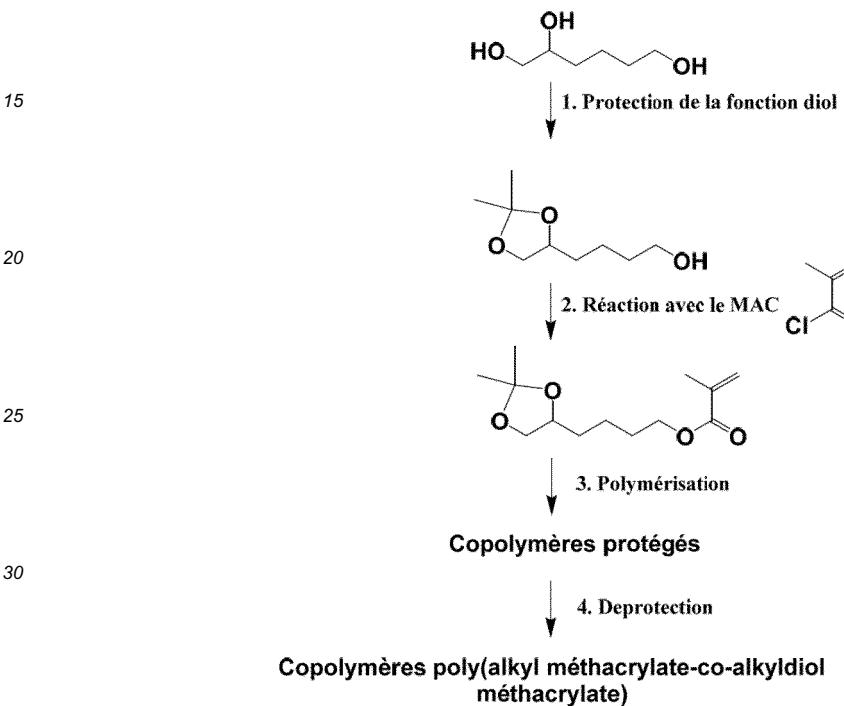


Schéma 10

1.1.1 Synthèse du monomère M1 porteur d'une fonction diol protégée sous forme de cétal

40 [0215] La synthèse d'un monomère méthacrylate porteur d'une fonction diol protégée sous forme de cétal s'effectue en deux étapes (étapes 1 et 2 du schéma réactionnel 10) selon le protocole ci-dessous :

1^{ière} étape :

45 [0216] 42,1 g (314 mmol) d'1,2,6-hexane triol (1,2,6-HexTri) sont introduits dans un ballon d'IL. 5,88 g de tamis moléculaire (4°A) sont ajoutés suivis de 570 mL d'acétone. 5,01 g (26,3 mmol) d'acide para-toluène-sulfonique (pTSA) sont ensuite lentement additionnés. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 24 heures à température ambiante. 4,48 g (53,3 mmol) de NaHCO₃ sont alors ajoutés. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 3 heures à température ambiante avant d'être filtré. Le filtrat est alors concentré sous vide au moyen d'un évaporateur rotatif jusqu'à obtention d'une suspension de cristaux blancs. 500 mL d'eau sont alors ajoutés à cette suspension. La solution ainsi obtenue est extraite avec 4 x 300 mL de dichlorométhane. Les phases organiques sont regroupées et séchées sur MgSO₄. Le solvant est ensuite entièrement évaporé sous vide à 25°C au moyen d'un évaporateur rotatif.

2^{ème} étape :

55 [0217] Le produit ainsi obtenu est ensuite introduit dans un ballon d'IL surmonté d'une ampoule à brome. La verrerie utilisée ayant été au préalable séchée une nuit dans une étuve thermostatée à 100°C. 500 mL de dichlorométhane anhydre sont ensuite introduits dans le ballon suivis de 36,8 g (364 mmol) de triéthylamine. Une solution de 39,0 g (373

mmol) de chlorure de méthacryloyle (MAC) dans 50 mL de dichlorométhane anhydre est introduite dans l'ampoule à bromé. Le ballon est alors placé dans un bain de glace pour baisser la température du milieu réactionnel aux alentours de 0°C. La solution de chlorure de méthacryloyle est alors ajoutée goutte à goutte sous forte agitation. Une fois l'addition du chlorure de méthacryloyle terminée, le milieu réactionnel est laissé sous agitation 1 heure à 0°C, puis 23 heures à température ambiante. Le milieu réactionnel est ensuite transféré dans un erlenmeyer de 3 L et 1 L de dichlorométhane est ajouté. La phase organique est ensuite successivement lavée avec 4 × 300 mL d'eau, 6 × 300 mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 0,5 M, 6 × 300 mL d'une solution aqueuse saturée de NaHCO₃ et de nouveau 4 × 300 mL d'eau. La phase organique est séchée sur MgSO₄, filtrée puis concentrée sous vide à l'aide d'un évaporateur rotatif pour donner 64,9 g (rendement de 85,3 %) de monomère diol protégé sous la forme d'un liquide jaune clair dont les caractéristiques sont les suivantes :

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ : 6,02 (singulet, 1H), 5,47 (singulet, 1H), 4,08 (triplet, J = 6,8 Hz, 2H), 4,05-3,98 (multiplet, 1H), 3,96 (doublet de doublets, J = 6 Hz et J = 7,6 Hz, 1H), 3,43 (doublet de doublet, J = 7,2 Hz et J = 7,2 Hz, 1H), 1,86 (doublet de doublets, J = 1,2 Hz et J = 1,6 Hz, 3H), 1,69-1,33 (multiplet, 6H), 1,32 (singulet, 3H), 1,27 (singulet, 3H).

15 1.1.2 Synthèse de copolymères méthacrylates selon l'invention portant des fonctions diol

[0218] La synthèse des copolymères méthacrylates portant des fonctions diol selon l'invention s'effectue en deux étapes (étapes 3 et 4 du schéma réactionnel 10) :

- 20 - Copolymérisation de deux monomères méthacrylate d'alkyle avec un monomère méthacrylate porteur d'une fonction diol protégée sous forme de cétal ;
 - Déprotection du copolymère.

[0219] Plus précisément, la synthèse du copolymère s'effectue selon le protocole suivant:

25 10,5 g (31,0 mmol) de méthacrylate de stéaryl (StMA), 4,76 g (18,7 mmol) de méthacrylate de lauryle (LMA), 3,07 g (12,7 mmol) de méthacrylate porteur d'une fonction diol protégée sous forme de cétal obtenu selon le protocole décrit au paragraphe 1.1.1, 68,9 mg (0,253 mmol) de dithiobenzoate de cumyle et 19,5 mL d'anisole sont introduits dans tube Schlenk de 100 mL. Le milieu réactionnel est placé sous agitation et 8,31 mg (0,0506 mmol) d'azobisisobutyronitrile (AIBN) en solution dans 85 µL d'anisole sont introduits dans le tube Schlenk. Le milieu réactionnel est ensuite dégazé pendant 30 minutes en faisant buller de l'argon avant d'être porté à 65°C pour une durée de 16 heures. Le tube de Schlenk est placé dans un bain de glace pour arrêter la polymérisation, puis le polymère est isolé par précipitation dans le méthanol, filtration et séchage sous vide à 30°C pendant une nuit.

[0220] On obtient ainsi un copolymère présentant une masse molaire moyenne en nombre (M_n) de 41 000 g/mol, un indice de polydispersité (Ip) de 1,22 et un degré de polymérisation moyen en nombre (DP_n) de 167. Ces valeurs sont respectivement obtenues par chromatographie d'exclusion stérique en utilisant le tétrahydrofurane comme éluant et une calibration polystyrène et par suivi de la conversion en monomères au cours de la copolymérisation.

[0221] La déprotection du copolymère s'effectue selon le protocole suivant :

40 7,02 g de copolymère contenant environ 20% de fonction diol protégée obtenus précédemment sont introduits dans un erlenmeyer de 500 mL. 180 mL de dioxane sont ajoutés et le milieu réactionnel est placé sous agitation à 30 °C. 3 mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 1M puis 2,5 mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 35% massique sont ajoutés goutte à goutte. Le milieu réactionnel devient alors légèrement opaque et 20 mL de THF sont introduits pour rendre le milieu complètement homogène et transparent. Le milieu réactionnel est alors laissé sous agitation à 40°C pendant 48 heures. Le copolymère est récupéré par une précipitation dans méthanol, filtration et séchage sous vide à 30°C pendant une nuit.

[0222] On obtient un copolymère poly(alkyl méthacrylate-co-alkyldiol méthacrylate) contenant environ 20% molaire d'unités monomères diol M1, et présentant une longueur moyenne des chaînes alkyles pendantes de 13.8 atomes de carbone.

50 ◦ 1.2 : A partir d'un monomère porteur d'une fonction diol protégée sous forme d'ester boronique

[0223] Dans un autre mode de réalisation, le copolymère statistique A1 de l'invention est obtenu selon le schéma réactionnel 11 suivant :

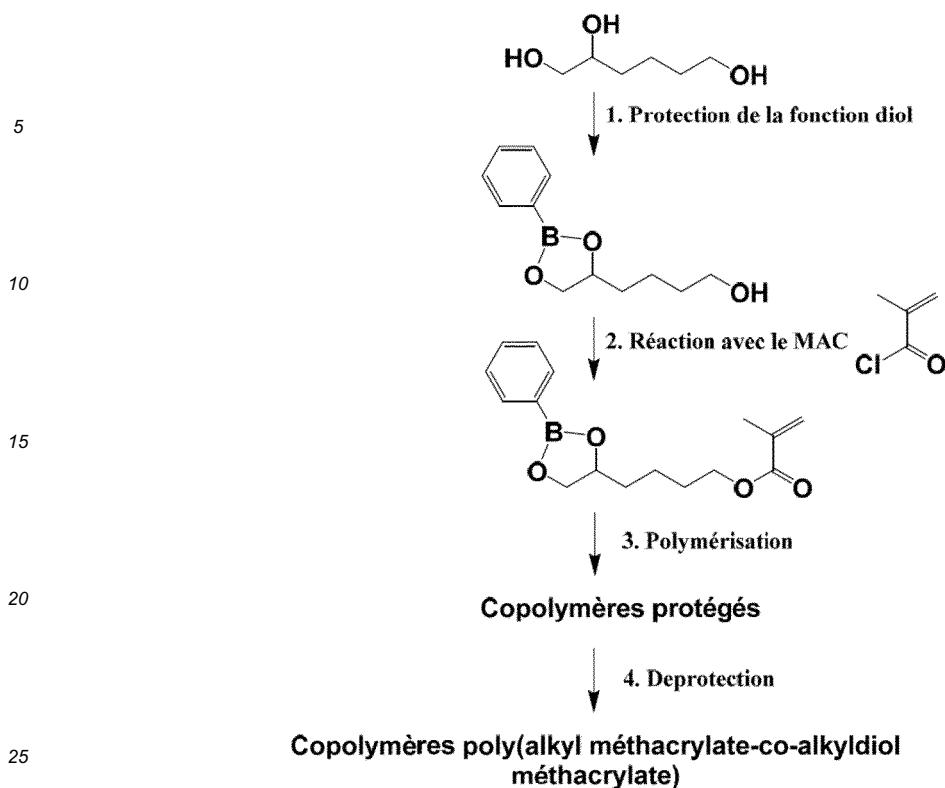


Schéma 11

1.2.1 Synthèse du monomère M1 porteur d'une fonction diol protégée sous forme d'ester boronique

[0224] La synthèse d'un monomère méthacrylate porteur d'une fonction diol protégée sous forme d'ester s'effectue en deux étapes (étapes 1 et 2 du schéma 11) selon le protocole suivant :

1^{ière} étape :

[0225] 6,01 g (49,3 mmol) d'acide phénylboronique (PBA) et 300 mL d'acétone sont introduits dans un bêcher de 500 mL, suivis d'1,5 mL d'eau. Le milieu réactionnel est placé sous agitation et 6,07 g (45,2 mmol) d'1,2,6-hexanetriol sont ajoutés lentement. Un excès de sulfate de magnésium est ajouté au milieu réactionnel afin de piéger l'eau initialement introduite ainsi que l'eau libérée par la condensation entre l'acide phénylboronique et le 1,2,6-hexanetriol. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant 30 minutes avant d'être filtré puis concentré sous vide au moyen d'un rotavapeur.

2^{ième} étape :

[0226] Le liquide jaune clair ainsi obtenu à l'étape précédente est ensuite introduit dans un ballon d'IL surmonté d'une ampoule à brome. La verrerie utilisée ayant été au préalable pré-séchée une nuit dans une étuve thermostatée à 100°C. 90 mL de dichlorométhane anhydre sont ensuite introduits dans le ballon suivis de 6,92 g (68,4 mmol) de triéthylamine. Une solution de 5,82 g (55,7 mmol) de chlorure de méthacryloyle (MAC) dans 10 mL de dichlorométhane anhydre est introduite dans l'ampoule à brome. Le ballon est alors placé dans un bain de glace pour baisser la température du milieu réactionnel aux alentours de 0°C. La solution de chlorure de méthacryloyle est alors ajoutée goutte à goutte sous forte agitation. Une fois l'addition du chlorure de méthacryloyle terminée, le milieu réactionnel est laissé sous agitation 1 heure à 0°C, puis 17 heures à température ambiante. Le milieu réactionnel est ensuite transféré dans un erlenmeyer de 500 mL et 300 mL de dichlorométhane sont ajoutés. La phase organique est ensuite successivement lavée avec 4 × 100 mL d'eau, 4 × 100 mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 0,1 M, 4 × 100 mL d'une solution aqueuse saturée de NaHCO₃ et de nouveau 4 × 100 mL d'eau. La phase organique est séchée sur MgSO₄, filtrée puis concentrée sous vide à l'aide d'un évaporateur rotatif pour donner 11,6 g (rendement de 89 %) de monomère diol protégé sous la forme d'un liquide de couleur jaune clair dont les caractéristiques sont les suivantes :

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ : 7,81 (doublet de doublets, J = 4 Hz et J = 8 Hz, 2H), 7,48 (triplet de triplets, J = 1,2 Hz

et $J = 7,2$ Hz, 1H), 7,38 (triplet de triplets, $J = 1,2$ Hz et $J = 6,8$ Hz, 1 H), 6,10 (singulet, 1H), 5,55 (singulet, 1H), 4,63-4,53 (multiplet, 1H), 4,44 (doublet de doublets, $J = 7,6$ Hz et $J = 8,8$ Hz, 1H), 4,18 (triplet, $J = 6,8$ Hz, 2H), 3,95 (doublet de doublets, $J = 6,8$ Hz et $J = 8,8$ Hz, 1H), 1,94 (doublet de doublets, $J = 1,2$ Hz et $J = 1,6$ Hz, 3H), 1,81-1,47 (multiplet, 6H)

5 1.2.2 Synthèse de copolymères méthacrylates selon l'invention portant des fonctions diol

[0227] La synthèse des copolymères méthacrylates portant des fonctions diol selon l'invention s'effectue en deux étapes (étapes 3 et 4 du schéma 11) :

- 10 - Copolymérisation de deux monomères méthacrylate d'alkyle avec un monomère méthacrylate porteur d'une fonction diol protégée sous forme d'ester boronique;
- Déprotection du copolymère.

15 **[0228]** Les modes opératoires suivants décrivent la synthèse d'un copolymère poly(alkyl méthacrylate-co-alkyldiol méthacrylate) contenant environ 10% mol. d'unités monomères diol, et présentant une longueur moyenne des chaînes alkyles pendantes de 13.8 atomes de carbone.

[0229] La synthèse du polymère s'effectue selon le protocole suivant :

20 13,5 g (40 mmol) de méthacrylate de stéaryl (StMA), 12 g (47,2 mmol) de méthacrylate de lauryl (LMA), 3,12 g (10,8 mmol) de méthacrylate porteur d'une fonction diol protégée sous forme d'ester boronique, 92,1 mg (0,416 mmol) de dithiobenzoate de cumyle et 34 mL d'anisole sont introduits dans un tube de Schlenk de 100 mL. Le milieu réactionnel est placé sous agitation et 13,7 mg (0,0833 mmol) d'azobisisobutyronitrile (AIBN) en solution dans 135 µL d'anisole sont introduits dans le tube de Schlenk. Le milieu réactionnel est ensuite dégazé pendant 30 minutes en faisant bulle de l'argon avant d'être porté à 65°C pour une durée de 24 heures. Le tube de Schlenk est placé dans un bain de glace pour arrêter la polymérisation et 30 mL de tétrahydrofurane (THF) sont ensuite ajoutés au milieu réactionnel. Le polymère est isolé par précipitation dans le méthanol froid, filtration et séchage sous vide à 30°C pendant une nuit.

25 **[0230]** On obtient ainsi, un copolymère présentant une masse molaire moyenne en nombre (M_n) de 70 400 g/mol, un indice de polydispersité (I_p) de 3,11 et un degré de polymérisation moyen en nombre (DP_n) de 228. Ces valeurs sont respectivement obtenues par chromatographie d'exclusion stérique en utilisant le tétrahydrofurane comme éluant et une calibration polystyrène et par suivi de la conversion en monomères au cours de la copolymérisation.

30 **[0231]** La déprotection du copolymère s'effectue selon le protocole suivant:

35 19 g de copolymère obtenu à l'étape précédente et contenant environ 10% de fonction diol protégée sont introduits dans un erlenmeyer d'1 L. 250 mL de dichlorométhane et 30 mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique sont ajoutés. Le milieu réactionnel est agité 24 heures à température ambiante avant d'être versé goutte à goutte dans 1L de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (pH = 10) puis agité de nouveau 24 heures à température ambiante. Pendant toute cette période d'agitation, le milieu réactionnel est composé de deux phases. La phase organique est récupérée à l'aide d'une ampoule à décanter et le polymère est précipité dans le méthanol froid. Le polymère ainsi obtenu est re-dissout dans 100ml de dichlorométhane afin d'être de nouveau précipité dans du méthanol froid. Le polymère est récupéré et séché sous vide à 30°C pendant une nuit.

40 **[0232]** On obtient un copolymère poly(alkyl méthacrylate-co-alkyldiol méthacrylate) contenant environ 10% molaire d'unités monomères diol, et présentant une longueur moyenne des chaînes alkyles pendantes de 13.8 atomes de carbone.

2. Synthèse des composés A2 de l'invention

45 ◦ 2.1 : Synthèse d'un diester boronique comme agent de réticulation

[0233] La synthèse d'un composé A2 selon l'invention s'effectue selon le protocole suivant et selon le schéma réactionnel 12 :

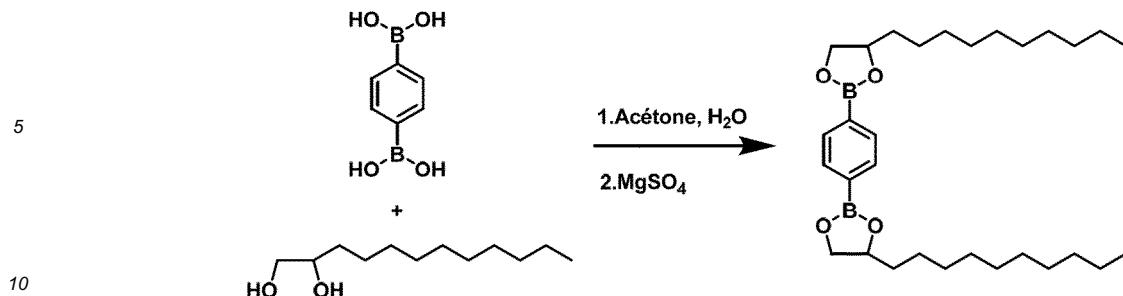


Schéma 12

[0234] L'acide 1,4 benzènediboronique (1,4-BDBA) (1,5 g ; 9,05 mmol) est introduit dans un bécher de 500 mL, suivi de 300 mL d'acétone. Le milieu réactionnel est placé sous agitation et 0,300 g (16,7 mmol) d'eau sont introduits goutte à goutte. Le milieu réactionnel devient alors transparent et homogène et le 1,2-dodécanediol (4,02 g ; 19,9 mmol) est lentement ajouté. Après dissolution complète de ce dernier, un excès de sulfate de magnésium est ajouté afin de piéger l'eau introduite initialement ainsi que l'eau libérée par la condensation entre l'1,4-BDBA et l'1,2-dodécanediol. Après 15 minutes sous agitation, le milieu réactionnel est filtré. Le solvant est ensuite éliminé du filtrat au moyen d'un évaporateur rotatif, pour donner 4,41 g de diester boronique et de 1,2-dodécanediol (rendement de 98 %) sous la forme d'un solide blanc.

[0235] Les caractéristiques sont les suivantes :

[626] Les caractéristiques sont les suivantes :
 1H RMN (400 MHz, CDCl3) Diester boronique: δ : 7,82 (singulet, 2H), 4,63-4,51 (multiplet, 2H), 4,42 (doublet de doublets, J = 8 Hz et J = 8,8 Hz, 2H), 3,95 (doublet de doublets, J = 7,2 Hz et J = 8,8 Hz, 2H), 1,81-1,31 (multiplet, 36H), 0,88 (triplet, J = 7,2 Hz, 6H) ; 1,2-dodécane diol : δ : 3,85-3,25 (multiplet, environ 2,17H), 1,81-1,31 (multiplet, environ 13,02H), 0,88 (triplet, J = 7,2 Hz, environ 2,17H)

◦ 2.2 : Synthèse du copolymère poly(alkyl méthacrylate-co-monomère ester boronique)

2.2.1 Synthèse du monomère ester boronique

[0236] Le monomère ester boronique de l'invention est synthétisé selon le schéma réactionnel 13 suivant :

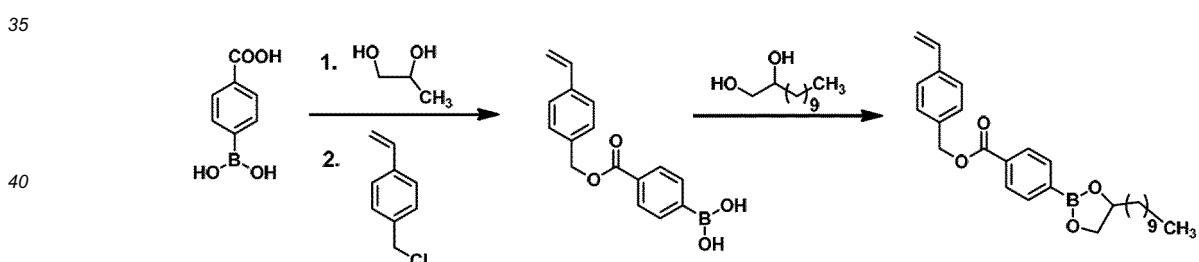


Schéma 13

[0237] Le monomère est obtenu selon le protocole en deux étapes :

La première étape consiste à synthétiser un acide boronique et la seconde étape consiste à obtenir un monomère ester boronique.

50

1^{ière} étape :

[0238] L'acide 4-carboxyphénylboronique (CPBA) (5,01 g ; 30,2 mmol) est introduit dans un bêcher d'IL suivi de 350 mL d'acétone et le milieu réactionnel est placé sous agitation 7,90 mL (439 mmol) d'eau sont ajoutés goutte à goutte jusqu'à dissolution complète de l'acide 4-carboxyphénylboronique. Le milieu réactionnel est alors transparent et homogène. Le 1,2-propanediol (2,78 g ; 36,6 mmol) est ensuite lentement ajouté, suivi d'un excès de sulfate de magnésium afin de piéger l'eau initialement introduite ainsi que l'eau libérée par la condensation entre le CPBA et le 1,2 propanediol. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 1 heure à 25°C avant d'être filtré. Le solvant est ensuite éliminé

du filtrat au moyen d'un évaporateur rotatif. Le produit ainsi obtenu et 85 mL de DMSO sont introduits dans un ballon de 250 mL. Le milieu réactionnel est placé sous agitation puis après homogénéisation complète du milieu réactionnel, 8,33 g (60,3 mmol) de K_2CO_3 sont ajoutés. Le 4-(chlorométhyl)styrène (3,34 g ; 21,9 mmol) est alors lentement introduit dans le ballon. Le milieu réactionnel est alors laissé sous agitation à 50°C pendant 16 heures. Le milieu réactionnel est transféré dans un erlenmeyer d'2 L, puis 900 mL d'eau sont ajoutés. La phase aqueuse est extraite avec 8 × 150 mL d'acétate d'éthyle. Les phases organiques sont regroupées, puis extraites avec 3 × 250 mL d'eau. La phase organique est séchée sur $MgSO_4$ et filtrée. Le solvant est éliminé du filtrat au moyen d'un évaporateur rotatif pour donner le monomère acide boronique (5,70 g ; rendement de 92,2 %) sous la forme d'une poudre blanche, dont les caractéristiques sont les suivantes :

1H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ : 7,98 (doublet, J = 5,6 Hz, 4H), 7,49 (doublet, J = 4 Hz, 4H), 6,77 (doublet de doublets, J = 10,8 Hz et J = 17,6 Hz, 1H), 5,83 (doublet de doublet, J = 1,2 Hz et J = 17,6 Hz, 1H), 5,36 (singulet, 2H), 5,24 (doublet de doublets, J = 1,2 Hz et J = 11,2 Hz, 1H).

2^{ième} étape :

[0239] Le monomère acide boronique (5,7 g ; 20,2 mmol) obtenu lors de la première étape et 500 mL d'acétone sont introduits dans un erlenmeyer d'IL. Le milieu réactionnel est placé sous agitation et 2,6 mL (144 mmol) d'eau sont ajoutés goutte à goutte jusqu'à dissolution complète du monomère acide boronique. Le milieu réactionnel est alors transparent et homogène. Une solution de 1,2-dodécanediol (5,32 g ; 26,3 mmol) dans 50 mL d'acétone est lentement ajoutée au milieu réactionnel, suivie d'un excès de sulfate de magnésium afin de piéger l'eau initialement introduite ainsi que l'eau libérée par la condensation entre le monomère acide boronique et le 1,2-dodécanediol. Après 3 heures sous agitation à température ambiante, le milieu réactionnel est filtré. Le solvant est ensuite éliminé du filtrat au moyen d'un évaporateur rotatif pour donner 10,2 g d'un mélange de monomère ester boronique et de 1,2-dodécanediol sous la forme d'un solide jaune clair dont les caractéristiques sont les suivantes :

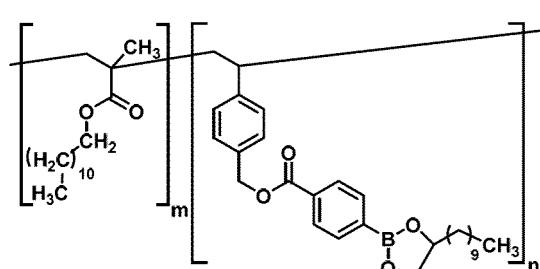
1H RMN (400 MHz, CDCl₃) : Monomère ester boronique : δ : 8,06 (doublet, J = 8 Hz, 2H), 7,89 (doublet, J = 8 Hz, 2H), 7,51 (doublet, J = 4 Hz, 4H), 6,78 (doublet de doublets, J = 8 Hz et J = 16 Hz, 1H), 5,84 (doublet de doublets, J = 1,2 Hz et J = 17,6 Hz, 1H), 5,38 (singulet, 2H), 5,26 (doublet de doublets, J = 1,2 Hz et J = 11,2 Hz, 1H), 4,69-4,60 (multiplet, 1H), 4,49 (doublet de doublets, J = 8 Hz et J = 9,2 Hz, 1H), 3,99 (doublet de doublets, J = 7,2 Hz et J = 9,2 Hz, 1H), 1,78-1,34 (multiplet, 18H), 0,87 (triplet, J = 6,4 Hz, 3H) ; 1,2-dodécanediol : δ : 3,61-3,30 (multiplet, environ 1,62H), 1,78-1,34 (multiplet, environ 9,72H), 0,87 (triplet, J = 6,4 Hz, environ 1,62H).

2.2.2 Synthèse du composé A2, copolymère statistique poly(alkyl méthacrylate-co-monomère ester boronique)

[0240] Le copolymère statistique A2 de l'invention est obtenu selon le protocole suivant :

2,09 g d'un mélange monomère ester boronique et 1,2-dodécanediol précédemment préparé (contenant 3,78 mmol de monomère ester boronique), 98,3 mg (0,361 mmol) de dithiobenzoate de cumyle, 22,1 g (86,9 mmol) de méthacrylate de lauryle (LMA) et 26,5 mL d'anisole sont introduits dans un tube de Schlenk de 100 mL. Le milieu réactionnel est placé sous agitation et 11,9 mg (0,0722 mmol) d'azobisisobutyronitrile (AIBN) en solution dans 120 μ L d'anisole sont introduits dans le tube de Schlenk. Le milieu réactionnel est ensuite dégazé pendant 30 minutes en faisant buller de l'argon avant d'être porté à 65°C pour une durée de 16 heures. Le tube de Schlenk est placé dans un bain de glace pour arrêter la polymérisation, puis le polymère est isolé par précipitation dans l'acétone anhydre, filtration et séchage sous vide à 30°C pendant une nuit.

[0241] On obtient ainsi, un copolymère ayant la structure suivante :



avec m = 0,96 et n = 0,04.

Le copolymère ester boronique obtenu présente une masse molaire moyenne en nombre (M_n) égale à 37 200 g/mol, un indice de polydispersité (Ip) égale à 1,24 et un degré de polymérisation moyen en nombre (DP_n) égal à 166. Ces valeurs sont respectivement obtenues par chromatographie d'exclusion stérique en utilisant le tétrahydrofurane comme

éluant et une calibration polystyrène et par suivi de la conversion en monomères au cours de la copolymérisation. Une analyse par RMN du proton du copolymère final donne une composition de 4% molaire en monomère ester boronique et 96 % en méthacrylate de lauryle.

5 **3. Etudes rhéologiques**

◦ 3.1 Appareillages et protocoles de mesure de la viscosité

[0242] Les études rhéologiques ont été effectuées à l'aide d'un rhéomètre de Couette MCR 501 à contrainte contrôlée de la société Anton Paar. Les mesures ont été réalisées sur des formulations de polymères en solution dans une huile de base du groupe III en utilisant une géométrie cylindrique de référence DG 26.7. La viscosité a été mesurée en fonction de la vitesse de cisaillement pour une gamme de température variant de 10°C à 110°C. Pour chaque température, la viscosité du système a été mesurée en fonction de vitesse de cisaillement de 0,01 à 1000 s⁻¹. Les mesures de viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement à T = 10°C, 20°C, 30°C, 50°C, 70°C, 90°C et 110°C ont été réalisées (en allant de 10 °C à 110 °C) suivies de nouvelles mesures à 10°C et/ou 20°C afin d'évaluer la réversibilité des systèmes. Une viscosité moyenne a alors été calculée pour chaque température en utilisant les points de mesure situés sur le même plateau.

[0243] La viscosité relative ($\eta_{relative} = \frac{\eta_{solution}}{\eta_{huile\ de\ base}}$) a été également choisie pour représenter l'évolution de la viscosité du système en fonction de la température, car cette grandeur reflète directement la compensation à la perte de viscosité naturelle de l'huile de base de groupe III des systèmes polymères étudiés.

◦ 3.2 : Compositions à base de copolymères statistiques polydiols A1 et composés A2 diester boronique.

25 ■ Compositions testées

Copolymères A1 :

[0244] Quatre copolymères statistiques poly(alkyl méthacrylate-co-alkyldiol méthacrylate) de l'invention sont testés. Il s'agit des copolymères suivants :

- ✓ Copolymère A1-1 : Ce copolymère comprend 20% molaire de monomères ayant des fonctions diol. La longueur moyenne de chaînes latérale est de 13,8 atomes de carbone. Sa masse molaire moyenne en nombre est de 49 600 g/mol. Son indice de polydispersité est de 1,51. Son degré de polymérisation moyen en nombre (DP_n) est de 167. La masse molaire moyenne en nombre et l'indice de polydispersité sont mesurés par mesure de chromatographie d'exclusion stérique en utilisant une calibration polystyrène.
- ✓ Copolymère A1-2 : Ce copolymère comprend 20% molaire de monomères ayant des fonctions diol. La longueur moyenne de chaînes latérale est de 10,8 atomes de carbone. Sa masse molaire moyenne en nombre est de 59 700 g/mol. Son indice de polydispersité est de 1,6. Son degré de polymérisation moyen en nombre (DP_n) est de 196. La masse molaire moyenne en nombre et l'indice de polydispersité sont mesurés par mesure de chromatographie d'exclusion stérique en utilisant une calibration polystyrène.
- ✓ Copolymère A1-3 : Ce copolymère comprend 10% molaire de monomères ayant des fonctions diol. La longueur moyenne de chaînes latérale est de 13,8 atomes de carbone. Sa masse molaire moyenne en nombre est de 47 800 g/mol. Son indice de polydispersité est de 1,3. Son degré de polymérisation moyen en nombre (DP_n) est de 198. La masse molaire moyenne en nombre et l'indice de polydispersité sont mesurés par mesure de chromatographie d'exclusion stérique en utilisant une calibration polystyrène.
- ✓ Copolymère A1-4 : Ce copolymère comprend 10% molaire de monomères ayant des fonctions diol. La longueur moyenne de chaînes latérale est de 13,8 atomes de carbone. Sa masse molaire moyenne en nombre est de 97 100 g/mol. Son indice de polydispersité est de 3,11. Son degré de polymérisation moyen en nombre (DP_n) est de 228. La masse molaire moyenne en nombre et l'indice de polydispersité sont mesurés par mesure de chromatographie d'exclusion stérique en utilisant une calibration polystyrène.

[0245] Les copolymères A1-1, A1-2, A1-3 et A1-4 sont obtenus selon l'un des protocoles décrit au paragraphe 1.

55 **Composé A2 :**

[0246] Le composé A2-1 est le diester boronique obtenu selon le protocole décrit au paragraphe 2.1.

Huile de base lubrifiante

[0247] L'huile de base lubrifiante utilisée dans les compositions à tester est une huile du groupe III de la classification API, commercialisée par SK sous le nom Yubase 4. Elle présente les caractéristiques suivantes :

- sa viscosité cinématique à 40°C mesurée selon la norme ASTM D445 est de 19,57 cSt ;
- sa viscosité cinématique mesurée à 100°C selon la norme ASTM D445 est de 4,23 cSt ;
- son indice de viscosité mesuré selon la norme ASTM D2270 est de 122 ;
- sa volatilité Noack en pourcentage poids, mesurée selon la norme DIN 51581 est de 14,5 ;
- Son point flash (flash point en anglais) en degrés Celsius mesuré selon la norme ASTM D92 est de 230°C ;
- Son point d'écoulement (pour point en anglais) en degrés Celsius mesuré selon la norme ASTM D97 est de -15°C.

La composition A (hors invention) est utilisée comme référence.

[0248] Elle contient une solution à 4,2 % massique d'un polymère polyméthacrylate dans une huile de base lubrifiante du groupe III de la classification API. Le polymère a une masse molaire moyenne en nombre (M_n) égale à 106 000 g/mol, un indice de polydispersité (Ip) égale à 3,06, un degré de polymérisation moyen en nombre de 466 et la longueur moyenne des chaînes pendantes est de 14 atomes de carbone.

[0249] Ce polyméthacrylate est utilisé comme additif améliorant l'indice de viscosité.

[0250] 4,95 g d'une formulation ayant une concentration massique de 42 % de ce polyméthacrylate dans une huile de base groupe III et 44,6 g d'huile de base groupe III sont introduits dans un flacon. La solution ainsi obtenue est maintenue sous agitation à 90°C jusqu'à dissolution complète du polyméthacrylate.

[0251] On obtient une solution à 4,2% massique de ce polyméthacrylate.

Composition B-1 (hors invention) est obtenue de la manière suivante :

[0252] 4,14 g de copolymère polydiol A1-1 et 37,2 g d'huile de base groupe III sont introduits dans un flacon. La solution ainsi obtenue est maintenue sous agitation à 90°C jusqu'à dissolution complète du polydiol.

[0253] On obtient une solution à 10% massique de copolymère polydiol A1-1.

Composition C-1 (selon l'invention) est obtenue de la manière suivante :

[0254] 8 g de la solution à 10% massique de copolymère polydiol A1-1 dans l'huile de base groupe III préparée précédemment sont introduits dans un flacon. 55,8 mg de diester boronique A2-1 sont ajoutés à cette solution. La solution ainsi obtenue est maintenue sous agitation à 90°C jusqu'à dissolution complète du diester boronique.

[0255] On obtient une solution à 10% massique de copolymère polydiol A1-1 et 20% molaire de diester boronique A2-1 par rapport aux fonctions diols du copolymère polydiol A1-1.

Composition D-1 (selon l'invention) est obtenue de la manière suivante :

[0256] 8 g de la solution à 10% massique de copolymère polydiol A1-1 dans l'huile de base groupe III préparée précédemment sont introduits dans un flacon. 223 mg de diester boronique A2-1 sont ajoutés à cette solution. La solution ainsi obtenue est maintenue sous agitation à 90°C jusqu'à dissolution complète du diester boronique.

[0257] On obtient une solution à 10% massique de copolymère polydiol A1-1 et 80% molaire de diester boronique A2-1 par rapport aux fonctions diols du copolymère polydiol A1-1.

Composition B-2 (hors invention) est obtenue de la manière suivante :

[0258] 6,52 g de copolymère polydiol A1-2 et 58,7 g d'huile de base groupe III sont introduits dans un flacon. La solution ainsi obtenue est maintenue sous agitation à 90°C jusqu'à dissolution complète du polydiol.

[0259] On obtient une solution à 10% massique de copolymère polydiol A1-2.

Composition C-2 (selon l'invention) est obtenue de la manière suivante :

[0260] 8 g de la solution à 10% massique de copolymère polydiol A1-2 dans l'huile de base groupe III préparée précédemment sont introduits dans un flacon. 65,4 mg de diester boronique A2-1 sont ajoutés à cette solution. La solution ainsi obtenue est maintenue sous agitation à 90°C jusqu'à dissolution complète du diester boronique.

[0261] On obtient une solution à 10% massique de copolymère polydiol A1-2 et 20% molaire de diester boronique

A2-1 par rapport aux fonctions diols du copolymère polydiol A1-2.

Composition D-2 (selon l'invention) est obtenue de la manière suivante :

5 [0262] 8 g de la solution à 10% massique de copolymère polydiol A1-2 dans l'huile de base groupe III préparée précédemment sont introduits dans un flacon. 262 mg de diester boronique A2-1 sont ajoutés à cette solution. La solution ainsi obtenue est maintenue sous agitation à 90°C jusqu'à dissolution complète du diester boronique.

[0263] On obtient une solution à 10% massique de copolymère polydiol A1-2 et 80% molaire de diester boronique A2-1 par rapport aux fonctions diols du copolymère polydiol A1-2.

10 **Composition B-3** (hors invention) est obtenue de la manière suivante :

[0264] 7,24 g de copolymère polydiol A1-3 et 65,2 g d'huile de base groupe III sont introduits dans un flacon. La solution ainsi obtenue est maintenue sous agitation à 90°C jusqu'à dissolution complète du polydiol.

15 [0265] On obtient une solution à 10% massique de copolymère polydiol A1-3.

Composition C-3 (selon l'invention) est obtenue de la manière suivante :

20 [0266] 8 g de la solution à 10% massique de copolymère polydiol A1-3 dans l'huile de base groupe III préparée précédemment sont introduits dans un flacon. 28,2 mg de diester boronique A2-1 sont ajoutés à cette solution. La solution ainsi obtenue est maintenue sous agitation à 90°C jusqu'à dissolution complète du diester boronique.

[0267] On obtient une solution à 10% massique de copolymère polydiol A1-3 et 20% molaire de diester boronique A2-1 par rapport aux fonctions diols du copolymère polydiol A1-3.

25 **Composition B-4** (hors invention) est obtenue de la manière suivante :

[0268] 4,99 g de copolymère polydiol A1-4 et 44,4 g d'huile de base groupe III sont introduits dans un flacon. La solution ainsi obtenue est maintenue sous agitation à 90°C jusqu'à dissolution complète du polydiol.

30 [0269] On obtient une solution à 10% massique de copolymère polydiol A1-4.

Composition C-4 (selon l'invention) est obtenue de la manière suivante :

35 [0270] 6,01 g de la solution à 10% massique de copolymère polydiol A1-4 dans l'huile de base groupe III préparée précédemment sont introduits dans un flacon. 18,6 mg de diester boronique A2-1 sont ajoutés à cette solution. La solution ainsi obtenue est maintenue sous agitation à 90°C jusqu'à dissolution complète du diester boronique.

[0271] On obtient une solution à 10% massique de copolymère polydiol A1-4 et 20% molaire de diester boronique A2-1 par rapport aux fonctions diols du copolymère polydiol A1-4.

40 **Composition D-4** (selon l'invention) est obtenue de la manière suivante :

[0272] 6,03 g de la solution à 10% massique de copolymère polydiol A1-4 dans l'huile de base groupe III préparée précédemment sont introduits dans un flacon. 74,7 mg de diester boronique A2-1 sont ajoutés à cette solution. La solution ainsi obtenue est maintenue sous agitation à 90°C jusqu'à dissolution complète du diester boronique.

[0273] On obtient une solution à 10% massique de copolymère polydiol A1-4 et 80% molaire de diester boronique A2-1 par rapport aux fonctions diols du copolymère polydiol A1-4.

45 ▪ Résultats obtenus en rhéologie

50 [0274] Le comportement rhéologique de la composition C1-1 a été étudié pour une gamme de température allant de 10°C à 110°C. Les résultats sont présentés en figure 5. La viscosité dynamique de la composition C1-1 varie à des faibles vitesses de cisaillement et pour des températures inférieures à 50°C. La composition C1-1 se déforme sous la contrainte du cisaillement pour des températures inférieures à 50°C.

[0275] Pour des températures supérieures à 50°C, la viscosité dynamique de la composition C1-1 varie très faiblement ou ne varie pas à des faibles vitesses de cisaillement. La composition C1-1 ne se déforme plus sous la contrainte du cisaillement à ces températures.

55 [0276] La viscosité relative des compositions A, B-1, C-1, D-1, B-2, C-2, D-2, B-3, C-3, D-3, B-4, C-4, D-4 a été étudiée. L'évolution de la viscosité relative de ces compositions est illustrée aux figures 6A-6D. En comparant les résultats obtenus, on observe que certains paramètres influencent la viscosité relative des compositions.

❖ L'influence de L_C (longueur moyenne de chaîne latérale pendante)

[0277] Les copolymères polydiols A1-1 et A1-2 ont le même pourcentage de monomère diol (M1) par chaîne, des masses molaires comparables, mais une longueur moyenne des chaînes alkyles des monomères différentes ($L_C = 13,8$ et $L_C = 10,8$ respectivement).

[0278] L'évolution de la viscosité relative en fonction de la température pour les solutions formulées à partir de ces polymères (Figure 6A et 6B) indique que la longueur moyenne des chaînes alkyles des monomères constituant le copolymère polydiol joue un rôle sur les propriétés rhéologiques des formulations.

❖ L'influence du pourcentage molaire de monomère diol (% diol)

[0279] Les copolymères polydiols A1-1 et A1-3 ont la même longueur moyenne des chaînes alkyles (L_C), des masses molaires comparables mais un pourcentage de monomère diol (M1) par chaîne squelettique différent (20% et 10% respectivement).

[0280] L'évolution de la viscosité relative en fonction de la température pour les solutions formulées à partir de ces polymères (Figure 6A et 6C) indique que le pourcentage de monomère diol par chaîne squelettique joue un rôle sur les propriétés rhéologiques des formulations.

❖ L'influence de masses molaires (DP_n)

[0281] Les polydiols A1-3 et A1-4 ont le même pourcentage de monomère diol (M1) par chaîne, la même longueur moyenne des chaînes alkyles (L_C) mais des masses molaires sensiblement différentes (47 800 g/mol et 97 100 g/mol respectivement) et des degrés de polymérisation moyens en nombre sensiblement différents (DP_n de 198 et 228 respectivement)..

[0282] L'évolution de la viscosité relative en fonction de la température pour les solutions formulées à partir de ces polymères (Figure 6.C et 6.D) indique que la masse molaire des copolymères polydiols (M_n) joue un rôle sur les propriétés rhéologiques des formulations.

◦ 3.2 : Compositions à base de copolymères statistiques polydiols A1 et composés A2 polymère ester boronique.

▪ Compositions testées

Copolymères A1 :

[0283] Un copolymère statistique poly(alkyl méthacrylate-co-alkyldiol méthacrylate) de l'invention est testé Il s'agit du copolymère suivant :

✓ Copolymère A1-1 : Ce copolymère comprend 20% molaire de monomères ayant des fonctions diol. La longueur moyenne de chaînes latérale est de 13,8 atomes de carbone. Sa masse molaire moyenne en nombre est de 49 600 g/mol. Son indice de polydispersité est de 1,51. Son degré de polymérisation moyen en nombre (DP_n) est de 167. La masse molaire moyenne en nombre et l'indice de polydispersité sont mesurés par mesure de chromatographie d'exclusion stérique en utilisant une calibration polystyrène.

[0284] Le copolymère A1-1 est obtenu selon l'un des protocoles décrit au paragraphe 1.

Composé A2 :

[0285] Le composé A2-2 est le polymère ester boronique obtenu selon le protocole décrit au paragraphe 2.2. Ce copolymère comprend 4% molaire de monomères ayant des fonctions ester boronique. La longueur moyenne de chaînes latérale est supérieure à 12 atomes de carbone. Sa masse molaire moyenne en nombre est de 37 200g/mol. Son indice de polydispersité est de 1,24. Son degré de polymérisation moyen en nombre (DP_n) est de 166. La masse molaire moyenne en nombre et l'indice de polydispersité sont mesurés par mesure de chromatographie d'exclusion stérique en utilisant une calibration polystyrène.

Huile de base lubrifiante

[0286] L'huile de base lubrifiante utilisée dans les compositions à tester est l'huile du groupe III décrite précédemment au paragraphe 3.1.

[0287] La composition A (hors invention) est utilisée comme référence est la même que la composition A utilisée au paragraphe 3.1.

Composition B (hors invention) est obtenue de la manière suivante :

[0288] La composition B est la même composition B-1 utilisée au paragraphe 3.1.

5 **Composition C** (selon l'invention) est obtenue de la manière suivante :

[0289] 4 g de la solution à 10% massique de copolymère polydiol A1-1 dans l'huile de base groupe III préparée précédemment sont introduits dans un flacon. 76,8 mg de polymère ester boronique A2-2 et 4 g de l'huile de base groupe III sont ajoutés à cette solution. La solution ainsi obtenue est maintenue sous agitation à 90°C jusqu'à dissolution complète du polymère ester boronique.

10 [0290] On obtient une solution à 5% massique de copolymère polydiol A1-1 et 1% massique de polymère ester boronique A2-2 par rapport à la masse totale de la composition.

15 **Composition D** (selon l'invention) est obtenue de la manière suivante :

[0291] 6 g de la solution de la composition C précédente (c'est-à-dire la composition à 5% massique de copolymère polydiol A1-1 et 1% massique de polymère ester boronique A2-2 par rapport à la masse totale de la composition) sont introduits dans un flacon. 61,9 mg de polymère ester boronique A2-2 sont ajoutés à cette solution. La solution ainsi obtenue est maintenue sous agitation à 90°C jusqu'à dissolution complète du polymère ester boronique.

20 [0292] On obtient une solution à 5% massique de copolymère polydiol A1-1 et 2% massique de polymère ester boronique A2-2 par rapport à la masse totale de la composition.

Composition E (selon l'invention) est obtenue de la manière suivante :

25 [0293] 3 g de la solution à 10% massique de copolymère polydiol A1-1 dans l'huile de base groupe III préparée précédemment sont introduits dans un flacon. 176 mg de polymère ester boronique A2-2 et 3 g de l'huile de base groupe III sont ajoutés à cette solution. La solution ainsi obtenue est maintenue sous agitation à 90°C jusqu'à dissolution complète du polymère ester boronique.

30 [0294] On obtient une solution à 5% massique de copolymère polydiol A1-1 et 3% massique de polymère ester boronique A2-2 par rapport à la masse totale de la composition.

■ Résultats obtenus en rhéologie

[0295] Le comportement rhéologique de la composition E a été étudié pour une gamme de température allant de 10°C à 110°C. Les résultats sont présentés en figure 7. La viscosité dynamique de la composition E varie à des faibles vitesses de cisaillement et pour des températures inférieures à 50°C. La composition E se déforme sous la contrainte du cisaillement pour des températures inférieures à 50°C.

35 [0296] Pour des températures supérieures à 50°C, la viscosité dynamique de la composition E varie très faiblement ou ne varie pas à des faibles vitesses de cisaillement. La composition E ne se déforme plus sous la contrainte du cisaillement à ces températures.

40 [0297] La viscosité relative des compositions A, B, C, D et E a été étudiée. L'évolution de la viscosité relative de ces compositions est illustrée à la figure 8. Cette figure indique que les systèmes polydiols/poly(ester boronique)s permettent de compenser de façon très significative la chute de viscosité naturelle de l'huile de base en fonction de la température. De plus, l'effet obtenu peut être régulé en jouant sur les concentrations massiques des différents polymères en solution dans l'huile de base III.

45 **Composition F** (hors invention) est obtenue de la manière suivante :

[0298] On ajoute un polymère booster de VI (Viscoplex V6.850 commercialisé par la société Rohmax) à l'huile de base lubrifiante décrite ci-dessus.

50 [0299] Le Viscoplex 6.850 comprend 41,8% en matière active d'un polyméthacrylate linéaire.

[0300] La composition ainsi obtenue a les caractéristiques suivantes ; les pourcentages indiqués correspondent à des pourcentages en poids par rapport au poids total de la composition F :

	%
Huile de base lubrifiante	80,86

(suite)

	%
Viscoplex V6.850	19,14 (correspondant à 8% en matière active de polyméthacrylate)

[0301] Les viscosités cinématiques à 40°C et à 100°C sont mesurées pour les compositions E et F selon la norme ASTM D445 et le VI (Indice de viscosité) est calculé pour ces deux compositions ; les résultats sont indiqués dans le tableau I ci-dessous.

[0301] Les viscosités cinématiques à 40°C et à 100°C sont mesurées pour les compositions E et F selon la norme ASTM D445 et le VI (Indice de viscosité) est calculé pour ces deux compositions ; les résultats sont indiqués dans le tableau I ci-dessous.

Tableau I

	Composition E	Composition F
KV 40 (mm ² /s)	48,16	98,17
KV 100 (mm ² /s)	21,417	23,82
VI	450	274

Ces résultats montrent que les compositions lubrifiantes selon l'invention présentent une très nette augmentation du VI par rapport à une composition lubrifiante comprenant un polymère booster du VI classique.

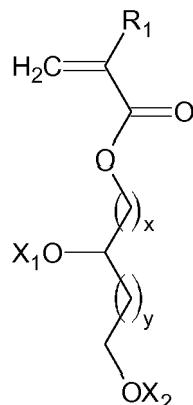
Il est à noter que cette augmentation du VI est démontrée sans augmenter la teneur en polymères dans la composition lubrifiante.

Revendications

1. Composition résultant du mélange:

- au moins une huile lubrifiante,
- au moins un copolymère statistique A1 et au moins un composé A2 comprenant au moins deux fonctions esters boroniques, le composé A2 pouvant s'associer et établir des liens chimiques covalents de type ester boronique avec le copolymère statistique A1 de manière thermoréversible;
- le copolymère statistique A1 résultant de la copolymérisation :

 - d'au moins un premier monomère M1 de formule générale (I)



(I)

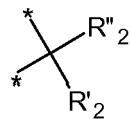
dans laquelle :

- R₁ est choisi parmi le groupe formé par -H, -CH₃ et -CH₂-CH₃ ;
- x est un nombre entier allant de 2 à 18;
- y est un nombre entier égal à 0 ou 1;
- X₁ et X₂, identiques ou différents, sont choisis parmi le groupe formé par l'hydrogène, le tétrahydro-

EP 3 099 721 B1

pyranyle, le méthyloxyméthyle, le ter-butyle, le benzyle, le triméthylsilyle et le t-butyle diméthylsilyle ; ou bien
 - X_1 et X_2 forment avec les atomes d'oxygène un pont de formule suivante

5



10

dans laquelle:

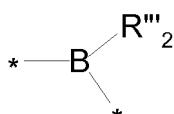
- les étoiles (*) symbolisent les liaisons aux atomes d'oxygène,
- R'_2 et R''_2 , identiques ou différents, sont choisis parmi le groupe formé par l'hydrogène et un alkyle en C_1-C_{11} , de préférence le méthyle;

15

ou bien

- X_1 et X_2 forment avec les atomes d'oxygène un ester boronique de formule suivante

20



dans laquelle :

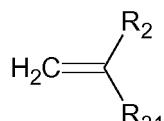
25

- les étoiles (*) symbolisent les liaisons aux atomes d'oxygène,
- R'''_2 est choisi parmi le groupe formé par un aryle en C_6-C_{18} , un aralkyle en C_7-C_{18} et alkyle en C_2-C_{18} , de préférence un aryle en C_6-C_{18} ;

30

- avec au moins un second monomère M2 de formule générale (II-A) :

35



(II-A)

40

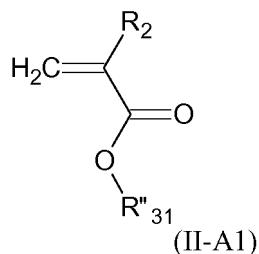
dans laquelle :

- R_2 est choisi parmi le groupe formé par -H, -CH₃ et -CH₂-CH₃,
- R_{31} est choisi parmi le groupe formé par un aryle en C_6-C_{18} , un aryle en C_6-C_{18} substitué par un groupement R'_3 , -C(C)-C-R'_3; -O-R'_3, -S-R'_3 et -C(O)-N(H)-R'_3 avec R'_3 un groupe alkyle en C_1-C_{30} .

- 45 2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle copolymère statistique A1 résulte de la copolymérisation d'au moins un monomère M1 avec au moins deux monomères M2 ayant des groupes R_{31} différents.
3. Composition selon la revendication 2, dans laquelle un des monomères M2 du copolymère statistique A1 a pour formule générale (II-A1) :

50

55



10

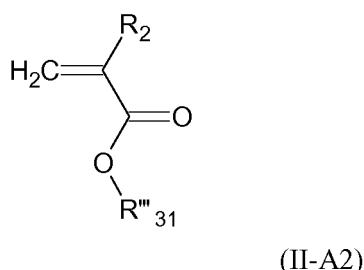
dans laquelle :

- R_2 est choisi parmi le groupe formé par -H, -CH₃ et -CH₂-CH₃,
- R''_{31} est un groupe alkyle en C₁-C₁₄,

15

et l'autre monomère M2 du copolymère statistique A1 a pour formule générale (II-A2) :

20



25

dans laquelle :

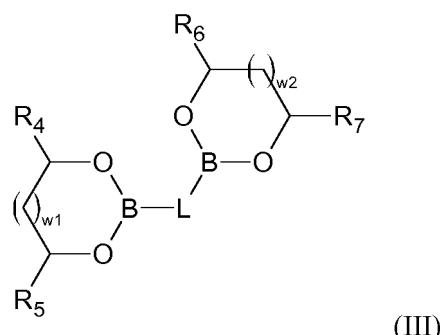
30

- R_2 est choisi parmi le groupe formé par -H, -CH₃ et -CH₂-CH₃,
- R'''_{31} est un groupe alkyle en C₁₅-C₃₀.

35

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle le composé A2 est un composé de formule (III) :

35



45

dans laquelle :

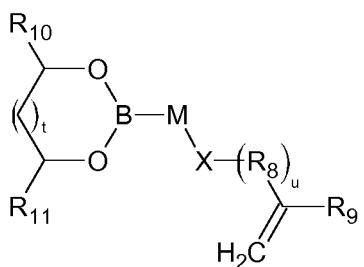
50

- w_1 et w_2 , identiques ou différents sont des nombres entiers choisis entre 0 et 1,
- R_4 , R_5 , R_6 et R_7 , identiques ou différents sont choisis parmi le groupe formé par l'hydrogène et un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 24 atomes de carbone, de préférence entre 4 et 18 atomes de carbone, de préférence entre 6 et 14 atomes de carbone ;
- L est un groupement de liaison divalent et est choisi parmi le groupe formé par un aryle en C₆-C₁₈, un aralkyle en C₆-C₁₈ et une chaîne hydrocarbonée en C₂-C₂₄.

55

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle le composé A2 est un copolymère statistique résultant de la copolymérisation

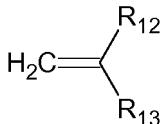
- d'au moins un monomère M3 de formule (IV) :



15 dans laquelle :

- t est un nombre entier égal à 0 ou 1 ;
- u est un nombre entier égal à 0 ou 1 ;
- 20 - M et R₈ sont des groupements de liaison divalent, identiques ou différents, sont choisis parmi le groupe formé par un aryle en C₆-C₁₈, un aralkyle en C₇-C₂₄ et alkyle en C₂-C₂₄, de préférence un aryle en C₆-C₁₈;
- X est une fonction choisie parmi le groupe formé par -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-, -S-, -N(H)-, -N(R'₄)- et -O- avec R'₄ une chaîne hydrocarbonée comprenant de 1 à 15 atomes de carbone;
- 25 - R₉ est choisi parmi le groupe formé par -H, -CH₃ et -CH₂-CH₃ ;
- R₁₀ et R₁₁ identiques ou différents choisis parmi le groupe formé par l'hydrogène et un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 24 atomes de carbone, de préférence entre 4 et 18 atomes de carbone, de préférence entre 6 et 14 atomes de carbone,

- 30 ■ avec au moins un second monomère M4 de formule générale (V) :



dans laquelle :

- 40 - R₁₂ est choisi parmi le groupe formé par -H, -CH₃ et -CH₂-CH₃,
- R₁₃ est choisi parmi le groupe formé par un aryle en C₆-C₁₈, un aryle en C₆-C₁₈ substitué par un groupement R'₁₃, -C(C)-C-R'₃; -O-R'₁₃, -S-R'₁₃ et -C(O)-N(H)-R'₁₃ avec R'₁₃ un groupe alkyle en C₁-C₂₅.

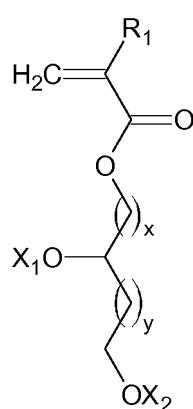
- 45 6. Composition selon la revendication 5, dans laquelle la chaîne formée par l'enchaînement des groupes R₁₀, M, X et (R₈)_u avec u égal à 0 ou 1 du monomère de formule générale (IV) présente un nombre total d'atomes de carbone compris entre 8 et 38, de préférence entre 10 et 26.
- 50 7. Composition selon l'une des revendications 5 à 6, dans laquelle les chaînes latérales du copolymère A2 ont une longueur moyenne supérieure à 8 atomes de carbone, de préférence allant de 11 à 16 atomes de carbone.
8. Composition selon l'une des revendications 5 à 7, dans laquelle le copolymère statistique A2 a un pourcentage molaire de monomère de formule (IV) dans ledit copolymère allant de 0,25 à 20%, de préférence de 1 à 10% et/ou un degré de polymérisation moyen en nombre allant de 50 à 1500, de préférence de 80 à 800.
- 55 9. Composition selon l'une des revendications 1 à 8 dans laquelle les chaînes latérales du copolymère statistique A1 ont une longueur moyenne allant de 8 à 20 atomes de carbone, de préférence de 9 à 15 atomes de carbone.
10. Composition selon l'une des revendications 1 à 9 dans laquelle le copolymère statistique A1 a un pourcentage

molaire de monomère M1 de formule (I) allant dans ledit copolymère de 1 à 30%, de préférence allant de 5 à 25%, de manière plus préférée allant de 9 à 21%, et/ou un degré de polymérisation moyen allant de 100 à 2000, de préférence de 150 à 1000.

- 5 11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans laquelle l'huile lubrifiante est choisie parmi les huiles du groupe I, du groupe II, du groupe III, du groupe IV, du groupe V de la classification API et l'un de leur mélanges.
- 10 12. Composition selon l'une des revendications 1 à 11, comprenant en outre un additif fonctionnel choisi parmi le groupe formé par les détergents, les additifs anti-usure, les additifs extrême pression, les antioxydants supplémentaires, les polymères améliorant l'indice de viscosité, les améliorants de point d'écoulement, les anti-mousses, les additifs anticorrosion, les épaississants, les dispersants, les modificateurs de frottements et leurs mélanges.
- 15 13. Composition selon l'une des revendications 1 à 12, dans laquelle le ratio massique entre le copolymère statistique A1 et le composé A2 (ratio A1/A2) va de 0,001 à 100, de préférence de 0,05 à 20, de manière encore plus préférée de 0,01 à 10, de manière encore plus préférée de 0,2 à 5 ou dans laquelle la somme des masses du copolymère statistique A1 et du composé A2 va de 0,5 à 20% par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante et la masse d'huile lubrifiante va de 80% à 99,5% par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante.
- 20 14. Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 13 pour lubrifier une pièce mécanique.

15. Composition mère résultant du mélange:

- 25 • au moins un copolymère statistique A1 ;
 • au moins un composé A2 comprenant au moins deux fonctions esters boroniques, le composé A2 pouvant s'associer et établir des liens chimiques covalents de type ester boronique avec le copolymère statistique A1 de manière thermoréversible; et
 • au moins un additif fonctionnel choisi parmi le groupe formé par les détergents, les additifs anti-usures, les additifs extrêmes pression, les antioxydants, les polymères améliorant l'indice de viscosité, les améliorants de point d'écoulement, les anti-mousse, les épaississants, les dispersants, les modificateurs de frottements et leur mélange ;
 ◦ le copolymère statistique A1 résultant de la copolymérisation
- 30 ▪ d'au moins un premier monomère M1 de formule générale (I)



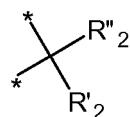
(I)

dans laquelle :

- 55 - R₁ est choisi parmi le groupe formé par -H, -CH₃ et -CH₂-CH₃ ;
 - x est un nombre entier allant de 2 à 18;
 - y est un nombre entier égal à 0 ou 1;
 - X₁ et X₂, identiques ou différents, sont choisis parmi le groupe formé par l'hydrogène, le tétrahydro-pyranyle, le méthyoxytéthyle, le ter-butyle, le benzyle, le triméthylsilyle et le t-butyle diméthylsilyle ;

ou bien

- X_1 et X_2 forment avec les atomes d'oxygène un pont de formule suivante



dans laquelle:

10

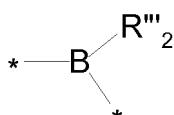
- les étoiles (*) symbolisent les liaisons aux atomes d'oxygène,
- R'_2 et R''_2 , identiques ou différents, sont choisis parmi le groupe formé par l'hydrogène et un alkyle en C_1-C_{11} , de préférence le méthyle;

15

ou bien

- X_1 et X_2 forment avec les atomes d'oxygène un ester boronique de formule suivante

20



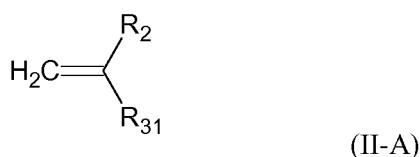
dans laquelle :

25

- les étoiles (*) symbolisent les liaisons aux atomes d'oxygène,
- R'''_2 est choisi parmi le groupe formé par un aryle en C_6-C_{18} , un aralkyle en C_7-C_{18} et alkyle en C_2-C_{18} , de préférence un aryle en C_6-C_{18} ;

■ avec au moins un second monomère M2 de formule générale (II-A) :

30



dans laquelle :

40

- R_2 est choisi parmi le groupe formé par -H, -CH₃ et -CH₂-CH₃,
- R_{31} est choisi parmi le groupe formé par un aryle en C_6-C_{18} , un aryle en C_6-C_{18} substitué par un groupement R'_3 , -C(O)-O-R'_3, -O-R'_3, -S-R'_3 et -C(O)-N(H)-R'_3 avec R'_3 un groupe alkyle en C_1-C_{30} .

Patentansprüche

45

1. Zusammensetzung, resultierend aus der Mischung aus:

50

- mindestens einem Schmieröl,
- mindestens einem statistischen Copolymer A1 und mindestens einer Verbindung A2, umfassend mindestens zwei Boronsäureesterfunktionen, wobei sich die Verbindung A2 mit dem statistischen Copolymer A1 assoziieren und chemische kovalente Bindungen vom Boronsäureester-Typ thermoreversibel herstellen kann;
- o wobei das statistische Copolymer A1 resultiert aus der Copolymerisation:

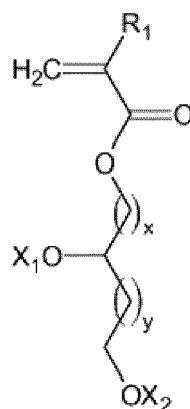
55

■ von mindestens einem ersten Monomer M1 der allgemeinen Formel (I)

5

10

15

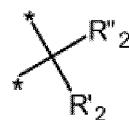


(I)

worin:

- R₁ ausgewählt ist aus der Gruppe gebildet aus -H, -CH₃ und -CH₂-CH₃;
- x eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 18 ist;
- y eine ganze Zahl gleich 0 oder 1 ist;
- X₁ und X₂, gleich oder verschieden, ausgewählt sind aus der Gruppe gebildet aus Wasserstoff, Tetrahydropyranyl, Methyloxymethyl, tert-Butyl, Benzyl, Trimethylsilyl und t-Butyldimethylsilyl; oder auch
- X₁ und X₂ mit den Sauerstoffatomen eine Brücke der folgenden Formel bilden

30



worin:

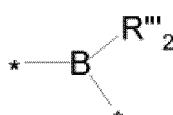
- die Sterne (*) die Bindungen an die Sauerstoffatome symbolisieren,
- R'₂ und R''₂, gleich oder verschieden, ausgewählt sind aus der Gruppe gebildet aus Wasserstoff und einem C₁-C₁₁-Alkyl, vorzugsweise Methyl;

40

oder auch

- X₁ und X₂ mit den Sauerstoffatomen einen Boronsäureester der folgenden Formel bilden

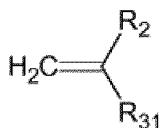
45



worin:

- die Sterne (*) die Bindungen an die Sauerstoffatome symbolisieren,
- R'''₂ ausgewählt ist aus der Gruppe gebildet aus einem C₆-C₁₈-Aryl, einem C₇-C₁₈-Aralkyl und C₂-C₁₈-Alkyl, vorzugsweise einem C₆-C₁₈-Aryl;
- mit mindestens einem zweiten Monomer M2 der allgemeinen Formel (II-A):

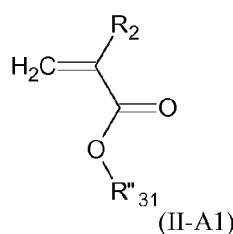
55



(II-A)

worin:

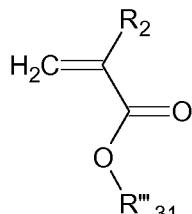
- 10 - R_2 ausgewählt ist aus der Gruppe gebildet aus -H, -CH₃ und -CH₂-CH₃
 - R_{31} ausgewählt ist aus der Gruppe gebildet aus einem C₆-C₁₈-Aryl, einem C₆-C₁₈-Aryl, substituiert mit einer Gruppe R'₃, -C(O)-O-R'₃; -O-R'₃, -S-R'₃ und -C(O)-N(H)-R'₃, wobei R'₃ eine C₁-C₃₀-Alkylgruppe ist.
- 15 2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das statistische Copolymer A1 aus der Copolymerisation von mindestens einem Monomer M1 mit mindestens zwei Monomeren M2 resultiert, die verschiedene Gruppen R₃₁ aufweisen.
- 15 3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, wobei eines der Monomere M2 des statistischen Copolymers A1 die allgemeine Formel (II-A1) aufweist:
- 20



(II-A1)

30 worin:

- 30 - R_2 ausgewählt ist aus der Gruppe gebildet aus -H, -CH₃ und -CH₂-CH₃
 - R''_{31} eine C₁-C₁₄-Alkylgruppe ist,
- 35 und das andere Monomer M2 des statistischen Copolymers A1 die allgemeine Formel (II-A2) aufweist:

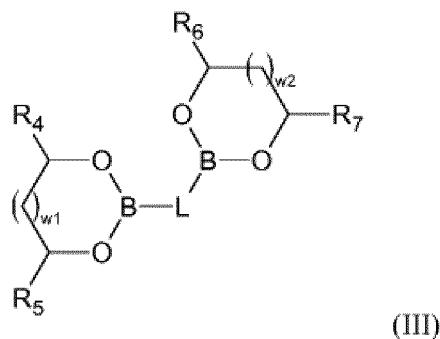


(II-A2)

45 worin:

- 50 - R_2 ausgewählt ist aus der Gruppe gebildet aus -H, -CH₃ und -CH₂-CH₃,
 - R'''_{31} eine C₁₅-C₃₀-Alkylgruppe ist.

4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Verbindung A2 eine Verbindung der Formel (III) ist:

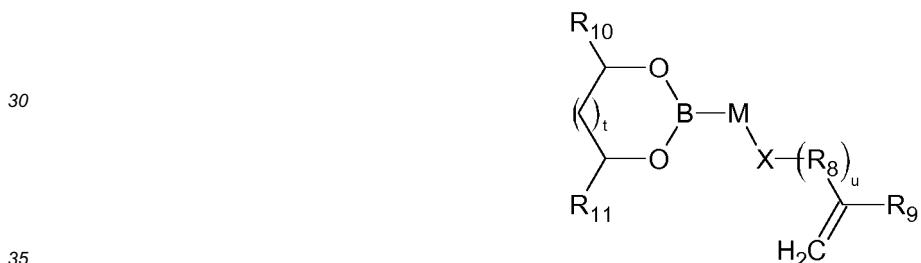


worin:

- 15 - W_1 und W_2 , gleich oder verschieden, ganze Zahlen ausgewählt aus 0 und 1 sind,
 - R_4 , R_5 , R_6 und R_7 , gleich oder verschieden, ausgewählt sind aus der Gruppe gebildet aus Wasserstoff und einer Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise zwischen 4 und 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise zwischen 6 und 14 Kohlenstoffatomen;
 20 - L eine Gruppe mit divalerter Bindung ist und ausgewählt ist aus der Gruppe gebildet aus einem $C_6\text{-}C_{18}$ -Aryl, einem $C_6\text{-}C_{18}$ -Aralkyl und einer $C_2\text{-}C_{24}$ -Kohlenwasserstoffkette.

5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Verbindung A2 ein statistisches Copolymer ist, das resultiert aus der Copolymerisation:

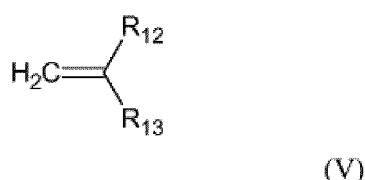
- 25 ■ von mindestens einem Monomer M3 der Formel (IV):



worin:

- 40 - t eine ganze Zahl gleich 0 oder 1 ist;
 - u eine ganze Zahl gleich 0 oder 1 ist;
 - M und R_8 Gruppen mit divalerter Bindung sind, gleich oder verschieden, ausgewählt sind aus der Gruppe gebildet aus einem $C_6\text{-}C_{18}$ -Aryl, einem $C_7\text{-}C_{24}$ -Aralkyl und $C_2\text{-}C_{24}$ -Alkyl, vorzugsweise einem $C_6\text{-}C_{18}$ -Aryl;
 - X eine Funktion ist, ausgewählt aus der Gruppe gebildet aus $-O\text{-}C(O)\text{-}$, $-C(O)\text{-}O\text{-}$, $-C(O)\text{-}N(H)\text{-}$, $-N(H)\text{-}C(O)\text{-}$,
 - $S\text{-}$, $-N(H)\text{-}$, $-N(R'4)\text{-}$ und $-O\text{-}$, wobei $R'4$ ein Kohlenwasserstoffkette, umfassend 1 bis 15 Kohlenstoffe, ist;
 45 - R_g ausgewählt ist aus der Gruppe gebildet aus $-H$, $-CH_3$ und $-CH_2\text{-}CH_3$;
 - R_{10} und R_{11} , gleich oder verschieden, ausgewählt sind aus der Gruppe gebildet aus Wasserstoff und einer Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise zwischen 4 und 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise zwischen 6 und 14 Kohlenstoffatomen;

- 50 ■ mit mindestens einem zweiten Monomer M4 der allgemeinen Formel (V):



worin:

- R₁₂ ausgewählt ist aus der Gruppe gebildet aus -H, -CH₃ und -CH₂-CH₃;
- R₁₃ ausgewählt ist aus der Gruppe gebildet aus einem C₆-C₁₈-Aryl, einem C₆-C₁₈-Aryl, substituiert mit einer Gruppe R'₁₃, -C(O)-O-R'₁₃; -O-R'₁₃, -S-R'₁₃ und -C(O)-N(H)-R'₁₃, wobei R'₁₃ eine C₁-C₂₅-Alkylgruppe ist.

5 6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, wobei die Kette, gebildet durch die Verknüpfung der Gruppen R₁₀; M, X und (R₈)_u, wobei u gleich 0 oder 1 ist, des Monomers der allgemeinen Formel (IV) eine Gesamtanzahl an Kohlenstoffatomen im Bereich zwischen 8 und 38, vorzugsweise zwischen 10 und 26 aufweist.

10 7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 5 bis 6, wobei die Seitenketten des Copolymers A2 eine mittlere Länge von mehr als 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise im Bereich von 11 bis 16 Kohlenstoffatomen, aufweisen.

15 8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 5 bis 7, wobei das statistische Copolymer A2 einen Molprozentanteil des Monomers der Formel (IV) in dem Copolymer im Bereich von 0,25 bis 20 %, vorzugsweise von 1 bis 10 % und/oder einen zahlenmittleren Polymerisationsgrad im Bereich von 50 bis 1.500, vorzugsweise von 80 bis 800 aufweist.

20 9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Seitenketten des statistischen Copolymers A1 eine mittlere Länge im Bereich von 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise von 9 bis 15 Kohlenstoffatomen, aufweisen.

25 10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das statistische Copolymer A1 einen Molprozentanteil des Monomers M1 der Formel (I) in dem Copolymer im Bereich von 1 bis 30 %, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 25 %, noch bevorzugter im Bereich von 9 bis 21 % und/oder einen Polymerisationsgrad im Bereich von 100 bis 2.000, vorzugsweise von 150 bis 1.000 aufweist.

30 11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei das Schmieröl ausgewählt ist aus den Ölen der Gruppe I, der Gruppe II, der Gruppe III, der Gruppe IV, der Gruppe V der API-Klassifikation und einer Mischung davon.

35 12. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, umfassend ferner ein funktionelles Additiv, ausgewählt aus der Gruppe gebildet aus Detergenzien, Verschleißschutzadditiven, Extremdruckadditiven, zusätzlichen Antioxidationsmitteln, Polymeren, die den Viskositätsindex verbessern, Fließpunktverbesserern, Entschäumern, Korrosionshemmern, Verdickungsmitteln, Dispergiermitteln, Reibungsmodifizierern und Mischungen davon.

40 13. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei das Massenverhältnis zwischen dem statistischen Copolymer A1 und der Verbindung A2 (Verhältnis A1/A2) im Bereich von 0,001 bis 100, vorzugsweise von 0,05 bis 20, bevorzugter von 0,01 bis 10, noch bevorzugter von 0,2 bis 5 liegt oder wobei die Summe der Massen des statistischen Copolymers A1 und der Verbindung A2 0,5 bis 20 % beträgt, bezogen auf die Gesamtmasse der Schmiermittelzusammensetzung, und die Masse des Schmieröls 80 % bis 99,5 % beträgt, bezogen auf die Gesamtmasse der Schmiermittelzusammensetzung.

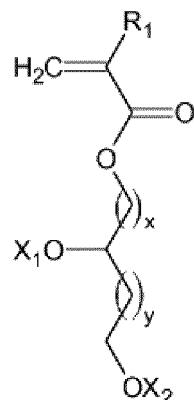
45 14. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zum Schmieren eines mechanischen Teils.

15. Ausgangszusammensetzung, resultierend aus der Mischung aus:

- mindestens einem statistischen Copolymer A1;
- - mindestens einer Verbindung A2, umfassend mindestens zwei Boronsäureesterfunktionen, wobei sich die Verbindung A2 mit dem statistischen Copolymer A1 assoziieren und chemische kovalente Bindungen vom Boronsäureester-Typ thermoreversibel herstellen kann; und
- - mindestens einem funktionellen Additiv, ausgewählt aus der Gruppe gebildet aus Detergenzien, Verschleißschutzadditiven, Extremdruckadditiven, Antioxidationsmitteln, Polymeren, die den Viskositätsindex verbessern, Fließpunktverbesserern, Entschäumern, Verdickungsmitteln, Dispergiermitteln, Reibungsmodifizierern und Mischungen davon;
- wobei das statistische Copolymer A1 resultiert aus der Copolymerisation

EP 3 099 721 B1

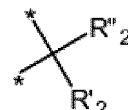
- von mindestens einem ersten Monomer M1 der allgemeinen Formel (I)



(I)

worin:

- 20
- R_1 ausgewählt ist aus der Gruppe gebildet aus -H, -CH₃ und -CH₂-CH₃;
 - x eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 18 ist;
 - y eine ganze Zahl gleich 0 oder 1 ist;
- 25
- X_1 und X_2 , gleich oder verschieden, ausgewählt sind aus der Gruppe gebildet aus Wasserstoff, Tetrahydropyranyl, Methyloxymethyl, tert-Butyl, Benzyl, Trimethylsilyl und t-Butyldimethylsilyl; oder auch
 - X_1 und X_2 mit den Sauerstoffatomen eine Brücke der folgenden Formel bilden



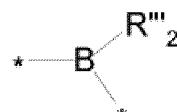
worin:

- 35
- die Sterne (*) die Bindungen an die Sauerstoffatome symbolisieren,
 - R'_2 und R''_2 , gleich oder verschieden, ausgewählt sind aus der Gruppe gebildet aus Wasserstoff und einem C₁-C₁₁-Alkyl, vorzugsweise Methyl;

40

oder auch

- X_1 und X_2 mit den Sauerstoffatomen einen Boronsäureester der folgenden Formel bilden

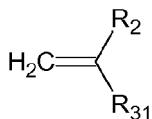


worin:

- 50
- die Sterne (*) die Bindungen an die Sauerstoffatome symbolisieren,
 - R'''_2 ausgewählt ist aus der Gruppe gebildet aus einem C₆-C₁₈-Aryl, einem C₇-C₁₈-Aralkyl und C₂-C₁₈-Alkyl, vorzugsweise einem C₆-C₁₈-Aryl;

- mit mindestens einem zweiten Monomer M2 der allgemeinen Formel (II-A):

55



(II-A)

worin:

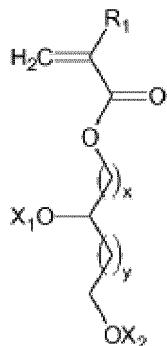
- 10 - R_2 ausgewählt ist aus der Gruppe gebildet aus -H, -CH₃ und -CH₂-CH₃
 - R_{31} ausgewählt ist aus der Gruppe gebildet aus einem C₆-C₁₈-Aryl, einem C₆-C₁₈-Aryl, substituiert mit einer Gruppe R'₃, -C(O)-O-R'₃; -O-R'₃, -S-R'₃ und -C(O)-N(H)-R'₃, wobei R'₃ eine C₁-C₃₀-Alkylgruppe ist.

15

Claims**1. Composition resulting from the mixing of:**

- 20 • at least one lubricating oil,
 • at least one random copolymer A1 and at least one compound A2 comprising at least two boronic ester functional groups, it being possible for the compound A2 to join together and establish covalent chemical bonds of boronic ester type with the random copolymer A1 in a thermally reversible manner;
 ◦ the random copolymer A1 resulting from the copolymerization:
 25 ■ of at least one first monomer M1 of general formula (I):

30



(I)

35

in which:

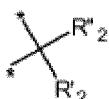
- 40 - R_1 is chosen from the group formed by -H, -CH₃ and -CH₂-CH₃;
 45 - x is an integer ranging from 2 to 18;
 - y is an integer equal to 0 or 1;
 - X_1 and X_2 , which are identical or different, are chosen from the group formed by hydrogen, tetrahydropyranyl, methyloxymethyl, tert-butyl, benzyl, trimethylsilyl and t-butyldimethylsilyl;

50

or else

- X_1 and X_2 form, with the oxygen atoms, a bridge of following formula:

55

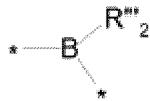


in which:

- the stars (*) symbolise the bonds to the oxygen atoms,
- R'_2 and R''_2 , which are identical or different, are chosen from the group formed by hydrogen and C_1-C_{11} alkyl, preferably methyl;
- or else
- X_1 and X_2 form, with the oxygen atoms, a boronic ester of following formula:

5

10



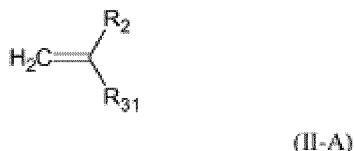
in which:

15

- the stars (*) symbolise the bonds to the oxygen atoms,
- R''_2 is chosen from the group formed by a C_6-C_{18} aryl, a C_7-C_{18} arylalkyl and C_2-C_{18} alkyl, preferably a C_6-C_{18} aryl;

- with at least one second monomer M2 of general formula (II-A):

20



25

in which:

30

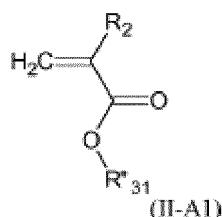
- R_2 is chosen from the group formed by -H, - CH_3 and - CH_2-CH_3 ,
- R_{31} is chosen from the group formed by a C_6-C_{18} aryl, a C_6-C_{18} aryl substituted by a group of type R'_3 , - $C(O)-O-R'_3$, - $O-R'_3$, - $S-R'_3$ and - $C(O)-N(H)-R'_3$, with R'_3 a C_1-C_{30} alkyl group.

2. Composition according to Claim 1, in which the random copolymer A1 results from the copolymerization of at least one monomer M1 with at least two monomers M2 having different R_{31} groups.

35

3. Composition according to Claim 2, in which one of the monomers M2 of the random copolymer A1 has the general formula (II-A1):

40



45

in which:

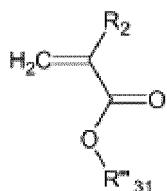
50

- R_2 is chosen from the group formed by -H, - CH_3 and - CH_2-CH_3 ,
- R''_{31} is a C_1-C_{14} alkyl group,

and the other monomer M2 of the random copolymer A1 has the general formula (II-A2):

55

5



10

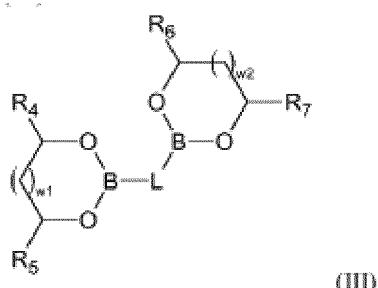
in which:

- R₂ is chosen from the group formed by -H, -CH₃ and -CH₂-CH₃,
- R''₃₁ is a C₁₅-C₃₀ alkyl group.

15

4. Composition according to any one of Claims 1 to 3, in which the compound A2 is a compound of formula (III):

20



25

in which:

- W₁ and W₂, which are identical or different, are integers chosen between 0 and 1,
- R₄, R₅, R₆ and R₇, which are identical or different, are chosen from the group formed by hydrogen and a hydrocarbon group having 1 to 24 carbon atoms, preferably between 4 and 18 carbon atoms, preferably between 6 and 14 carbon atoms;
- L is a divalent bonding group and is chosen from the group formed by a C₆-C₁₈ aryl, a C₆-C₁₈ aralkyl and a C₂-C₂₄ hydrocarbon chain.

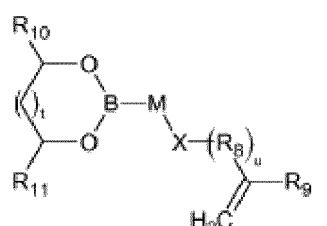
35

5. Composition according to any one of Claims 1 to 3, in which the compound A2 is a random copolymer resulting from the copolymerization:

40

- of at least one monomer M3 of formula (IV):

45



50

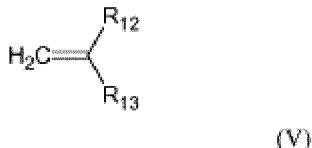
in which:

- t is an integer equal to 0 or 1;
- u is an integer equal to 0 or 1;
- M and R₈ are identical or different divalent bonding groups and are chosen from the group formed by a C₆-C₁₈ aryl, a C₇-C₂₄ aralkyl and C₂-C₂₄ alkyl, preferably a C₆-C₁₈ aryl,

- X is a functional group chosen from the group formed by -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-, -S-, -N(H)-, -N(R₄)- and -O- with R₄ a hydrocarbon chain comprising from 1 to 15 carbon atoms;
- Rg is chosen from the group formed by -H, -CH₃ and -CH₂-CH₃;
- R₁₀ and R₁₁, which are identical or different, are chosen from the group formed by hydrogen and a hydrocarbon group having 1 to 24 carbon atoms, preferably between 4 and 18 carbon atoms, preferably between 6 and 14 carbon atoms,

- 5 ▪ with at least one second monomer M4 of general formula (V):

10



15

in which:

- R₁₂ is chosen from the group formed by -H, -CH₃ and -CH₂-CH₃,
- R₁₃ is chosen from the group formed by a C₆-C₁₈ aryl, a C₆-C₁₈ aryl substituted by a group of type R'₁₃, -C(O)-O-R'₁₃, -O-R'₁₃, -S-R'₁₃ and -C(O)-N(H)-R'₁₃, with R'₁₃ a C₁-C₂₅ alkyl group.

20 6. Composition according to Claim 5, in which the chain formed by the linking together of the R₁₀, M, X and (R₈)_u groups with u equal to 0 or 1 of the monomer of general formula (IV) exhibits a total number of carbon atoms of between 8 and 38, preferably between 10 and 26.

25

7. Composition according to either of Claims 5 and 6, in which the side chains of the copolymer A2 have a mean length of greater than 8 carbon atoms, preferably between 11 and 16 carbon atoms.

30

8. Composition according to one of Claims 5 to 7, in which the random copolymer A2 has a molar percentage of monomer of formula (IV) in the said copolymer ranging from 0.25% to 20%, preferably from 1 to 10%, and/or a number-average degree of polymerization ranging from 50 to 1500, preferably from 80 to 800.

35

9. Composition according to one of Claims 1 to 8, in which the side chains of the random copolymer A1 have a mean length ranging from 8 to 20 carbon atoms, preferably from 9 to 15 carbon atoms.

10. Composition according to one of Claims 1 to 9, in which the random copolymer A1 has a molar percentage of monomer M1 of formula (I) ranging, in the said copolymer, from 1% to 30%, preferably ranging from 5% to 25%, more preferably ranging from 9% to 21%, and/or an average degree of polymerization ranging from 100 to 2000, preferably from 150 to 1000.

40

11. Composition according to any one of Claims 1 to 10, in which the lubricating oil is chosen from the oils of Group I, of Group II, of Group III, of Group IV or of Group V of the API classification and one of their mixtures.

45

12. Composition according to one of Claims 1 to 11, additionally comprising a functional additive chosen from the group formed by detergents, anti-wear additives, extreme pressure additives, additional antioxidants, polymers which improve the viscosity number, pour point improvers, antifoaming agents, corrosion inhibitors, thickeners, dispersants, friction modifiers and their mixtures.

50

13. Composition according to one of Claims 1 to 12, in which the ratio weight of the random copolymer A1 to the compound A2 (A1/A2 ratio) ranges from 0.001 to 100, preferably from 0.05 to 20, more preferably still from 0.01 to 10 and more preferably still from 0.2 to 5 or in which the sum of the weights of the random copolymer A1 and of the compound A2 ranges from 0.5% to 20%, with respect to the total weight of the lubricating composition, and the weight of lubricating oil ranges from 80% to 99.5%, with respect to the total weight of the lubricating composition.

55

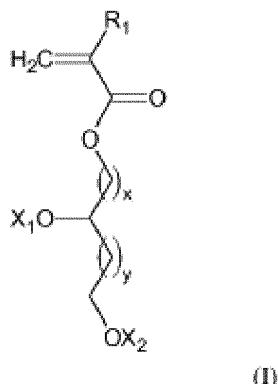
14. Use of a composition according to one of Claims 1 to 13 for lubricating a mechanical part.

15. Mother composition resulting from the mixing of:

- at least one random copolymer A1;
 - at least one compound A2 comprising at least two boronic ester functional groups, it being possible for the compound A2 to join together and establish covalent chemical bonds of boronic ester type with the random copolymer A1 in a thermally reversible manner; and
 - at least one functional additive chosen from the group formed by detergents, anti-wear additives, extreme pressure additives, antioxidants, polymers which improve the viscosity number, pour point improvers, antifoaming agents, thickeners, dispersants, friction modifiers and their mixtures;

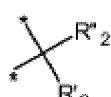
◦ the random copolymer A1 resulting from the copolymerization:

- of at least one first monomer M1 of general formula (I):



in which:

- R_1 is chosen from the group formed by -H, -CH₃ and -CH₂-CH₃;
 - x is an integer ranging from 2 to 18;
 - y is an integer equal to 0 or 1;
 - X_1 and X_2 , which are identical or different, are chosen from the group formed by hydrogen, tetrahydropyranyl, methyloxymethyl, tert-butyl, benzyl, trimethylsilyl and t-butylidemethylsilyl; or else
 - X_1 and X_2 form, with the oxygen atoms, a bridge of following formula:

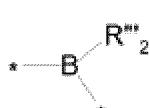


in which:

- the stars (*) symbolise the bonds to the oxygen atoms,
 - R'_2 and R''_2 , which are identical or different, are chosen from the group formed by hydrogen and $C_{1-C_{11}}$ alkyl, preferably methyl;

or else

- X_1 and X_2 form, with the oxygen atoms, a boronic ester of following formula:



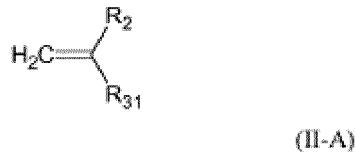
55 in which:

- the stars (*) symbolise the bonds to the oxygen atoms,
 - R'''_2 is chosen from the group formed by a C_6-C_{18} aryl, a C_7-C_{18} arylalkyl and C_2-C_{18} alkyl,

preferably a C₆-C₁₈ aryl;

- with at least one second monomer M2 of general formula (II-A):

5



10

in which:

- R₂ is chosen from the group formed by -H, -CH₃ and -CH₂-CH₃,
- R₃₁ is chosen from the group formed by a C₆-C₁₈ aryl, a C₆-C₁₈ aryl substituted by a group of type R'₃, -C(O)-O-R'₃, -O-R'₃, -S-R'₃ and -C(O)-N(H)-R'₃, with R'₃ a C₁-C₃₀ alkyl group.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

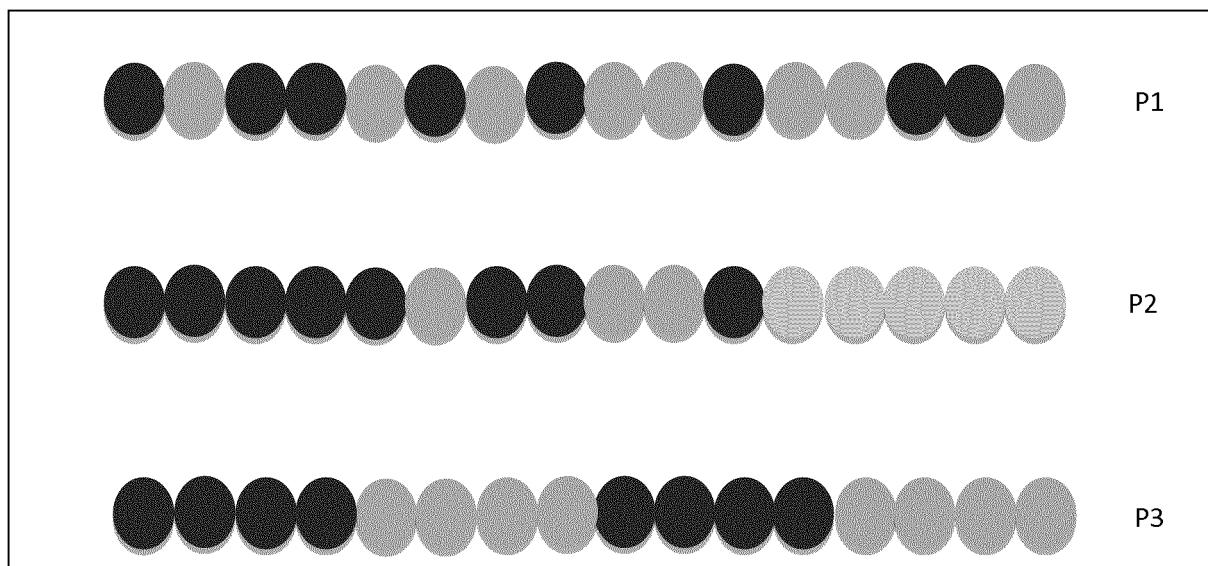


Figure 1

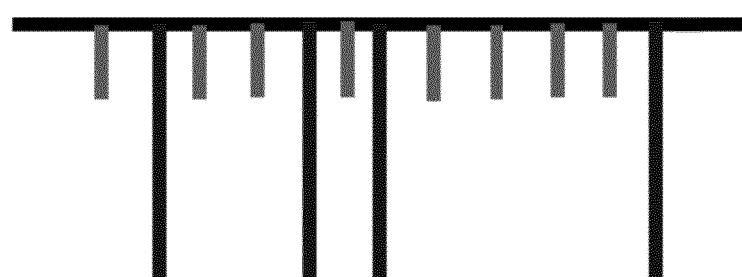


Figure 2

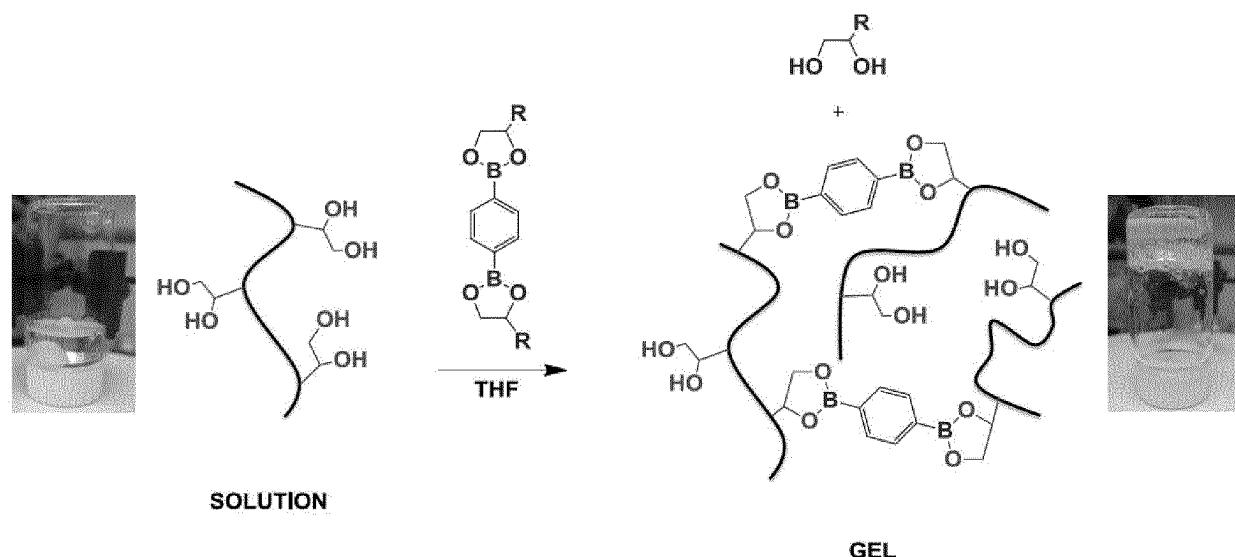


Figure 3

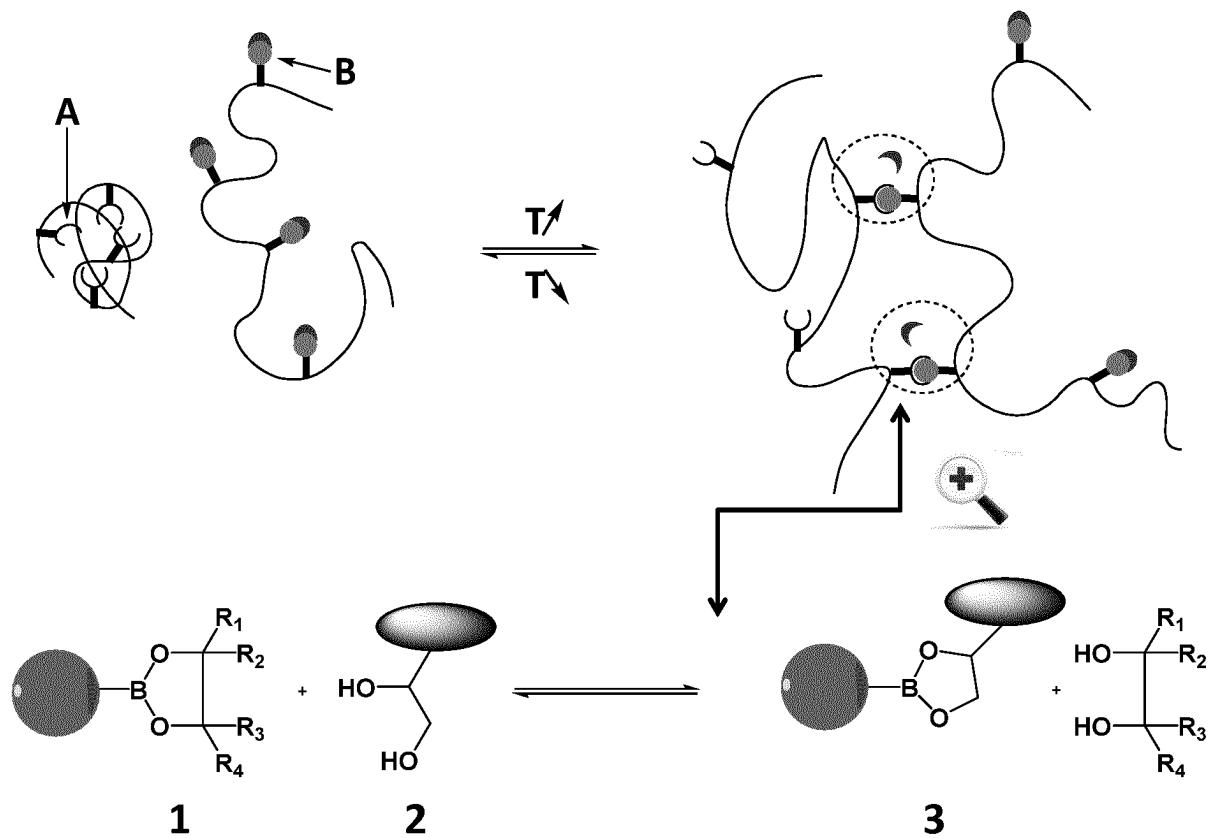


Figure 4

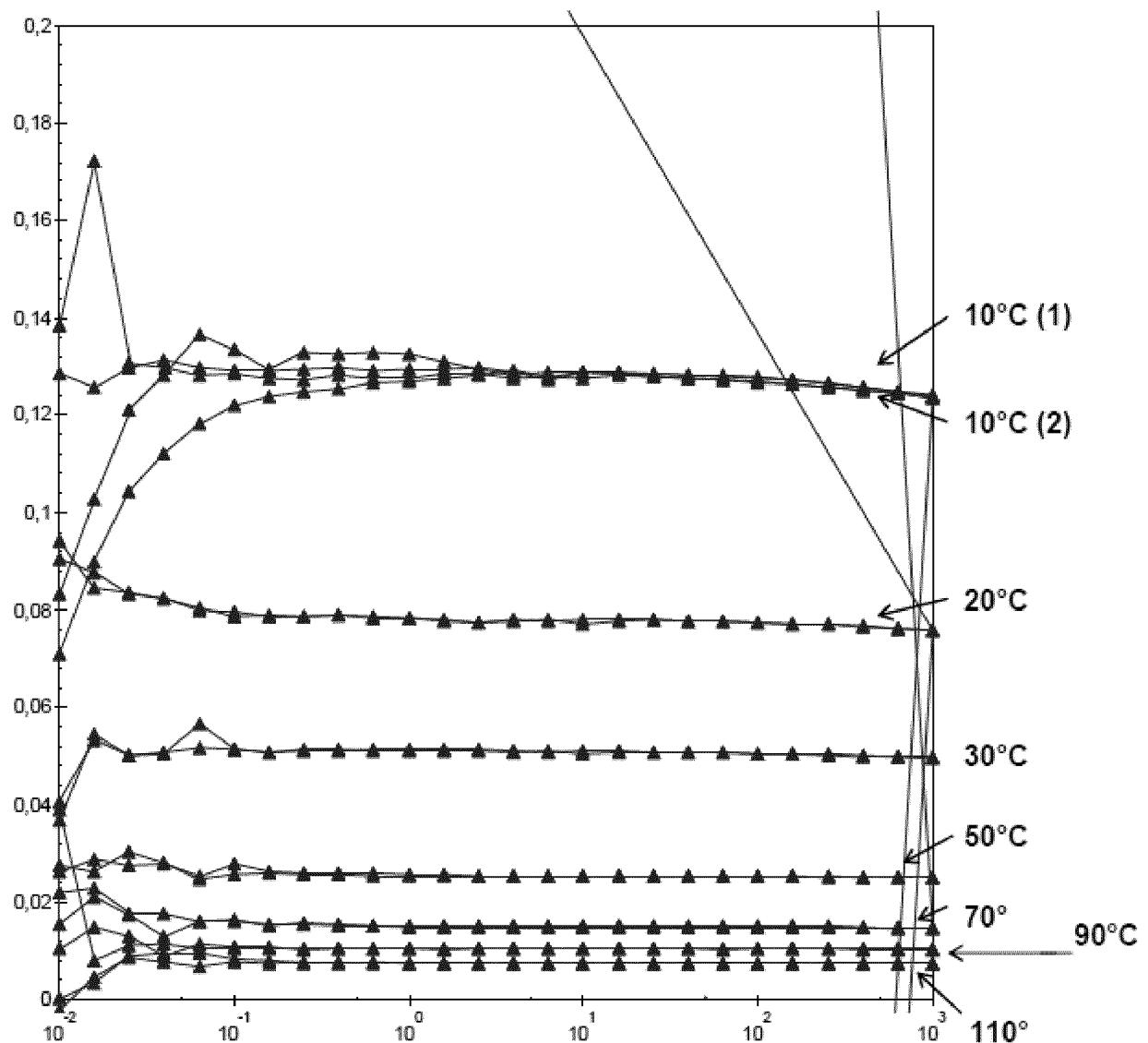


Figure 5

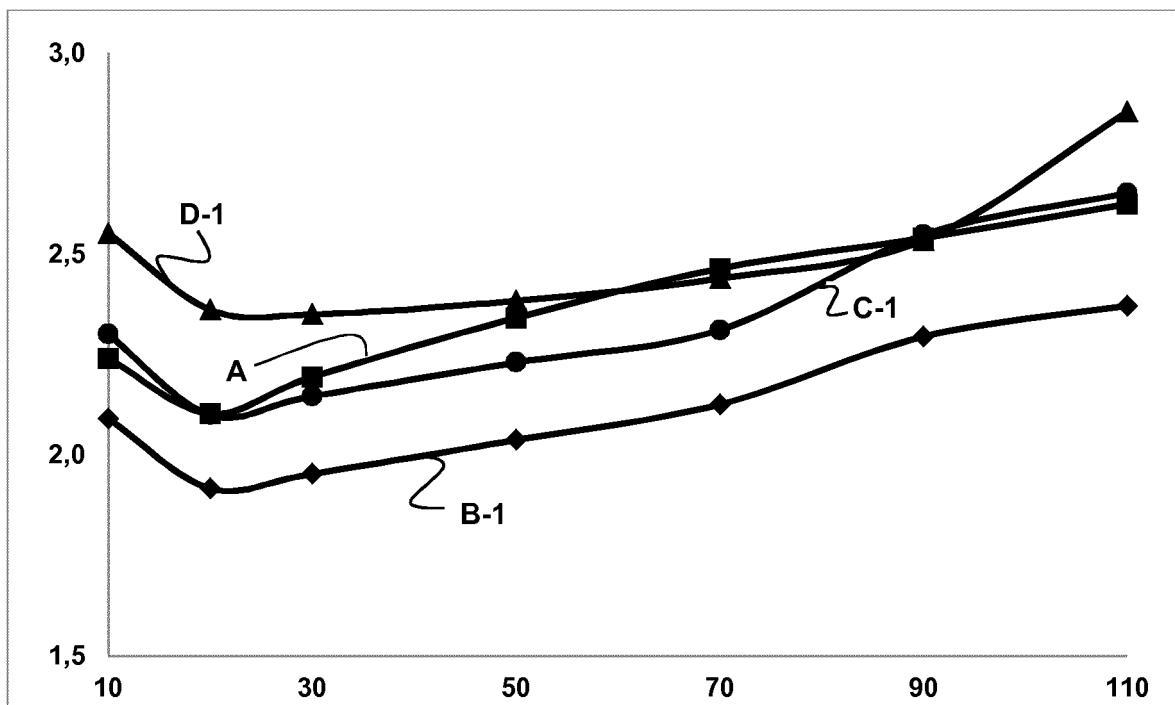


Figure 6A

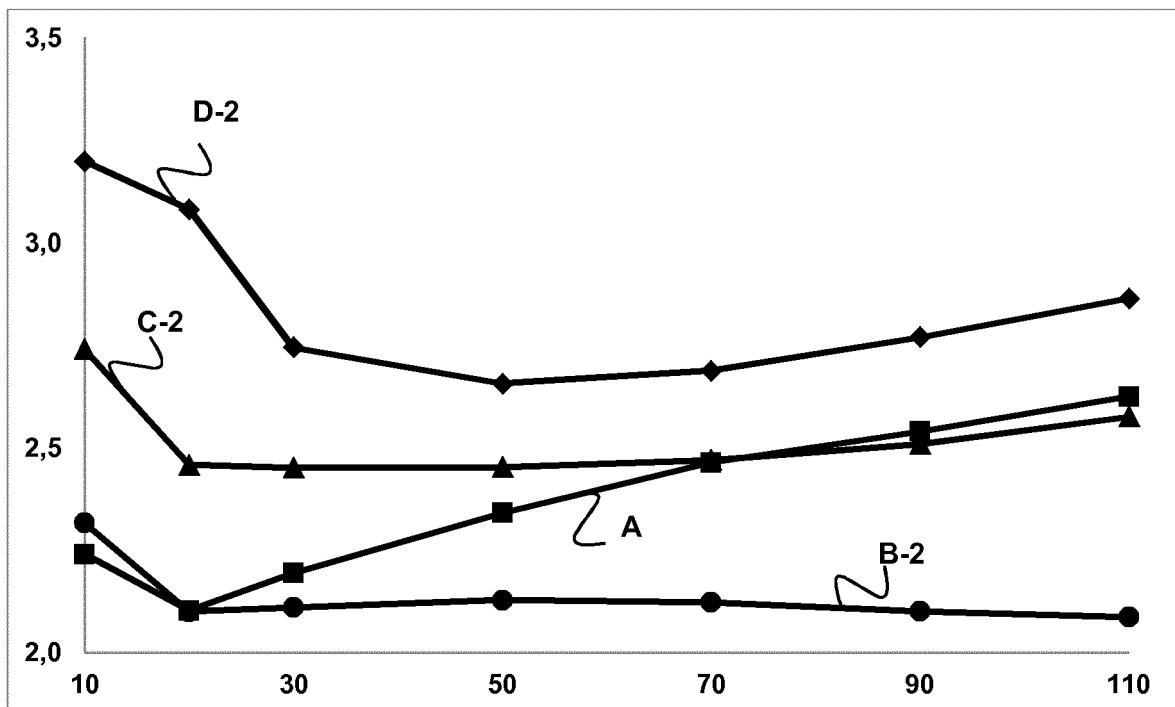


Figure 6B

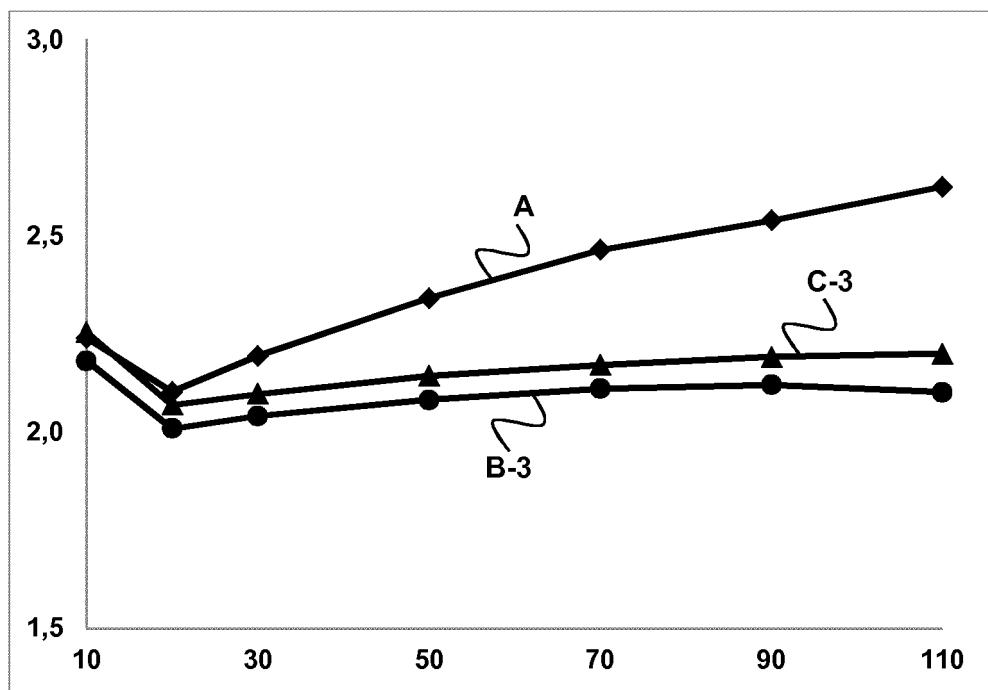


Figure 6C

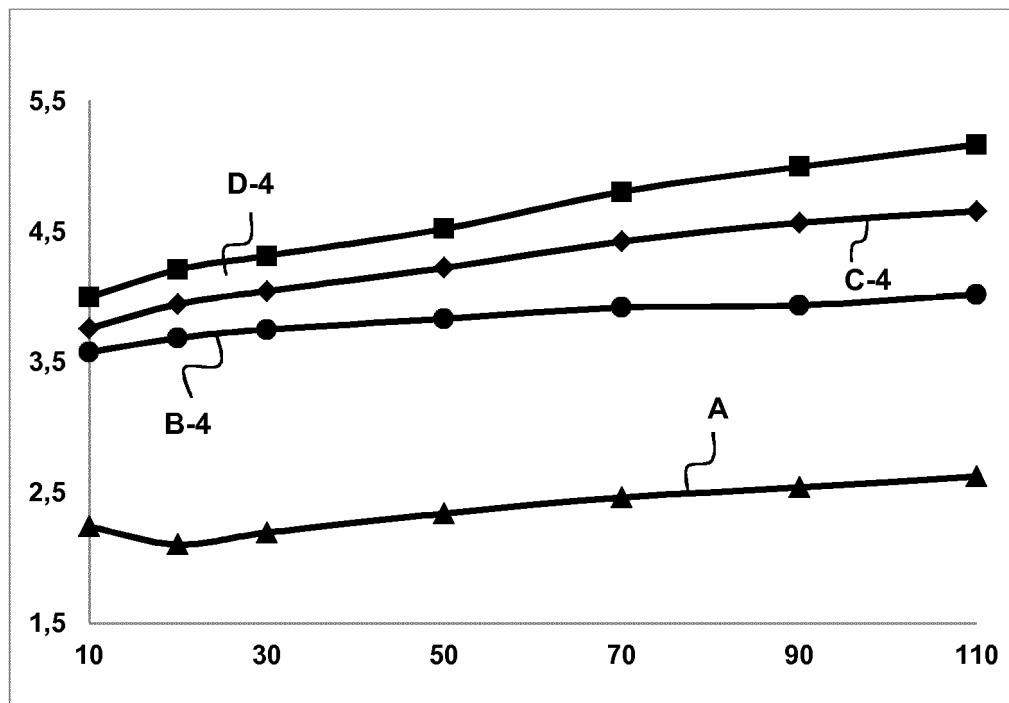
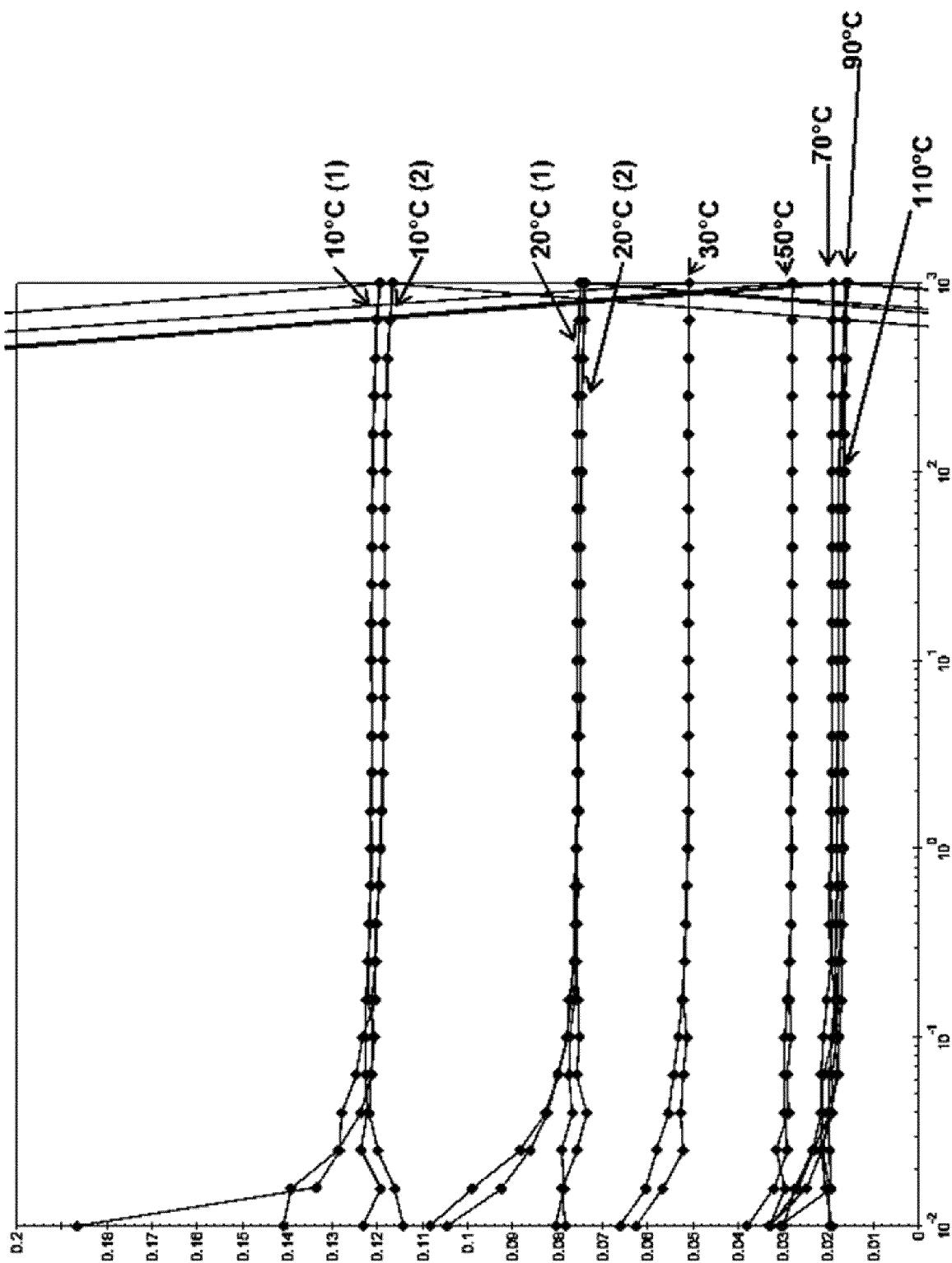


Figure 6D

Figure 7



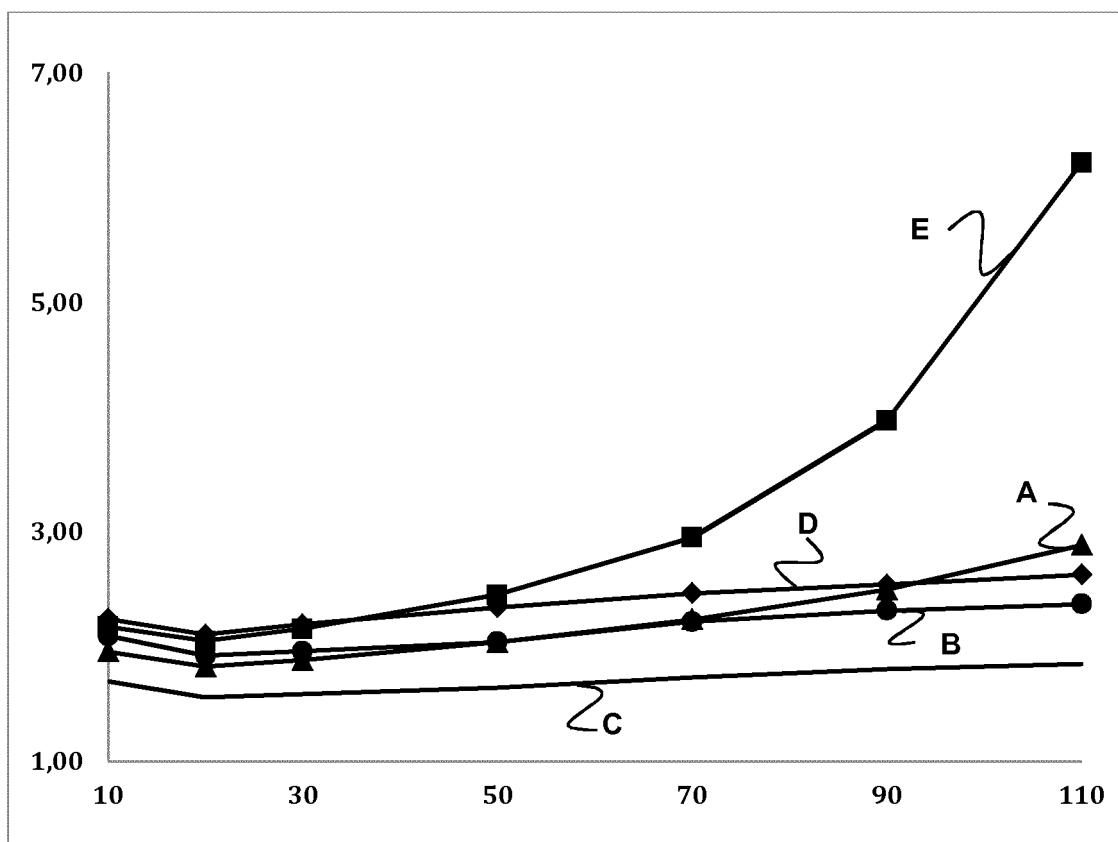


Figure 8

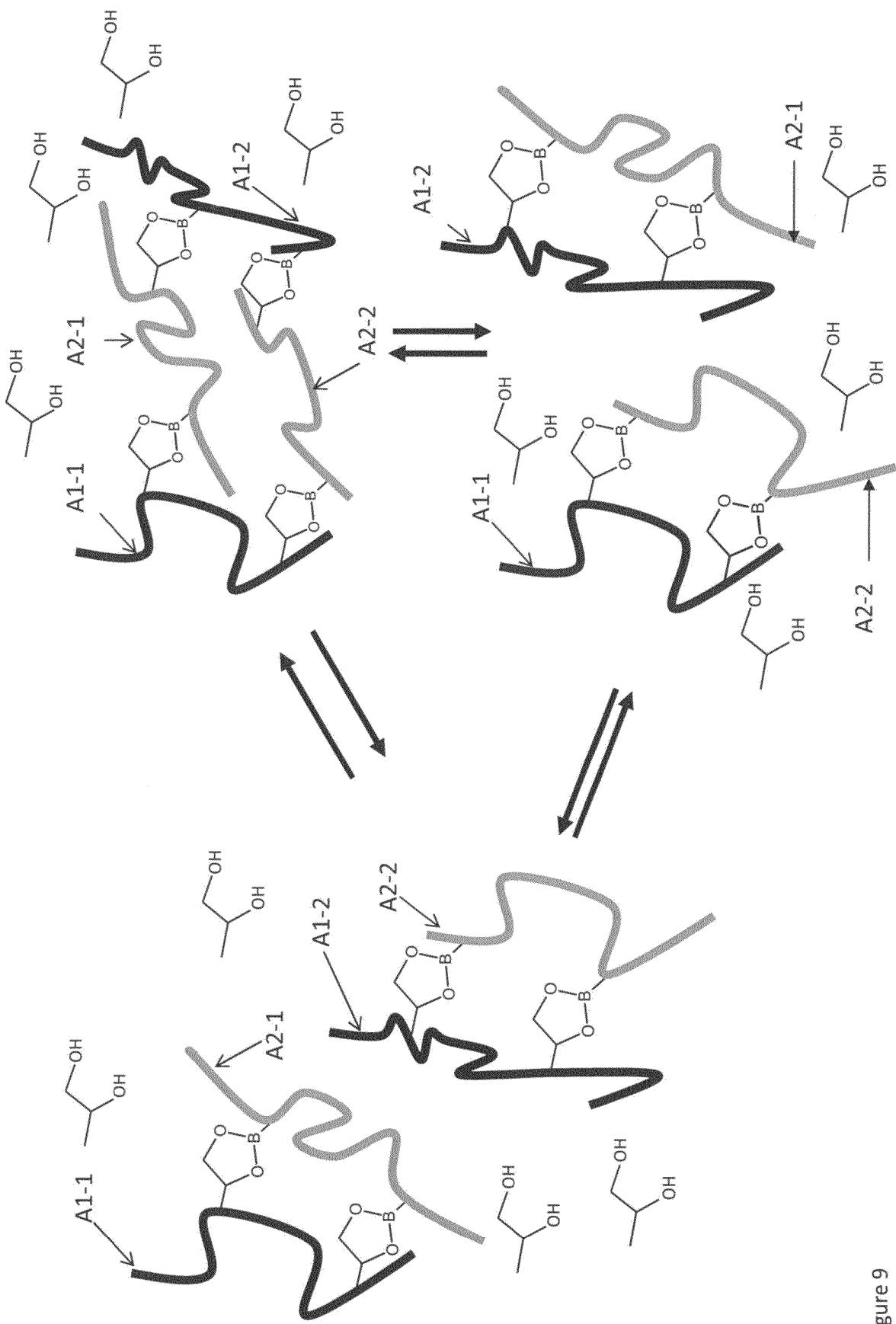


Figure 9

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- WO 2013147795 A [0018]
- US 4401797 A [0019]
- EP 0570073 A [0020]

Littérature non-brevet citée dans la description

- MOAD, G. ; SOLOMON, D. H. The Chemistry of Radical Polymerization. Elsevier Ltd, 2006, 639 [0091] [0147]
- MATYASZEWSKI, K. ; DAVIS, T. P. Handbook of Radical Polymerization. Wiley-Interscience, 2002, 936 [0091] [0147]
- FONTANILLE, M. ; GNANOU, Y. Chimie et physico-chimie des polymères. 2010, 546 [0113]