

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication :

3 146 472

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

21 N° d'enregistrement national :

23 02139

51 Int Cl⁸ : C 08 F 297/00 (2023.01), C 08 F 220/18, 220/34, 220/
20, C 10 M 145/14, 169/04, C 10 N 30/10

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 08.03.23.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 13.09.24 Bulletin 24/37.

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

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : TotalEnergies OneTech Société par actions
simplifiée — FR, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE Etablissement Public National à Caractère
Scientifique et Technologique — FR, UNIVERSITE DE BOR-
DEAUX Etablissement Public à Caractère Scientifique, Culturel
et Professionnel — FR et INSTITUT POLYTECHNIQUE DE
BORDEAUX Etablissement Public à Caractère Scientifique,
Culturel et Professionnel — FR.

72 Inventeur(s) : CENACCHI-PEREIRA Ana-Maria,
STITI Assia et TATON Daniel.

73 Titulaire(s) : TotalEnergies OneTech (SAS), CENTRE
NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
(EPST), UNIVERSITE DE BORDEAUX (EPSCP), INS-
TITUT POLYTECHNIQUE DE BORDEAUX (EPSCP).

74 Mandataire(s) : August Debouzy.

54 PROCEDE DE PREPARATION DE COPOLYMERES ET COPOLYMERES AINSI OBTENUS.

57 L'invention concerne un procédé de préparation de
copolymères, ledit procédé comprenant:

a. polymérisation par transfert de groupe d'une com-
position CA de monomères comprenant un ou plusieurs mo-
nomères Ai, afin d'obtenir un premier bloc polymère polyA,

b. polymérisation par transfert de groupe d'une com-
position CB de monomères comprenant un ou plusieurs mo-
nomères Bi en présence du premier bloc polymère polyA et
en présence d'un solvant S, afin d'obtenir les copolymères,

ledit procédé comprenant éventuellement en outre une
étape d'ajout d'un ou plusieurs agents réticulant Ci (i) pen-
dant l'étape b) ou (ii) à l'issue de l'étape b),

procédé dans lequel:

- les monomères Ai et les monomères Bi sont choisis
parmi les monomères (méth)acrylates, les monomères sty-
réniques, et leurs mélanges,

- le cas échéant le ou les agents réticulants Ci sont choi-
sis parmi les monomères di(méth)acrylates, les monomères
divinyl benzène, et leurs mélanges.

FR 3 146 472 - A1



Description

Titre de l'invention : PROCEDE DE PREPARATION DE COPOLYMERES ET COPOLYMERES AINSI OBTENUS

DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

- [0001] L'invention concerne un procédé de préparation de copolymères, en particulier de polymères micellaires, et des copolymères ainsi obtenus.
- [0002] L'invention concerne également l'utilisation de ces copolymères, en particulier ces polymères micellaires, comme additifs pour lubrifiant et une composition lubrifiante comprenant les copolymères selon l'invention, en particulier les polymères micellaires selon l'invention.

ETAT DE LA TECHNIQUE

- [0003] Les compositions lubrifiantes, dites encore « les lubrifiants », sont communément mises en œuvre dans les différents organes des véhicules à moteur à des fins principales de réduction des forces de frottement entre les différentes pièces métalliques en mouvement dans ces organes, en particulier le moteur, la transmission et le circuit hydraulique. Elles sont en outre efficaces pour prévenir une usure prématurée voire un endommagement de ces pièces, et en particulier de leur surface. Pour ce faire, une composition lubrifiante est classiquement composée d'une huile de base à laquelle sont généralement associés plusieurs additifs dédiés à stimuler les performances lubrifiantes de l'huile de base, comme par exemple des additifs modificateurs de frottement, mais aussi à procurer des performances supplémentaires.
- [0004] Les lubrifiants moteur, que ce soit pour des moteurs thermiques ou électriques, doivent présenter une bonne résistance à l'oxydation. Cela car l'oxydation des huiles provoque une dégradation de ses propriétés, ce qui peut engendrer un mauvais fonctionnement des moteurs.
- [0005] Afin d'éviter ces problèmes, des additifs anti-oxydants sont utilisés dans les lubrifiants.
- [0006] Actuellement les antioxydants les plus répandus sont les antioxydants phénoliques, par exemple de type BHT, et les antioxydants aminés, de type diphénylamine. Ces composés sont unimoléculaires et ne présentent généralement qu'une unique fonction. En outre, ils peuvent présenter parfois une certaine toxicité.
- [0007] L'invention vise à fournir de nouveaux additifs pour lubrifiant permettant d'améliorer les performances, en particulier en termes de résistance à l'oxydation.
- [0008] L'invention vise ainsi à fournir un nouveau procédé de préparation de copolymères simple à mettre en œuvre et en l'absence de composés soufrés, halogénés ou métalliques.

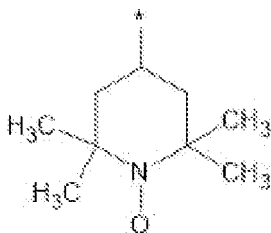
Résumé de l'invention

- [0009] L'invention concerne un procédé de préparation de copolymères, ledit procédé comprenant :
- [0010] a. polymérisation par transfert de groupe d'une composition CA de monomères comprenant un ou plusieurs monomères A_i , afin d'obtenir un premier bloc polymère polyA,
- [0011] b. polymérisation par transfert de groupe d'une composition CB de monomères comprenant un ou plusieurs monomères B_i en présence du premier bloc polymère polyA et en présence d'un solvant S, afin d'obtenir les copolymères,
- [0012] ledit procédé comprenant éventuellement en outre une étape d'ajout d'un ou plusieurs agents réticulant C_i (i) pendant l'étape b) ou (ii) à l'issue de l'étape b),
- [0013] procédé dans lequel :
- [0014] - les monomères A_i et les monomères B_i sont choisis parmi les monomères (méth)acrylates, les monomères styréniques, et leurs mélanges,
- [0015] - le cas échéant le ou les agents réticulants C_i sont choisis parmi les monomères di(méth)acrylates, les monomères divinyl benzène, et leurs mélanges.
- [0016] Selon un mode de réalisation de l'invention, les copolymères sont des polymères micellaires et/ou l'étape b) comprend :
- [0017] - une étape d'ajout du ou des monomère(s) B_i au premier bloc polymère polyA, ledit ajout étant de préférence mis en œuvre de façon continue, et
- [0018] - une étape d'autoassemblage des polymères pour former des polymères micellaires.
- [0019] Selon un mode de réalisation de l'invention, la composition CA est constituée de monomère(s) A_i et la composition CB est constituée de monomère(s) B_i et éventuellement de monomère(s) C_i .
- [0020] Selon un mode de réalisation de l'invention, le procédé est mis en œuvre en l'absence de composés soufrés, halogénés et métalliques.
- [0021] Selon un mode de réalisation de l'invention, les étapes a) et b) sont mises en œuvre successivement, sans séparation intermédiaire.
- [0022] Selon un mode de réalisation de l'invention,
- [0023] - au moins un monomère A_i est choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle, où le groupement alkyle est linéaire ou ramifié et comporte de 1 à 28 atomes de carbone, de préférence de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence tous les monomères de la composition CA sont choisis parmi les (méth)acrylates d'alkyle, où le groupement alkyle comporte de 1 à 24 atomes de carbone, de préférence de 1 à 20 atomes de carbone,
- [0024] - au moins un monomère B_i est choisi parmi les (méth)acrylates comportant un groupement choisi parmi les groupements aromatiques et les groupements aliphatiques comportant au moins un hétéroatome de préférence choisi parmi les atomes d'oxygène

ou d'azote, ledit groupement aliphatique étant de préférence un groupement comportant au moins un cycle, ledit groupement aromatique pouvant comprendre un ou plusieurs cycles aromatiques, ledit groupement comportant de préférence de 1 à 24 atomes de carbone et éventuellement de 1 à 4 atomes d'oxygène et/ou de 1 à 40 atomes d'azote.

[0025] Selon un mode de réalisation de l'invention, au moins un monomères Bi ou le cas échéant au moins un monomère Ci comporte au moins une fonction nitroxyde, de préférence au moins un monomères Bi ou le cas échéant au moins un monomère Ci comporte au moins un radical TEMPO de formule (4) :

[0026] [Chem.4]



[0027] où * désigne la liaison avec le reste du monomère Bi ou le cas échéant avec le reste du monomère Ci.

[0028] Selon un mode de réalisation de l'invention, l'étape a) comprend la polymérisation d'un unique monomère A1 afin d'obtenir un premier bloc polymère polyA1 et l'étape b) comprend la polymérisation de deux monomères B1 et B2, B1 étant différents de B2.

[0029] Selon un mode de réalisation de l'invention, le solvant S est un solvant organique, de préférence choisi parmi les huiles de base, les solvants hydrocarbonés non aromatiques, et leurs mélanges, de préférence parmi les huiles de base, l'heptane, l'hexane, le pentane, le cyclohexane, les isoparaffines, et leurs mélanges.

[0030] Selon un mode de réalisation de l'invention,

[0031] - le(s) monomère(s) Ai est(sont) choisi(s) choisis parmi le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, et leurs mélanges,

[0032] - le(s) monomère(s) Bi est(sont) choisi(s) parmi le méthacrylate de butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate de benzyle, 4-methacryloyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl, l'acrylate de 2-tert-butyl-6-(3-tert-butyl-2-hydroxy-5-methylbenzyl)-4-methylphenyl, et leurs mélanges, et

[0033] - le cas échéant le(s) monomère(s) Ci est(sont) choisi(s) parmi le diméthacrylate d'éthylène glycol, N,N-Bis-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)-4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl, et leurs mélanges.

- [0034] Selon un mode de réalisation de l'invention, les copolymères sont des polymères micellaires et présentent une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :
- [0035] - les polymères micellaires ont une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 1500 à 50000 g/mol, de préférence de 2000 à 30000 g/mol, de préférence encore de 3000 à 25000 g/mol, et/ou
- [0036] - les polymères micellaires ont un diamètre moyen allant de 20 à 900 nm, de préférence de 50 à 700 nm, et/ou
- [0037] - les polymères micellaires ont une polydispersité allant de 0,05 à 1,0, de préférence de 0,09 à 0,8, et/ou
- [0038] - les copolymères formant les polymères micellaires ont une distribution des masses molaires allant de 1,0 à 3,0, de préférence de 1,1 à 2,5, de préférence de 1,2 à 2,3.
- [0039] L'invention concerne également des copolymères susceptibles d'être obtenus par le procédé selon l'invention, lesdits copolymères étant de préférence des polymères micellaires.
- [0040] L'invention concerne également l'utilisation des copolymères selon l'invention ou obtenus selon le procédé de l'invention, comme additifs dans une composition lubrifiante.
- [0041] Selon un mode de réalisation de l'invention, les copolymères sont utilisés comme additifs antioxydants dans une composition lubrifiante.
- [0042] L'invention concerne également une composition lubrifiante comprenant :
- [0043] - au moins une huile de base et
- [0044] - au moins un copolymère selon l'invention ou obtenu selon le procédé de l'invention.
- [0045] Dans le cadre de la présente invention, sauf mention contraire, le terme « polymère » désigne à la fois les homopolymères et les copolymères. Les polymères micellaires définis dans l'invention sont des copolymères.
- [0046] L'invention propose un procédé de préparation de polymères mettant en œuvre des techniques de polymérisation par transfert de groupe, ce qui permet de s'affranchir de l'utilisation de soufre, de métaux ou d'halogène. Les polymères ainsi obtenus sont typiquement exempts de soufre, de métaux ou d'halogène.
- [0047] L'invention propose avantageusement un procédé de préparation de polymères obtenus sous forme de micelles, dits polymères micellaires.
- [0048] L'invention propose un procédé de préparation de polymères, en particulier de polymères micellaires, simple à mettre en œuvre, robuste et rapide, pouvant être mis en œuvre dans des conditions « douces », notamment à température ambiante.
- [0049] Le procédé de préparation de l'invention peut être mis en œuvre dans un solvant organique qui peut être le solvant organique de stockage et de mise en œuvre des polymères, notamment pour leur utilisation comme additifs dans une composition lu-

brifiante. En d'autres termes, l'invention permet également de s'affranchir d'étapes de lavage pour éliminer le solvant de polymérisation.

[0050] Les polymères, en particulier les polymères micellaires, obtenus dans l'invention présentent d'excellentes propriétés antioxydantes.

[0051] Les polymères, en particulier les polymères micellaires, obtenus dans l'invention peuvent également être utilisés comme additifs modificateur de frottement.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

[0052] [Fig.1] montre des résultats d'absorbance UV-Vis.

[0053] [Fig.2] montre des résultats d'absorbance UV-Vis.

[0054] [Fig.3] montre des résultats d'absorbance UV-Vis.

[0055] [Fig.4] montre un spectre RPE.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

[0056] L'invention concerne un procédé de préparation de copolymères, ledit procédé comprenant :

[0057] a. polymérisation par transfert de groupe d'une composition CA de monomères comprenant ou plusieurs monomères A_i , afin d'obtenir un premier bloc polymère polyA,

[0058] b. polymérisation par transfert de groupe d'une composition CB de monomères comprenant un ou plusieurs monomères B_i en présence du premier bloc polymère polyA et en présence d'un solvant S, afin d'obtenir les copolymères,

[0059] ledit procédé comprenant éventuellement en outre une étape d'ajout d'un ou plusieurs agents réticulant C_i (i) pendant l'étape b) ou (ii) à l'issue de l'étape b),

[0060] procédé dans lequel :

[0061] les monomères A_i et les monomères B_i sont choisis parmi les monomères (méth)acrylates, les monomères styréniques, et leurs mélanges,

[0062] le cas échéant le ou les agents réticulants C_i sont choisis parmi les monomères di(méth)acrylates, les monomères divinyl benzènes, et leurs mélanges.

[0063] A titre préliminaire on notera que, dans la description et les revendications suivantes, l'expression « compris entre » doit s'entendre comme incluant les bornes citées.

[0064] Dans le cadre de la présente invention, l'expression « le cas échéant » introduit une caractéristique qui est applicable dans le cas où le procédé comprend une étape d'ajout d'un ou plusieurs agents réticulant C_i .

[0065] Dans le cadre de la présente invention, l'expression « (méth)acrylate » n'inclut pas les composés ayant une fonction acide (méth)acrylique.

[0066] L'invention met en œuvre des étapes de polymérisation par transfert de groupe (GTP) typiquement dans un solvant, dit solvant de polymérisation. Une polymérisation par transfert de groupe est une polymérisation de type ionique de monomères pouvant

être mises en œuvre à température ambiante et ne nécessitant pas de conditions aussi strictes que la polymérisation anionique. La GTP est basée sur la répétition de la réaction de Mukaiyama-Michael de formation de liaison carbone-carbone.

- [0067] Typiquement, la GTP est amorcée et se propage par l'addition conjuguée d'un acétal de cétène silylé servant d'amorceur aux monomères entrant, suivie du transfert du groupe trialkylsilyle (par exemple triméthylsilyl) en bout de chaîne.
- [0068] La GTP se distingue d'une polymérisation radicalaire de type RAFT notamment parce que la GTP ne met pas en œuvre de composés soufrés. Ainsi, les polymères micellaires obtenus dans l'invention seront typiquement exempts de soufre, ainsi, les polymères micellaires obtenus dans l'invention se distinguent des polymères obtenus par RAFT.
- [0069] Dans le cadre de la présente invention, le « bloc polyAi » correspond au polymère obtenu par polymérisation par GTP du monomère Ai avec le degré de polymérisation impliqué lors de l'étape a).
- [0070] Dans le cadre de la présente invention, le « bloc polyBi » correspond au polymère obtenu par polymérisation par GTP du monomère Bi avec le degré de polymérisation impliqué lors de l'étape b).
- [0071] Dans le cadre de la présente invention, le « bloc polyA » correspond au polymère obtenu par polymérisation par GTP des monomères Ai lors de l'étape a).
- [0072] Dans le cadre de la présente invention, le « bloc polyB » correspond au polymère obtenu par polymérisation par GTP des monomères Bi lors de l'étape b). Dans le cadre de la présente invention, le « bloc polyC » correspond au polymère obtenu par polymérisation par GTP du ou des monomères Ci.
- [0073] Dans le cadre de la présente invention, le « bloc polyCi » correspond au polymère obtenu par polymérisation par GTP du monomère Ci avec le degré de polymérisation impliqué lors de la réticulation dudit monomère Ci.
- [0074] De préférence, les étapes a) et b) sont des étapes successives en « one-pot », sans séparation intermédiaire du milieu réactionnel.
- [0075] De préférence, le procédé est mis en œuvre dans un solvant, dit solvant de polymérisation. De préférence, le solvant est choisi parmi les solvants organiques. A titre d'exemples non limitatifs de solvant de polymérisation, on peut citer les huiles de base, les solvants hydrocarbonés non aromatiques, et leurs mélanges. Par exemple, le solvant peut être choisi parmi les huiles de base, l'heptane, l'hexane, le pentane, le cyclohexane, le xylène, ou les isoparaffines.
- [0076] Lorsque les polymères micellaires sont destinés à être mis en œuvre comme additifs dans une composition lubrifiante, il est avantageux de mettre en œuvre un solvant de polymérisation de type huile de base.

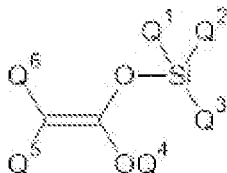
Etape a)

[0077] L'étape a) comprend typiquement une étape d'amorçage à l'aide d'un amorceur, de préférence un amorceur de type alkoxysilane, en présence d'un catalyseur, avant une étape d'ajout du ou des monomères Ai

[0078] De préférence, l'amorceur est choisi parmi les acétals de cétène silylés.

[0079] L'acétal de cétène silylé pouvant être mis en œuvre peut répondre à la formule (1) :

[0080] [Chem.1]



[0081] dans laquelle :

[0082] Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵ et Q⁶ sont indépendamment les uns des autres choisis parmi les alkyles comportant de 1 à 8 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone.

[0083] L'étape a) est typiquement mise en œuvre en présence d'un catalyseur.

[0084] Le catalyseur peut être choisi parmi les catalyseurs nucléophiles, les bases de Lewis, les acides de Lewis.

[0085] Parmi les catalyseurs nucléophiles, on peut citer les anions suivants : le difluorotriméthylsilicate(IV), le bifluorure d'hydrogène, le fluorure, l'azide, le cyanide, le 4-cyanobenzoate, le 2-nitrobenzoate, le cyanoacétate, le 2,4,6-trichlorophénolate, le 4-méthylbenzenesulfinate, l'acrylate, le biacétate, le bibenzoate, et les cations suivants : le tris(diméthylamino)sulfonium, le tripipéridin-1-ylsulfonium, le tétrabutylammonium, le tétraéthylammonium.

[0086] Parmi les bases de Lewis, on peut citer le 1,3-diisopropyl-imidazol-2-ylidene, le 1,3-di-t-butyl-imidazol-2-ylidene et le 1,3-diisopropyl-4,5-diméthyl-imidazol-2-ylidene.

[0087] Parmi les acides de Lewis, on peut citer le dibromo-zinc, le diéthyl chloro aluminium, le diiodo mercure, le tris(trifluorométhylsulfonyloxy)ytterbium, le tris(trifluorométhylsulfonyloxy)ytterbium triflate, le le tris(trifluorométhylsulfonyloxy)scandium ou encore le tetrakis(pentafluorophényl)borate trityl.

[0088] Typiquement, l'amorceur est introduit dans un solvant puis le ou les monomères Ai sont ajoutés dans le solvant comprenant l'amorceur.

[0089] De préférence, l'amorceur et le catalyseur sont mélangés dans un solvant et le ou les monomères Ai sont ajoutés dans le solvant comprenant l'amorceur et le catalyseur.

[0090] Le ou les monomères Ai sont ajoutés de préférence en continu ou semi-continu lors de l'étape a).

[0091] L'étape a) met en œuvre une composition CA de monomère(s) comprenant un ou

plusieurs monomères A_i . De préférence, la composition CA est constituée de monomère(s) A_i .

[0092] L'étape a) peut mettre en œuvre un ou plusieurs monomères A_1 , A_2 , A_3 , etc (notés A_i). De préférence dans le cadre de l'invention, un unique monomère A_1 est utilisé.

[0093] Le bloc polymère obtenu par polymérisation des monomères A_i sera alors noté polyA.

[0094] A l'issue de l'étape a), un premier bloc polymère polyA est obtenu dans un milieu réactionnel comprenant éventuellement le solvant de polymérisation et le catalyseur. Le solvant de polymérisation éventuellement mis en œuvre lors de l'étape a) pourra alors servir de solvant de polymérisation (solvant S) mis en œuvre lors de l'étape b).

[0095] Le polymère polyA comprendra typiquement l'amorceur.

Etape b)

[0096] L'étape b) met en œuvre une composition CB de monomère(s) comprenant un ou plusieurs monomères B_i . De préférence, la composition CB est constituée de monomère(s) B_i et éventuellement de monomères C_i .

[0097] L'étape b) comprend la mise en contact d'un ou plusieurs monomères B_i avec le premier bloc polymère polyA en présence d'un solvant S.

[0098] De préférence, le ou les monomères B_i sont ajoutés au milieu réactionnel comportant le premier bloc polymère polyA obtenu à l'issue de l'étape a) sans séparation intermédiaire.

[0099] La quantité de solvant peut éventuellement être ajustée, notamment par un ajout de solvant lors de l'étape b), typiquement le même solvant que celui mis en œuvre à l'étape a).

[0100] De préférence, le catalyseur de l'étape b) est identique au catalyseur de l'étape a), notamment puisque de préférence aucune séparation n'est mise en œuvre entre les deux étapes a) et b).

[0101] Alternativement, il est possible de prévoir un autre catalyseur lors de l'étape b).

[0102] Le catalyseur de l'étape b) peut être choisi parmi les catalyseurs nucléophiles, les bases de Lewis, les acides de Lewis.

[0103] Parmi les catalyseurs nucléophiles, on peut citer les anions suivants : le difluorotriméthylsilicate(IV), le bifluorure d'hydrogène, le fluorure, l'azide, le cyanide, le 4-cyanobenzoate, le 2-nitrobenzoate, le cyanoacétate, le 2,4,6-trichlorophénolate, le 4-méthylbenzenesulfinate, l'acrylate, le biacétate, le bibenzoate, et les cations suivants : le tris(diméthylamino)sulfonium, le tripiperidin-1-ylsulfonium, le tétrabutylammonium, le tetraethylammonium.

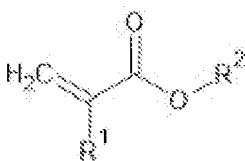
[0104] Parmi les bases de Lewis, on peut citer le 1,3-diisopropyl-imidazol-2-ylidene, le 1,3-di-t-butyl-imidazol-2-ylidene et le 1,3-diisopropyl-4,5-dimethyl-imidazol-2-ylidene.

- [0105] Parmi les acides de Lewis, on peut citer le dibromo-zinc, le diéthyl chloro aluminium, le diiodo mercure, le tris(trifluorométhylsulfonyloxy)ytterbium, le tris(trifluorométhylsulfonyloxy)ytterbium triflate, le le tris(trifluorométhylsulfonyloxy)scandium ou encore le tétrakis(pentafluorophényl)borate trityl.
- [0106] L'étape b) peut mettre en œuvre un ou plusieurs monomères B1, B2, B3, etc (notés Bi). Le bloc polymère obtenu par polymérisation des monomères Bi sera alors noté polyB.
- [0107] Le ou les monomères Bi sont ajoutés de préférence en continu ou semi-continu lors de l'étape b).
- [0108] L'étape b) comprend ainsi typiquement une étape d'ajout des monomères Bi et une étape d'autoassemblage.
- [0109] Avantageusement, le procédé de l'invention permet de former des polymères micellaires et typiquement, l'étape b) comprend :
- [0110] - une étape d'ajout du ou des monomère(s) Bi au premier bloc polymère polyA, ledit ajout étant de préférence mis en œuvre de façon continue, et
- [0111] - une étape d'autoassemblage des polymères pour former des polymères micellaires.

Monomères Ai et Monomères Bi

- [0112] De préférence, les copolymères sont des polymères micellaires. Avantageusement, selon ce mode de réalisation, au moins un bloc polyAi est un bloc soluble dans le solvant S et au moins un bloc polyBi est un bloc non soluble dans le solvant S.
- [0113] Avantageusement, le ou les monomères Ai est/sont choisi(s) de telle sorte qu'au moins un bloc polyAi soit soluble dans le solvant S, alors que le ou les monomères Bi est/sont choisi(s) de telle sorte qu'au moins un bloc polyBi soit non soluble dans le solvant S.
- [0114] La différence de solubilité entre les blocs polyAi et polyBi permet lors de l'étape b) de polymérisation par GTP de favoriser la formation de micelles, notamment par auto-assemblage. On parlera alors d'autoassemblage induite par la polymérisation par transfert de groupe (GTPISA en anglais pour « Group Transfer Polymerization Induced Self-Assembly »).
- [0115] Les monomères Ai et Bi sont choisis parmi les monomères (méth)acrylates, les monomères styréniques, et leurs mélanges, de préférence parmi les monomères (méth)acrylates.
- [0116] Avantageusement, les monomères Ai et Bi comprennent une unique fonction (méth)acrylate.
- [0117] Selon un mode de réalisation, les monomères Ai et Bi sont différents et répondent à la formule (2)

[0118] [Chem.2]



[0119] dans laquelle :

[0120] R¹ représente soit un atome d'hydrogène soit un groupement méthyle,

[0121] R² est un groupement hydrocarboné comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

[0122] Dans le cadre de la présente invention, le groupement hydrocarboné comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes peut être cyclique ou acyclique, linéaire ou ramifié, aliphatique ou aromatique.

[0123] Les hétéroatomes sont avantageusement choisis parmi des atomes d'oxygène et des atomes d'azote.

[0124] Les groupements acides ou hydroxyles sont susceptibles de détruire l'amorceur et le catalyseur mis en œuvre lors de la polymérisation par GTP. Ainsi, avantageusement si les monomères Ai et/ou Bi comportent une fonction hydroxyle, ladite fonction hydroxyle sera protégée avec un groupement protecteur des alcools avant leur mise en œuvre lors de la polymérisation par GTP.

[0125] Selon un mode de réalisation de la formule (2) :

[0126] - R² comporte de 1 à 40 atomes de carbone, et éventuellement de 1 à 4 atomes d'oxygène et éventuellement de 1 à 4 atomes d'azote.

[0127] Selon un mode de réalisation, au moins un monomère Ai, de préférence tous les monomères Ai, est(sont) choisi(s) parmi les monomères répondant à la formule (2) dans laquelle :

[0128] - R¹ représente soit un atome d'hydrogène soit un groupement méthyle,

[0129] - R² représente un groupement aliphatique cyclique ou acyclique, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 40 atomes de carbone, de préférence R² est un groupement alkyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 24 atomes de carbone, de préférence de 1 à 20 atomes de carbone.

[0130] Selon un mode de réalisation, le(s) monomère(s) Ai est(sont) choisi(s) parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, et leurs mélanges.

[0131] De préférence, la composition CA est constituée de monomères Ai tels que définis dans la présente invention.

[0132] Le degré de polymérisation moyen en nombre, ou degré de polymérisation, du bloc polyA va de préférence de 5 à 30, de préférence de 7 à 20.

[0133] La masse molaire du premier bloc polyA peut être suivie par chromatographie

d'exclusion stérique.

[0134] Selon un mode de réalisation, les monomères Bi est(sont) choisi(s) parmi les monomères répondant à la formule (2) dans laquelle :

[0135] - R¹ représente soit un atome d'hydrogène soit un groupement méthyle,

[0136] - R² représente un groupement choisi parmi un groupement aliphatique linéaire, ou ramifié, un groupement aromatique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle ou hydroxyle, un groupement (hétéro)cyclique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle ou hydroxyle, les groupements alkyle comportant de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, R² comportant de 1 à 40 atomes de carbone et éventuellement de 1 à 4 atomes d'oxygène et éventuellement de 1 à 4 atomes d'azote.

[0137] Comme indiqué précédemment, si les monomères Bi comportent une fonction hydroxyle, ladite fonction hydroxyle sera avantageusement protégée avec un groupement protecteur des alcools avant leur mise en œuvre lors de la polymérisation par GTP.

[0138] Selon un mode de réalisation, au moins un monomère Bi est(sont) choisi(s) parmi les monomères répondant à la formule (2) dans laquelle :

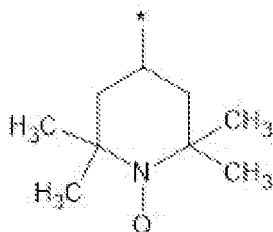
[0139] - R¹ représente soit un atome d'hydrogène soit un groupement méthyle,

[0140] - R² représente un groupement choisi parmi les groupements aromatiques et les groupements aliphatiques comportant au moins un hétéroatome de préférence choisi parmi les atomes d'oxygène ou d'azote, ledit groupement aliphatique étant de préférence un groupement comportant au moins un cycle, ledit groupement aromatique pouvant comprendre un ou plusieurs cycles aromatiques, ledit groupement R² comportant de préférence de 1 à 24 atomes de carbone et éventuellement de 1 à 4 atomes d'oxygène et/ou de 1 à 40 atomes d'azote.

[0141] De préférence, au moins un monomère Bi comporte une fonction nitroxyde. Selon un mode de réalisation, au moins un monomère Bi comporte un groupement TEMPO.

[0142] Le radical TEMPO est un groupement monovalent de formule (4) où le signe * représente la liaison au reste du monomère :

[0143] [Chem.4]

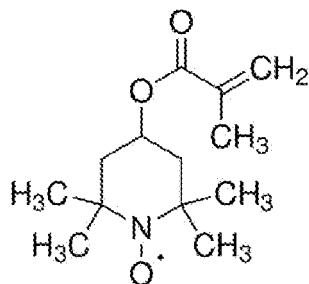


[0144] Selon un mode de réalisation, le(s) monomère(s) Bi est(sont) choisi(s) parmi le méthacrylate de butyle (BMA), le méthacrylate de méthyle (MMA), le méthacrylate de

benzyle (BzMA), 4-methacryloyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl (aussi nommé méthacrylate de TEMPO ou TMA), l'acrylate de 2-tert-butyl-6-(3-tert-butyl-2-hydroxy-5-methylbenzyl)-4-methylphenyle (BHT-MA), et leurs mélanges.

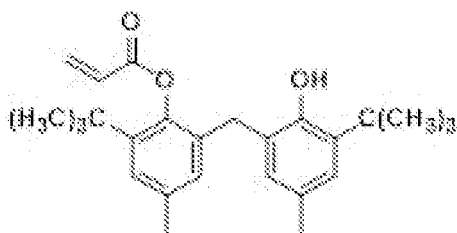
[0145] TMA répond à la formule (6) :

[0146] [Chem.6]



[0147] BHT-MA répond à la formule (7) :

[0148] [Chem.7]



[0149] Si ce monomère BHT-MA est mis en œuvre, alors la fonction hydroxyle sera de préférence protégée lors de sa mise en œuvre pour la polymérisation par GTP. A l'issue du procédé, la fonction hydroxyle pourra être avantageusement déprotégée. En effet, la fonction hydroxyle permettra d'améliorer l'effet antioxydant des polymères micellaires de l'invention.

[0150] Le degré de polymérisation moyen en nombre, ou degré de polymérisation, du bloc polyB va de préférence de 3 à 150, de préférence de 4 à 60.

[0151] La masse molaire du bloc polyB peut être suivie par chromatographie d'exclusion stérique.

[0152] A l'issue de l'étape b), un deuxième bloc polymère polyB est obtenu, ledit deuxième bloc polyB étant lié au premier bloc polyA.

[0153] Dans le cadre de l'invention, le bloc polyA sera typiquement différent du bloc polyB. Ainsi avantageusement, le procédé met en œuvre au moins un monomère Ai différent d'au moins un monomère Bi.

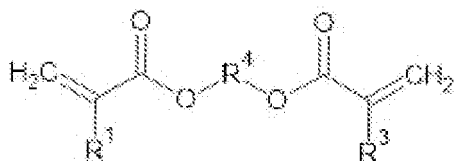
[0154] En l'absence d'ajouts de monomères Ci lors de l'étape b), à l'issue de l'étape b), un copolymère de type polyA-polyB est obtenu, en particulier un polymère micellaire de type polyA-polyB.

Etape de réticulation

- [0155] Le procédé de l'invention peut éventuellement comprendre une étape de réticulation mise en œuvre à l'aide d'un ou plusieurs agents réticulants Ci. Au cours de cette étape, un ou plusieurs agents réticulants Ci sont ajoutés. Les agents réticulants Ci sont aussi dénommés monomères Ci.
- [0156] Cette étape de réticulation peut être mise en œuvre pendant l'étape b), c'est-à-dire de manière concomitante à la polymérisation par GTP des monomères Bi. Dans ce cas, les monomères Ci sont ajoutés avant la fin de la polymérisation du bloc polyB, par exemple en même temps que les monomères Bi. Selon ce mode de réalisation, la composition CB comprenant les monomères Bi pourra comprendre en outre les monomères Ci.
- [0157] Selon ce mode de réalisation, à l'issue de l'étape b), un bloc polyBC est obtenu et les polymères micellaires obtenus à la fin du procédé de l'invention sont de type polyA-polyBC.
- [0158] Le bloc polyC désigne le bloc obtenu par réticulation du ou des monomères Ci.
- [0159] Selon un autre mode de réalisation, cette étape de réticulation est mise en œuvre après la fin de la polymérisation du bloc polyB. Dans ce cas, les monomères Ci sont ajoutés aux copolymères, en particulier aux polymères micellaires, polyA-polyB. Selon ce mode de réalisation, l'étape de réticulation permet l'obtention d'un bloc polyC et les copolymères, en particulier aux polymères micellaires, obtenus à la fin du procédé de l'invention sont de type polyA-polyB-polyC.
- [0160] De préférence, l'étape de réticulation comprend une étape de polymérisation par transfert de groupe (GTP) des monomères Ci.
- [0161] De préférence, même lorsque le ou les monomères Ci sont ajoutés après l'étape b), la réticulation est mise en œuvre dans le même solvant S et en présence du même catalyseur que l'étape de polymérisation par GTP de l'étape b).
- [0162] Lorsque le ou les monomères Ci sont ajoutés pendant l'étape b), de manière concomitante avec le ou les monomères Bi, les inventeurs ont observé que la réticulation permettait de favoriser la formation de micelles.
- [0163] Ainsi, pour favoriser la formation de micelles, il est possible de choisir au moins un monomère Ai tel que le bloc polyAi soit soluble dans le solvant S et de choisir une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :
- [0164] - choisir au moins un monomère Bi tel que le bloc polyBi soit soluble dans le solvant S, et/ou
- [0165] - ajouter un ou plusieurs monomères réticulants Ci pendant l'étape b).
- [0166] Selon un mode de réalisation, pour favoriser la formation de micelles, il est possible de choisir chaque monomère Ai de la composition CA tel que le bloc polyAi soit soluble dans le solvant S et de choisir une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- [0167] - choisir au moins un monomère Bi tel que le bloc polyBi soit soluble dans le solvant S, et/ou
- [0168] - ajouter un ou plusieurs monomères réticulants Ci pendant l'étape b).
- [0169] Afin de favoriser encore davantage la formation de micelles, les monomères Ci seront de préférence non solubles. Autrement dit, de préférence, le bloc polyCi sera non soluble dans le solvant S, alors que le bloc polyAi sera soluble dans le solvant S.
- [0170] Selon ce mode de réalisation mettant en œuvre des monomères réticulants Ci, des micelles réticulées sont alors obtenues.
- [0171] Les monomères Ci comprennent typiquement au moins deux fonctions polymérisables, par exemple au moins deux fonctions (méth)acrylate ou au moins deux fonctions vinyl benzène.
- [0172] Les monomères Ci peuvent être choisis parmi les monomères di(méth)acrylates, les monomères divinyl benzène, et leurs mélanges, de préférence parmi les monomères di(méth)acrylates.
- [0173] Selon un mode de réalisation, les monomères Ci est(sont) choisi(s) parmi les monomères répondant à la formule (3) :

[0174] [Chem.3]



- [0175] dans laquelle :
- [0176] R¹ et R³ représentent indépendamment l'un de l'autre soit un atome d'hydrogène soit un groupement méthyle,
- [0177] R⁴ est un groupement hydrocarboné comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.
- [0178] Les groupements acides ou hydroxyles sont susceptibles de détruire l'amorceur et le catalyseur mis en œuvre lors de la polymérisation par GTP. Ainsi, avantageusement si les monomères Ci comportent une fonction hydroxyle, ladite fonction hydroxyle sera protégée avec un groupement protecteur des alcools avant leur mise en œuvre lors de la polymérisation par GTP.
- [0179] Selon un mode de réalisation de la formule (3) :
- [0180] - R⁴ comporte de 1 à 20 atomes de carbone, et éventuellement de 1 à 6 atomes d'oxygène et éventuellement de 1 à 4 atomes d'azote.
- [0181] Selon un mode de réalisation de la formule (3) :
- [0182] - R⁴ représente un groupement choisi parmi un groupement aliphatique linéaire, ou ramifié, un groupement aromatique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle ou hydroxyle, un groupement (hétéro)cyclique éventuellement

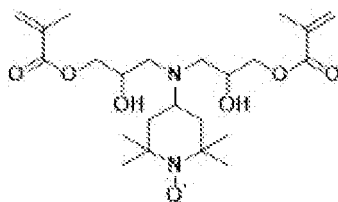
substitué par un ou plusieurs groupements alkyle ou hydroxyle, les groupements alkyle comportant de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, R^4 comportant de 1 à 40 atomes de carbone et éventuellement de 1 à 4 atomes d'oxygène et éventuellement de 1 à 4 atomes d'azote.

[0183] Comme indiqué précédemment, si les monomères Ci comportent une fonction hydroxyle, ladite fonction hydroxyle sera avantageusement protégée avec un groupement protecteur des alcools avant leur mise en œuvre lors de la polymérisation par GTP.

[0184] A titre d'exemple de monomères Ci, on peut citer le diméthacrylate d'éthylène glycol, N,N-Bis-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)-4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (GMA-ATMPO), et leurs mélanges. Le diméthacrylate d'éthylène glycol sera préféré.

[0185] GMA-ATMPO répond à la formule (5) :

[0186] [Chem.5]



[0187] GMA-ATMPO peut être synthétisé selon la procédure décrite dans l'exemple 2 du document US 8,026,295.

[0188] Avantageusement, si ce monomère GMA-ATMPO est mis en œuvre, les fonctions hydroxyle seront protégées lors de sa mise en œuvre dans le procédé de l'invention.

[0189] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, les monomères Ai et les monomères Bi sont choisis parmi les monomères (méth)acrylates, étant entendu qu'au moins un monomère Bi comporte en outre un radical TEMPO de formule (4).

[0190] Selon un mode de réalisation de l'invention :

[0191] - au moins un monomère Ai est choisi parmi le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, et leurs mélanges, et

[0192] - au moins un monomère Bi est choisi parmi le méthacrylate de butyle (BMA), le méthacrylate de méthyle (MMA), le méthacrylate de benzyle (BzMA), 4-methacryloyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpiperidine 1-oxyl (aussi nommé méthacrylate de TEMPO ou TMA), l'acrylate de 2-tert-butyl-6-(3-tert-butyl-2-hydroxy-5-méthylbenzyl)-4-méthylphényle (BHT-MA), et leurs mélanges.

[0193] Selon un mode de réalisation de l'invention :

[0194] - le(s) monomère(s) Ai est(sont) choisi(s) parmi le méthacrylate de lauryle, le mé-

- thacrylate de stéaryle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, et leurs mélanges, et
- [0195] - le(s) monomère(s) Bi est(sont) choisi(s) parmi le méthacrylate de butyle (BMA), le méthacrylate de méthyle (MMA), le méthacrylate de benzyle (BzMA), 4-méthacryloyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine 1-oxyl (aussi nommé méthacrylate de TEMPO ou TMA), l'acrylate de 2-tert-butyl-6-(3-tert-butyl-2-hydroxy-5-méthylbenzyl)-4-méthylphényle (BHT-MA), et leurs mélanges.
- [0196] Selon un mode de réalisation de l'invention mettant en œuvre un ou plusieurs agents réticulants Ci :
- [0197] - le(s) monomère(s) Ai est(sont) choisi(s) choisis parmi le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, et leurs mélanges,
- [0198] - le(s) monomère(s) Bi est(sont) choisi(s) parmi le méthacrylate de butyle (BMA), le méthacrylate de méthyle (MMA), le méthacrylate de benzyle (BzMA), 4-méthacryloyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine 1-oxyl (aussi nommé méthacrylate de TEMPO ou TMA), l'acrylate de 2-tert-butyl-6-(3-tert-butyl-2-hydroxy-5-méthylbenzyl)-4-méthylphényle (BHT-MA), et leurs mélanges, et
- [0199] - le(s) monomère(s) Ci est(sont) choisi(s) parmi le diméthacrylate d'éthylène glycol, N,N-Bis-(2-hydroxy-3-méthacryloyloxypropoxy)-4-amino-2,2,6,6-tétraméthylpiperidine 1-oxyl (GMA-ATMPO), et leurs mélanges.
- [0200] Les copolymères, en particulier les polymères micellaires, obtenus par le procédé présentent de préférence une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 1500 à 50000 g/mol, de préférence de 2000 à 30000 g/mol, de préférence encore de 3000 à 25000 g/mol.
- [0201] La masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) peut être déterminée par chromatographie d'exclusion stérique, en utilisant des étalons de polystyrène.
- [0202] Les copolymères obtenus par le procédé présentent de préférence une distribution des masses molaires allant de 1,0 à 3,0, de préférence de 1,0 à 2,7, de préférence de 1,1 à 2,5. La distribution des masses molaires peut être mesurée par chromatographie d'exclusion stérique. Elle est déterminée par rapport aux copolymères qui forment le polymère micellaire.
- [0203] Les copolymères obtenus par le procédé de l'invention sont avantageusement sous forme de micelles. La taille des polymères micellaires obtenus par le procédé va de préférence de 20 à 900 nm, de préférence de 50 à 700 nm.
- [0204] La taille des polymères micellaires, aussi nommée diamètre moyen des polymères micellaires, peut être déterminée par une méthode de diffusion dynamique de la lumière (en anglais « Dynamic light scattering »).
- [0205] Les polymères micellaires obtenus par le procédé présentent de préférence une poly-

dispersité allant de 0,05 à 1,0, de préférence de 0,09 à 0,8. La polydispersité correspond à la distribution des tailles des micelles. La polydispersité peut être mesurée par méthode de diffusion dynamique de la lumière (en anglais « Dynamic light scattering »).

Copolymères

- [0206] Le procédé selon l'invention permet d'obtenir des copolymères, en particulier des polymères micellaires.
- [0207] Ainsi les polymères micellaires peuvent être sous forme de sphères, de fibres ou de vésicules. De préférence sous forme de sphères.
- [0208] La présente invention concerne également les copolymères, en particulier les polymères micellaires en tant que tels et les copolymères obtenus par le procédé de l'invention.
- [0209] Les polymères micellaires de l'invention sont typiquement sous forme de particules, en particulier de nanoparticules.
- [0210] Les copolymères, en particulier les polymères micellaires, peuvent être choisis parmi les polymères de structure polyA-polyB, ou polyA-polyBC ou polyA-polyB-polyC.
- [0211] Avantagusement, les caractéristiques décrites dans le cadre du procédé de l'invention s'appliquent aux copolymères, en particulier aux polymères micellaires, selon l'invention. En particulier, les monomères A_i , B_i et le cas échéant C_i mis en œuvre pour obtenir les copolymères, en particulier les polymères micellaires, selon l'invention sont tels que décrits dans le cadre du procédé de l'invention.
- [0212] Selon un mode de réalisation, les copolymères, en particulier des polymères micellaires selon l'invention présentent une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 1500 à 50000 g/mol, de préférence de 2000 à 30000 g/mol, de préférence encore de 3000 à 25000 g/mol.
- [0213] Les copolymères, en particulier les polymères micellaires, selon l'invention présentent de préférence une distribution des masses molaires allant de 1,0 à 3,0, de préférence de 1,0 à 2,7, de préférence de 1,1 à 2,5. La distribution des masses molaires peut être mesurée par chromatographie d'exclusion stérique. Elle est déterminée par rapport aux copolymères qui forment le polymère micellaire.
- [0214] La taille des polymères micellaires selon l'invention va de préférence de 20 à 900 nm, de préférence de 50 à 700 nm.
- [0215] Les polymères micellaires selon l'invention présentent de préférence une polydispersité allant de 0,05 à 1,0, de préférence de 0,09 à 0,8. La polydispersité correspond à la distribution des tailles des micelles.

Utilisations

- [0216] Les copolymères, en particulier les polymères micellaires, selon l'invention et les co-

polymères, en particulier les polymères micellaires, obtenus selon le procédé de l'invention peuvent être utilisés comme additifs dans une composition lubrifiante, en particulier comme additifs antioxydants dans une composition lubrifiante.

[0217] L'invention concerne également l'utilisation des copolymères, en particulier des polymères micellaires, selon l'invention et des copolymères, en particulier des polymères micellaires, obtenus selon le procédé de l'invention dans une composition lubrifiante, en particulier comme additifs antioxydants dans une composition lubrifiante.

[0218] L'effet antioxydant permet généralement de retarder la dégradation de la composition en service. Cette dégradation peut notamment se traduire par la formation de dépôts, par la présence de boues ou par une augmentation de la viscosité de la composition.

[0219] Avantageusement, lorsque les copolymères, en particulier les polymères micellaires, selon l'invention et les copolymères, en particulier les polymères micellaires, obtenus selon le procédé de l'invention sont mis en œuvre comme additifs antioxydants dans une composition lubrifiante, lesdits polymères présentent au moins un motif comportant une fonction nitroxyde, par exemple un motif comportant un groupement TEMPO (radical de formule (4)).

Compositions lubrifiantes

[0220] La présente invention concerne également une composition lubrifiante comprenant :

[0221] - au moins une huile de base, et

[0222] - au moins un copolymère, en particulier au moins un polymère micellaire, selon l'invention ou au moins un copolymère, en particulier au moins un polymère micellaire, obtenu selon le procédé de l'invention.

[0223] De préférence, la composition lubrifiante comprend :

[0224] - au moins 70% en poids d'une ou plusieurs huiles de base, et

[0225] - de 0,01 à 10% en poids de copolymères, en particulier de polymères micellaires, selon l'invention ou de copolymères, en particulier de polymères micellaires, obtenus selon le procédé de l'invention.

[0226] Les copolymères mis en œuvre dans le cadre de la composition lubrifiante selon l'invention présentent avantageusement une ou plusieurs des caractéristiques décrites ci-dessus dans la présente invention.

Huile(s) de base

[0227] La composition lubrifiante selon l'invention comprend une ou plusieurs huiles de base, de préférence en une teneur d'au moins 70% en poids, de préférence allant de 70 à 99% en poids, de préférence encore de 80 à 98% en poids, préférentiellement de 85 à 95% en poids, par rapport au poids total de la composition lubrifiante.

[0228] Ces huiles de base peuvent être choisies parmi les huiles de base convention-

nellement utilisées dans le domaine des huiles lubrifiantes, telles que les huiles minérales, synthétiques ou naturelles, animales ou végétales ou leurs mélanges.

[0229] Il peut s'agir d'un mélange de plusieurs huiles de base, par exemple un mélange de deux, trois, ou quatre huiles de base.

[0230] Les huiles de base des compositions lubrifiantes considérées selon l'invention peuvent être en particulier des huiles d'origines minérales ou synthétiques appartenant aux groupes I à V selon les classes définies dans la classification API (ou leurs équivalents selon la classification ATIEL) et présentées dans le tableau 1 ci-dessous ou leurs mélanges.

[0231] [Tableaux 1]

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

[0232] Les huiles de base minérales incluent tous types d'huiles de base obtenues par distillation atmosphérique et sous vide du pétrole brut, suivies d'opérations de raffinage telles qu'extraction au solvant, désalphaltage, déparaffinage au solvant, hydro-traitement, hydrocraquage, hydroisomérisation et hydrofinition.

[0233] Des mélanges d'huiles synthétiques et minérales, pouvant être biosourcées, peuvent également être employés.

[0234] Il n'existe généralement aucune limitation quant à l'emploi d'huiles de base différentes pour réaliser les compositions mises en œuvre selon l'invention, si ce n'est qu'elles doivent avoir des propriétés, notamment en termes de viscosité, d'indice de viscosité, ou de résistance à l'oxydation, adaptées à une utilisation pour des systèmes de propulsion d'un véhicule électrique ou hybride.

[0235] Les huiles de bases des compositions mises en œuvre selon l'invention peuvent également être choisies parmi les huiles synthétiques, telles certains esters d'acides carboxyliques et d'alcools, les polyalphaoléfines (PAO), et les polyalkylène glycol (PAG) obtenus par polymérisation ou copolymérisation d'oxydes d'alkylène

comprenant de 2 à 8 atomes de carbone, en particulier de 2 à 4 atomes de carbone.

[0236] Les PAO utilisées comme huiles de base sont par exemple obtenues à partir de monomères comprenant de 4 à 32 atomes de carbone, par exemple à partir d'octène ou de décène. La masse moléculaire moyenne en poids de la PAO peut varier assez largement. De manière préférée, la masse moléculaire moyenne en poids de la PAO est inférieure à 600 Da. La masse moléculaire moyenne en poids de la PAO peut également aller de 100 à 600 Da, de 150 à 600 Da, ou encore de 200 à 600 Da.

[0237] Avantageusement, l'huile ou les huiles de base de la composition lubrifiante selon l'invention peuvent être choisies parmi les huiles de base du groupe II ou III.

[0238] Selon un mode de réalisation alternatif, l'huile ou les huiles de base de la composition mise en œuvre selon l'invention sont choisies parmi les polyalphaoléfinés (PAO), les polyalkylène glycol (PAG) et les esters d'acides carboxyliques et d'alcools.

Additifs différents des polymères micellaires

[0239] Une composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre en outre un ou plusieurs additifs fonctionnels connus de l'homme du métier dans le domaine de la lubrification. Dans le cadre de la présente invention, le terme « additifs fonctionnels » se réfère à des composés différents des copolymères définis dans l'invention.

[0240] Les additifs fonctionnels, pouvant être incorporés à une composition lubrifiante selon l'invention, peuvent être choisis parmi les anti-oxydants (différents des polymères micellaires), les additifs abaisseurs de point d'écoulement, les agents anti-mousse, les agents anticorrosion, les additifs anti-usure et/ou extrême-pression, les modificateurs de frottement, les détergents, les agents dispersants et leurs mélanges, en particulier parmi les additifs abaisseurs de point d'écoulement, les agents anti-mousse et les agents anticorrosion.

[0241] Il est entendu que la nature et la quantité d'additifs fonctionnels mis en œuvre sont choisies de manière à ne pas affecter les propriétés de la composition lubrifiante conférées par les polymères micellaires selon l'invention.

[0242] Ces additifs fonctionnels peuvent être introduits isolément et/ou sous la forme d'un mélange à l'image de ceux déjà disponibles à la vente pour les formulations de lubrifiants commerciaux pour moteurs de véhicules, de niveau de performance tels que définis par l'ACEA (Association des Constructeurs Européens d'Automobiles) et/ou l'API (American Petroleum Institute), bien connus de l'homme du métier.

[0243] Le ou lesdits additifs fonctionnels peuvent être présents dans la composition lubrifiante selon l'invention en une teneur inférieure ou égale à 20 % massique, en particulier allant de 0,01 à 20% en masse, de préférence de 0,1 à 15% en masse, de préférence encore de 0,5 à 10% en masse, par rapport à la masse totale de ladite composition.

[0244] Une composition lubrifiante mise en œuvre selon l'invention peut ainsi comprendre

au moins un additif antioxydant, différents des polymères micellaires.

- [0245] Parmi les additifs antioxydants couramment employés, on peut citer les additifs antioxydants de type phénolique, les additifs antioxydants de type aminé, les additifs antioxydants phosphosoufrés. Certains de ces additifs antioxydants, par exemple les additifs antioxydants phosphosoufrés, peuvent être générateurs de cendres. Les additifs antioxydants phénoliques peuvent être exempt de cendres ou bien être sous forme de sels métalliques neutres ou basiques. Les additifs antioxydants peuvent notamment être choisis parmi les phénols stériquement encombrés, les esters de phénol stériquement encombrés et les phénols stériquement encombrés comprenant un pont thioéther, les diphenylamines, les diphenylamines substituées par au moins un groupement alkyle en C₁-C₁₂, les N,N'-dialkyle-aryle-diamines et leurs mélanges.
- [0246] De préférence selon l'invention, les phénols stériquement encombrés sont choisis parmi les composés comprenant un groupement phénol dont au moins un carbone vicinal du carbone portant la fonction alcool est substitué par au moins un groupement alkyle en C₁-C₁₀, de préférence un groupement alkyle en C₁-C₆, de préférence un groupement alkyle en C₄, de préférence par le groupement tert-butyle.
- [0247] Les composés aminés sont une autre classe d'additifs antioxydants pouvant être utilisés, éventuellement en combinaison avec les additifs antioxydants phénoliques. Des exemples de composés aminés sont les amines aromatiques, par exemple les amines aromatiques de formule NR⁴R⁵R⁶ dans laquelle R⁴ représente un groupement aliphatique ou un groupement aromatique, éventuellement substitué, R⁵ représente un groupement aromatique, éventuellement substitué, R⁶ représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, un groupement aryle ou un groupement de formule R⁷S(O)_zR⁸ dans laquelle R⁷ représente un groupement alkylène ou un groupement alkenylène, R⁸ représente un groupement alkyle, un groupement alcényle ou un groupement aryle et z représente 0, 1 ou 2.
- [0248] Des alkyl phénols sulfurisés ou leurs sels de métaux alcalins et alcalino-terreux peuvent également être utilisés comme additifs antioxydants.
- [0249] Une autre classe d'additifs antioxydants est celle des composés cuivrés, par exemples les thio- ou dithio-phosphates de cuivre, les sels de cuivre et d'acides carboxyliques, les dithiocarbamates, les sulphonates, les phénates, les acétylacétonates de cuivre. Les sels de cuivre I et II, les sels d'acide ou d'anhydride succiniques peuvent également être utilisés.
- [0250] De manière avantageuse, une composition lubrifiante comprend au moins un additif antioxydant exempt de cendres.
- [0251] Le ou lesdits additifs antioxydants différents des polymères micellaires de l'invention peuvent être mis en œuvre, dans une composition lubrifiante selon l'invention, à raison de 0,1 à 2 % massique, par rapport à la masse totale de la composition.

- [0252] Une composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre au moins un additif anti-usure et/ou extrême-pressure.
- [0253] Les additifs anti-usure et les additifs extrême pressure protègent les surfaces en frottement par formation d'un film protecteur adsorbé sur ces surfaces.
- [0254] Il existe une grande variété d'additifs anti-usure. De manière préférée, les additifs anti-usure sont choisis parmi des additifs phosphosoufrés comme les alkylthiophosphates métalliques, en particulier les alkylthiophosphates de zinc, et plus spécifiquement les dialkyldithiophosphates de zinc ou ZnDTP. Les composés préférés sont de formule $Zn((SP(S)(OT^2)(OT^3))_2$, dans laquelle T^2 et T^3 , identiques ou différents, représentent indépendamment un groupement alkyle, préférentiellement un groupement alkyle comportant de 1 à 18 atomes de carbone.
- [0255] Les phosphates d'amines sont également des additifs anti-usure qui peuvent être employés dans une composition selon l'invention. Toutefois, le phosphore apporté par ces additifs peut agir comme poison des systèmes catalytiques des automobiles car ces additifs sont générateurs de cendres. On peut minimiser ces effets en substituant partiellement les phosphates d'amines par des additifs n'apportant pas de phosphore, tels que, par exemple, les polysulfures, notamment les oléfines soufrées.
- [0256] Une composition lubrifiante peut comprendre de 0,01 à 6 % massique, préférentiellement de 0,05 à 4 % massique, plus préférentiellement de 0,1 à 2 % massique d'additifs anti-usure et d'additifs extrême-pressure, massique par rapport à la masse totale de composition.
- [0257] Une composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre en outre un agent antimousse.
- [0258] L'agent antimousse peut être choisi parmi les silicones.
- [0259] Une composition lubrifiante peut comprendre de 0,01 à 2 % massique ou de 0,01 à 5 % massique, préférentiellement de 0,1 à 1,5 % massique ou de 0,1 à 2 % massique d'agent antimousse, par rapport à la masse totale de la composition.
- [0260] Une composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre au moins un additif modificateur de frottement.
- [0261] L'additif modificateur de frottement peut être choisi parmi un composé apportant des éléments métalliques et un composé exempt de cendres. Parmi les composés apportant des éléments métalliques, on peut citer les complexes de métaux de transition tels que Mo, Sb, Sn, Fe, Cu, Zn dont les ligands peuvent être des composés hydrocarbonés comprenant des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre ou de phosphore. Les additifs modificateurs de frottement exempt de cendres sont généralement d'origine organique et peuvent être choisis parmi les monoesters d'acides gras et de polyols, les amines alcoylées, les amines grasses alcoylées, les époxydes gras, les époxydes gras de borate ; les amines grasses ou les esters de glycérol d'acide gras. Selon l'invention, les

composés gras comprennent au moins un groupement hydrocarboné comprenant de 10 à 24 atomes de carbone.

- [0262] Une composition lubrifiante peut comprendre de 0,01 à 2 % massique ou de 0,01 à 5 % massique, préférentiellement de 0,1 à 1,5 % massique ou de 0,1 à 2 % massique d'additif modificateur de frottement, par rapport à la masse totale de la composition.
- [0263] Une composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre au moins un additif permettant d'améliorer l'indice de viscosité de la composition lubrifiante (en anglais « viscosity index improver »).
- [0264] Par « additif permettant d'améliorer l'indice de viscosité », on entend au sens de l'invention un composé chimique permettant de garantir une bonne tenue à froid et une viscosité minimale à haute température de la composition lubrifiante.
- [0265] Comme exemples de polymère améliorant l'indice de viscosité, on peut citer les esters polymères ; les homopolymères ou les copolymères, hydrogénés ou non- hydrogénés, du styrène, du butadiène et de l'isoprène ; les homopolymères ou les copolymères d'oléfine, telle que l'éthylène ou le propylène ; les polyacrylates et polyméthacrylates (PMA).
- [0266] La composition lubrifiante selon l'invention comprend typiquement de 0,1% à 15% en masse d'additif(s) améliorant l'indice de viscosité, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante.
- [0267] Une composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre au moins un additif détergent.
- [0268] Les additifs détergents permettent généralement de réduire la formation de dépôts à la surface des pièces métalliques par dissolution des produits secondaires d'oxydation et de combustion.
- [0269] Les additifs détergents utilisables dans une composition lubrifiante sont généralement connus de l'homme de métier. Les additifs détergents peuvent être des composés anioniques comprenant un groupement hydrocarboné lipophile et une tête hydrophile. Le cation associé peut être un cation métallique d'un métal alcalin ou alcalino-terreux.
- [0270] Les additifs détergents sont préférentiellement choisis parmi les sels de métaux alcalins ou de métaux alcalino-terreux d'acides carboxyliques, les sulfonates, les salicylates, les naphtésates, ainsi que les sels de phénates. Les métaux alcalins et alcalino-terreux sont préférentiellement le calcium, le magnésium, le sodium ou le baryum.
- [0271] Ces sels métalliques comprennent généralement le métal en quantité stœchiométrique ou bien en excès, donc en quantité supérieure à la quantité stœchiométrique. Il s'agit alors d'additifs détergents surbasés ; le métal en excès apportant le caractère surbasé à l'additif détergent est alors généralement sous la forme d'un sel métallique insoluble dans l'huile, par exemple un carbonate, un hydroxyde, un oxalate, un acétate, un

glutamate, préférentiellement un carbonate.

- [0272] Une composition lubrifiante mise en œuvre selon l'invention peut par exemple comprendre de 2 à 4 % massique d'additif détergent, par rapport à la masse totale de la composition.
- [0273] Une composition lubrifiante mise en œuvre selon l'invention peut également comprendre au moins un additif abaisseur de point d'écoulement.
- [0274] En ralentissant la formation de cristaux de paraffine, les additifs abaisseurs de point d'écoulement améliorent généralement le comportement à froid de la composition. Comme exemple d'additifs abaisseurs de point d'écoulement, on peut citer les polyméthacrylates d'alkyle, les polyacrylates, les polyarylamides, les polyalkylphénols, les polyalkylnaphtalènes, les polystyrènes alkylés.
- [0275] Une composition lubrifiante mise en œuvre selon l'invention peut par exemple comprendre de 0,05 à 2 % massique d'additif abaisseur de point d'écoulement, par rapport à la masse totale de la composition.
- [0276] Également, une composition lubrifiante mise en œuvre selon l'invention peut comprendre au moins un agent dispersant.
- [0277] L'agent dispersant peut être choisi parmi les bases de Mannich, les succinimides et leurs dérivés. Une composition lubrifiante mise en œuvre selon l'invention peut par exemple comprendre de 0,2 à 10 % massique d'agent dispersant, par rapport à la masse totale de la composition.
- [0278] Selon un mode de réalisation, la composition lubrifiante selon l'invention comprend :
- [0279] - de 70 à 99,9% en poids d'huile(s) de base,
- [0280] - de 0,01 à 10% en poids de copolymère(s), en particulier de polymère(s) micellaire(s),
- [0281] - éventuellement de 0,09 à 20% en poids d'additifs fonctionnels (différents des huiles de base et différents des polymères micellaires),
- [0282] par rapport au poids total de la composition lubrifiante.
- [0283] Selon un mode de réalisation, la composition lubrifiante selon l'invention comprend :
- [0284] - de 80 à 99% en poids d'huile(s) de base,
- [0285] - de 0,05 à 5% en poids de copolymère(s), en particulier de polymère(s) micellaire(s),
- [0286] - de 0,5 à 10% en poids d'additifs fonctionnels (différents des huiles de base et différents des copolymères), de préférence choisis parmi les anti-oxydants, les additifs abaisseurs de point d'écoulement, les agents anti-mousse, les agents anticorrosion, les additifs anti-usure et/ou extrême-pression, les modificateurs de frottement, les détergents, les agents dispersants et leurs mélanges,
- [0287] par rapport au poids total de la composition lubrifiante.
- [0288] La présente invention concerne également un procédé de lubrification d'au moins une pièce mécanique, ledit procédé comprenant une étape de mise en contact de la

composition lubrifiante selon l'invention avec ladite pièce mécanique.

[0289] L'invention concerne également un procédé de préparation d'une composition lubrifiante comprenant :

[0290] - une étape de préparation de copolymère(s) selon l'invention ou obtenu(s) selon l'invention, en particulier de polymères micellaire(s) selon l'invention ou obtenu(s) selon l'invention,

[0291] - une étape d'introduction du copolymère, en particulier du polymère micellaire, dans au moins une huile de base.

[0292] Les copolymères présentent avantageusement une ou plusieurs des caractéristiques décrites ci-dessus dans la présente invention et les huiles de base sont avantageusement telles que définies ci-dessus dans la présente invention.

EXEMPLES

[0293] Dans la suite de la présente description, des exemples sont donnés à titre illustratif de la présente invention et ne visent en aucun cas à en limiter la portée.

[0294] Les matériaux suivants ont été utilisés :

[0295] MTS = 1-Methoxy-1-(trimethylsiloxy)-2-methylpropène

[0296] TBABB = Bibenzoate de tétrabutylammonium

[0297] LMA = méthacrylate de lauryle

[0298] MMA = méthacrylate de méthyle

[0299] BzMA = méthacrylate de benzyle

[0300] TMA = méthacrylate de TEMPO

[0301] EGDMA = diméthacrylate d'éthylène glycol

[0302] THF = tétrahydrofurane

[0303] huile de base 1 = huile de base minérale du Groupe III

[0304] Les analyses ont été mises en œuvre de la façon suivantes :

[0305] Les spectres de RMN ^1H ont été enregistrés dans le CDCl_3 à 400 MHz à température ambiante et le CDCl_3 a été utilisé comme référence interne ($\delta = 7,26$ ppm).

[0306] Les masses molaires des polymères ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) en utilisant le tétrahydrofurane (THF) comme éluant. Les polymères ont été séparés sur trois colonnes de gel (300 x 7,8 mm) (limites d'exclusion de 1000 Da à 400 000 Da). La température des colonnes a été maintenue à 40°C.

[0307] Le diamètre moyen (z , en nm) et l'indice de polydispersité (PDI) des polymères micellaires ont été déterminés par diffusion dynamique de la lumière (DLS) avec un Zetasizer Nano ZS de Malvern Instruments (Malvern, UK) fonctionnant avec une source laser He-Ne (longueur d'onde 633 nm, angle de diffusion 90°). Les fonctions de corrélation ont été analysées par la méthode du cumulant. Les dispersions ont été analysées à 0,5 w/w% dans du *n*-heptane à 25°C. Systématiquement, trois mesures de

15 passages ont été effectuées pour assurer la fiabilité des données.

[0308] Exemple 1 : procédé de préparation de polymères micellaires PM1

[0309] Le procédé est mis en œuvre à température ambiante.

[0310] Etape a) : polymérisation par GTP pour obtenir le bloc polyA

[0311] Des Schlenks de 10 ml pré-séchés ont d'abord été introduits dans une boîte à gants remplie d'Argon.

[0312] MTS (1 équivalent, $1 \cdot 10^{-4}$ mol, 0,02 ml), TBABB (0,1 équivalent, $1 \cdot 10^{-5}$ mol, 0,2 M dans THF, 0,05 ml) et *n*-heptane (0,7 ml), ont été ajoutés dans un ballon Schlenk sec de 10 ml.

[0313] Après 5 minutes d'agitation, le LMA (15 équivalents, $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol, 0,44 ml) a été ajouté goutte à goutte en utilisant un pousse-seringue à un débit de 0,007 ml/min. Les polymérisations ont été réalisées en boîte à gants et suivies par spectroscopie RMN ^1H et SEC. Un premier bloc polymère PLMA (polyméthacrylate de lauryle) est obtenu avec un degré de polymérisation de 15.

[0314] Etape b) : polymérisation par GTP pour obtenir polyA- polyB

[0315] Le *n*-heptane (1,25 ml) a été ajouté après la conversion complète du premier bloc PLMA (90 min). Le BzMA (25 équivalents, $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol, 0,42 ml) a ensuite été ajouté goutte à goutte sur le PLMA, à l'aide d'un pousse-seringue à un débit de 0,007 ml/min. Un échantillon a été prélevé après 90 minutes de réaction et analysé pour vérifier l'achèvement de la réaction. Le Schlenk a finalement été sorti de la boîte à gants et exposé à l'air libre afin de stopper la polymérisation pour une analyse ultérieure.

[0316] Le bloc polyB ainsi obtenu comporte 25 unités BzMA.

[0317] Le polymère micellaire PM1 présente une structure dénommée PLMA-PBzMA. Il s'agit d'une structure de type polyA-polyB.

[0318] Exemple 2 : procédé de préparation de polymères micellaires PM2

[0319] Le procédé est mis en œuvre à température ambiante.

[0320] Etape a) : polymérisation par GTP pour obtenir le bloc polyA

[0321] Des Schlenks de 10 ml pré-séchés ont d'abord été introduits dans une boîte à gants remplie d'Argon.

[0322] MTS (1 équivalent, $1 \cdot 10^{-4}$ mol, 0,02 ml), TBABB (0,1 équivalent, $1 \cdot 10^{-5}$ mol, 0,2 M dans THF, 0,05 ml) et *n*-heptane (0,55 ml), ont été ajoutés dans un ballon Schlenk sec de 10 ml.

[0323] Après 5 minutes d'agitation, le LMA (9 équivalents, $0,9 \cdot 10^{-3}$ mol, 0,26 ml) a été ajouté goutte à goutte en utilisant un pousse-seringue à un débit de 0,007 ml/min. Les polymérisations ont été réalisées en boîte à gants et suivies par spectroscopie RMN ^1H et SEC. Un premier bloc polymère PLMA (polyméthacrylate de lauryle) est obtenu avec un degré de polymérisation de 9.

[0324] Etape b) : polymérisation par GTP pour obtenir polyA-polyB

- [0325] Le *n*-heptane (2,75 ml) a été ajouté après la conversion complète du premier bloc PLMA (90 min). Une solution contenant du MMA (40 équivalents, $4 \cdot 10^{-3}$ mol, 0,42 ml), du TMA (7 équivalents, $0,7 \cdot 10^{-3}$ mol, 0,168 g) dans du toluène (0,25 ml) a ensuite été ajoutée goutte à goutte sur le PLMA, en utilisant un pousse-seringue à un débit de 0,007 ml/min. Un échantillon a été prélevé après 48 heures de réaction et analysé pour vérifier l'achèvement de la réaction. Le Schlenk a finalement été sorti de la boîte à gants et exposé à l'air libre afin de stopper la polymérisation pour une analyse ultérieure.
- [0326] Le bloc polyB ainsi obtenu comporte 40 unités MMA et 7 unités TMA.
- [0327] Le polymère micellaire PM2 présente une structure dénommée PLMA-PMMA-PTMA. Il s'agit d'une structure de type polyA-polyB.
- [0328] Un polymère PM2' a également été synthétisé selon le même protocole que PM2 mais en remplaçant l'heptane par une huile de base du Groupe III.
- [0329] Le polymère micellaire PM2' présente également une structure dénommée PLMA-PMMA-PTMA, avec le même degré de polymérisation pour chacun des monomères.
- [0330] Exemple 3 : procédé de préparation de polymères micellaires PM3
- [0331] Le procédé est mis en œuvre à température ambiante.
- [0332] Etape a) : polymérisation par GTP pour obtenir le bloc polyA
- [0333] Des Schlenks de 10 ml pré-séchés ont d'abord été introduits dans une boîte à gants remplie d'Argon.
- [0334] MTS (1 équivalent, $1 \cdot 10^{-4}$ mol, 0,02 ml), TBABB (0.1 équivalent, $1 \cdot 10^{-5}$ mol, 0,2 M dans THF, 0,05 ml) et *n*-heptane (0,55 ml), ont été ajoutés dans un ballon Schlenk sec de 10 ml.
- [0335] Après 5 minutes d'agitation, le LMA (9 équivalents, $0,9 \cdot 10^{-3}$ mol, 0,26 ml) a été ajouté goutte à goutte en utilisant un pousse-seringue à un débit de 0,007 ml/min. Les polymérisations ont été réalisées en boîte à gants et suivies par spectroscopie RMN ^1H et SEC. Un premier bloc polymère PLMA (polyméthacrylate de lauryle) est obtenu avec un degré de polymérisation de 9.
- [0336] Etape b) : polymérisation par GTP pour obtenir le bloc polyB
- [0337] Le *n*-heptane (2,75 ml) a été ajouté après la conversion complète du premier bloc PLMA (90 min). Une solution contenant du MMA (40 équivalents, $4 \cdot 10^{-3}$ mol, 0,42 ml), du TMA (7 équivalents, $0,7 \cdot 10^{-3}$ mol, 0,168 g) dans du toluène (0,25 ml) a ensuite été ajoutée goutte à goutte sur le PLMA, en utilisant un pousse-seringue à un débit de 0,007 ml/min. Un échantillon a été prélevé après 48 heures de réaction et analysé pour vérifier l'achèvement de la réaction. Le bloc polyB ainsi obtenu comporte 40 unités MMA et 7 unités TMA.
- [0338] A l'issue de l'étape b), un polymère micellaire de structure dénommée PLMA-PMMA-PTMA est obtenu.

- [0339] Etape c) : réticulation par GTP pour obtenir le bloc polyC
- [0340] Après conversion complète du polymère de structure PLMA-PMMA-TMA, une solution de EGDMA (2 équivalents, $0,2 \cdot 10^{-3}$ mol dans 0,25 ml de *n*-heptane) est ajoutée goutte-à-goutte en utilisant un pousse-seringue à un débit de 0,007 ml/min. Un échantillon a été prélevé après 1,5 heures de réaction et analysé pour vérifier l'achèvement de la réaction.
- [0341] Le Schlenk a finalement été sorti de la boîte à gants et exposé à l'air libre afin de stopper la polymérisation pour une analyse ultérieure.
- [0342] Le bloc polyC ainsi obtenu comporte 5 unités EGDMA.
- [0343] Le polymère micellaire PM3 présente une structure dénommée PLMA-PMMA-PTMA-PEGDMA. Le polymère PM3 est un polymère réticulé.
- [0344] Exemple 4 : procédé de préparation de polymères micellaires PM4
- [0345] Le procédé est mis en œuvre à température ambiante.
- [0346] Etape a) : polymérisation par GTP pour obtenir le bloc polyA
- [0347] Des Schlenks de 10 ml pré-séchés ont d'abord été introduits dans une boîte à gants remplie d'Argon.
- [0348] MTS (1 équivalent, $1 \cdot 10^{-4}$ mol, 0,02 ml), TBABB (0.1 équivalent, $1 \cdot 10^{-5}$ mol, 0,2 M dans THF, 0,05 ml) et une huile de base 1 (0,55 ml), ont été ajoutés dans un ballon Schlenk sec de 10 ml.
- [0349] Après 5 minutes d'agitation, le LMA (9 équivalents, $0,9 \cdot 10^{-3}$ mol, 0,26 ml) a été ajouté goutte à goutte en utilisant un pousse-seringue à un débit de 0,007 ml/min. Les polymérisations ont été réalisées en boîte à gants et suivies par spectroscopie RMN ^1H et SEC. Un premier bloc polymère PLMA (polyméthacrylate de lauryle) est obtenu avec un degré de polymérisation de 9.
- [0350] Etape b) : polymérisation par GTP pour obtenir polyA-polyB
- [0351] L'huile de base 1 (2,75 ml) a été ajoutée après la conversion complète du premier bloc PLMA (90 min). Une solution contenant du MMA (12 équivalents, $1,2 \cdot 10^{-3}$ mol, 0,11 ml), du TMA (2 équivalents, $0,2 \cdot 10^{-3}$ mol, 0,048 g) dans du toluène (0,25 ml) a ensuite été ajoutée goutte à goutte sur le PLMA, en utilisant un pousse-seringue à un débit de 0,007 ml/min. Un échantillon a été prélevé après 48 heures de réaction et analysé pour vérifier l'achèvement de la réaction. Le Schlenk a finalement été sorti de la boîte à gants et exposé à l'air libre afin de stopper la polymérisation pour une analyse ultérieure.
- [0352] Le bloc polyB ainsi obtenu comporte 12 unités MMA et 2 unités TMA.
- [0353] Le polymère micellaire PM4 présente une structure dénommée PLMA-PMMA-PTMA. Il s'agit d'une structure de type polyA-polyB.

Exemple 5 : Paramètres des polymères micellaires

- [0354] Le tableau 2 ci-dessous rassemble les propriétés de polymères micellaires préparés

dans les exemples 1 à 4.

[0355] [Tableaux2]

	Mn (g/mol)	Distribution des masses molaires	Diamètre moyen (nm)	Indice de polydispersité (PDI)
PM1	11580	1,27	60	0,258
PM2	9179	1,59	80	0,232
PM2'	10200	1,96	521	0,525
PM3	24160	2,46	313	0,251
PM5	5019	1,31	209	0,137

[0356] Exemple 6 : Mesure des propriétés antioxydantes des polymères micellaires.

[0357] Dans cet exemple, le polymère micellaire mis en œuvre est le polymère PM2 de l'exemple 2.

[0358] Les propriétés antioxydantes ont été déterminées en utilisant la phénylhydrazine comme molécule modèle pour surveiller l'activité antioxydante des polymères micellaires.

[0359] Dans cet exemple, des mesures de spectrométrie UV ont été mis en œuvre.

[0360] La solution test ST a été préparée de la façon suivante : 2,5 μ L de phénylhydrazine ont été ajoutée à température ambiante à 2 mL d'une solution de TEMPO dans du *n*-heptane (1,75 mmol/L).

[0361] La solution contrôle SC1 a été préparée de la façon suivante : 2,5 μ L de phénylhydrazine ont été ajoutée à température ambiante à 2 mL d'une solution de *n*-heptane.

[0362] La solution contrôle SC2 est une solution de TEMPO dans du *n*-heptane (1,75 mmol/L).

[0363] La solution de polymères micellaires SPM2 a été préparée de la façon suivante : 2,5 μ L de phénylhydrazine ont été ajoutée à température ambiante à un échantillon de polymères micellaires PM2 (0,5 mL, 0,042 mmol/L dans du *n*-heptane).

[0364] La solution contrôle SC3 a été préparée de la façon suivante : 2,5 μ L de phénylhydrazine ont été ajoutée à température ambiante à 0,5 mL d'une solution de *n*-heptane.

[0365] La solution contrôle SC4 est une solution de PM2 dans de l'heptane (0,5 mL, 0,042 mmol/L).

[0366] La solution de polymères micellaires SPM2' a été préparée de la façon suivante : 2,5 μ L de phénylhydrazine ont été ajoutée à température ambiante à un échantillon de polymères micellaires PM2 (0,5 mL, 0,042 mmol/L dans du THF).

[0367] La solution contrôle SC5 a été préparée de la façon suivante : 2,5 μ L de phényl-

hydrazine ont été ajoutée à température ambiante à 0,5 mL d'une solution de THF.

[0368] La solution contrôle SC6 est une solution de PM2 dans du THF (0,5 mL, 0,042 mmol/L).

[0369] Lors de l'ajout de la phénylhydrazine (PH), une décoloration est observée. La décoloration vient de la formation d'hydroxylamine (oxydation du PH) qui est incolore. Par conséquent, le TEMPO est réduit.

[0370] Cette décoloration est visible pour ST, pour SPM2 et pour SPM2'. Ces essais montrent que les polymères micellaires PM2 ont une activité antioxydante.

[0371] Cinq minutes après le mélange, les mesures de spectrométrie UV-Vis sont effectuées. Les mesures d'absorption par spectroscopie sont mises en œuvre en utilisant un spectrophotomètre Cary 100 UV-visible de Agilent Technologies.

[0372] Les [Fig.1] à [Fig.3] montrent l'absorbance des solutions ST, SPM2 et SPM2'.

[0373] Dans ces Figures, on peut observer une diminution de l'absorbance UV, après ajout de PH, synonyme de la réduction du TEMPO.

[0374] La [Fig.1] montre que le pic à 467 nm caractéristique du TEMPO (visible pour SC2) a disparu pour la solution ST comprenant du TEMPO et de la phénylhydrazine.

[0375] La [Fig.2] montre que le pic à 467 nm caractéristique du TEMPO (visible pour SC4) a disparu pour la solution SPM2 comprenant PM2 et de la phénylhydrazine.

[0376] La [Fig.3] montre également dans le cas d'un solvant type THF que le pic à 467 nm caractéristique du TEMPO (visible pour SC6) a disparu pour la solution SPM2' comprenant PM2 et de la phénylhydrazine.

Exemple 7 : Analyses RPE

[0377] Dans cet exemple, des spectres RPE pour « résonance paramagnétique électronique » (en anglais « Electron paramagnetic resonance » EPR) ont été obtenus.

[0378] Dans cet exemple, les polymères micellaires mis en œuvre sont les polymères PM2 et PM2' de l'exemple 2 et le polymère PM4 de l'exemple 4.

[0379] Pour cet exemple, les solutions suivantes ont été préparées :

[0380] - SRPE1 = 10 µL de PM2 + 88,5 µL de *n*-heptane

[0381] - SRPE2 = 10 µL de PM2 + 93 µL de *n*-heptane

[0382] - SRPE3 = 10 µL de PM2' + 93 µL d'une huile de base du Groupe III

[0383] - SRPE4 = 33,9 µL de PM4 + 66,1 µL d'une huile de base du Groupe III

[0384] Les solutions SRPE1, SRPE2, SRPE3 et SRPE4 comprennent chacune environ 0,5 mM de nitroxyde.

[0385] Des solutions de phénylhydrazine à 20 mM sont préparées soit dans du *n*-heptane soit dans l'huile de base du Groupe III.

[0386] Pour l'obtention des spectres RPE, les échantillons ont été préparés en mélangeant des volumes égaux de solutions micellaires (SRPE1, SRPE2, SRPE3 ou SRPE4) et de phénylhydrazine à 21°C. Après mélange par aspiration avec une pipette, les solutions

ont été transférées dans des capillaires en verre de 50 µl scellés avec de la pâte CRITOSEAL au fond, capillaires ensuite placés dans des tubes RPE en quartz de 5 mm et enregistrés par RPE pendant 25 min.

- [0387] La préparation de l'échantillon prenant environ 60s, l'intensité du signal nitroxyde du point initial est perdue en raison de la forte réactivité des nitroxydes avec la phénylhydrazine. L'intensité du signal du point de départ a été obtenue à partir d'un échantillon préparé séparément où un solvant pur a été utilisé à la place de la solution de phénylhydrazine.
- [0388] Les spectres RPE ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre RPE Bruker EMXnano (Bruker, Wissembourg, France) fonctionnant en bande X (9,63 GHz) avec les paramètres suivants : fréquence de modulation 100 kHz ; amplitude de modulation 4,0 G ; constante de temps 10,24 ms ; temps de conversion 15,00 ms ; champ central 3423,5 G ; largeur de balayage 200 G ; temps de balayage 15,0 s ; puissance micro-onde 10 mW ; nombre de balayages 1 ; Pts / Mod. Amp 20,0 ; résolution 1000 points.
- [0389] L'acquisition et le traitement des données ont été effectués à l'aide du logiciel Bruker Xenon.
- [0390] Les spectres sont présentés dans la [Fig.4]. Les courbes de tendances sont également tracées à partir des points d'acquisition.
- [0391] Comme le montre la [Fig.4], le signal diminue après ajout de la phénylhydrazine. Pour les 4 solutions de polymères micellaires SRPE1, SRPE2, SRPE3 et SRPE4, le signal décroît rapidement, ce qui est synonyme d'un bon effet antioxydant. Plus la perte du signal est rapide, meilleur est l'effet antioxydant.

Revendications

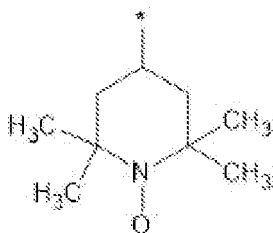
- [Revendication 1] Procédé de préparation de copolymères, ledit procédé comprenant :
- a. polymérisation par transfert de groupe d'une composition CA de monomères comprenant un ou plusieurs monomères A_i , afin d'obtenir un premier bloc polymère polyA,
 - b. polymérisation par transfert de groupe d'une composition CB de monomères comprenant un ou plusieurs monomères B_i en présence du premier bloc polymère polyA et en présence d'un solvant S, afin d'obtenir les copolymères,
- ledit procédé comprenant éventuellement en outre une étape d'ajout d'un ou plusieurs agents réticulant C_i (i) pendant l'étape b) ou (ii) à l'issue de l'étape b),
- procédé dans lequel :
- les monomères A_i et les monomères B_i sont choisis parmi les monomères (méth)acrylates, les monomères styréniques, et leurs mélanges,
 - le cas échéant le ou les agents réticulants C_i sont choisis parmi les monomères di(méth)acrylates, les monomères divinyl benzène, et leurs mélanges.
- [Revendication 2] Procédé de préparation selon la revendication 1, dans lequel les copolymères sont des polymères micellaires et/ou l'étape b) comprend :
- une étape d'ajout du ou des monomère(s) B_i au premier bloc polymère polyA, ledit ajout étant de préférence mis en œuvre de façon continue, et
 - une étape d'autoassemblage des polymères pour former des polymères micellaires.
- [Revendication 3] Procédé de préparation selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la composition CA est constituée de monomère(s) A_i et la composition CB est constituée de monomère(s) B_i et éventuellement de monomère(s) C_i .
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, mis en œuvre en l'absence de composés soufrés, halogénés et métalliques.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel les étapes a) et b) sont mises en œuvre successivement, sans séparation intermédiaire.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel :
- au moins un monomère A_i est choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle, où le groupement alkyle est linéaire ou ramifié et comporte de 1 à 28 atomes de carbone, de préférence de 1 à 20 atomes de carbone, de

préférence tous les monomères de la composition CA sont choisis parmi les (méth)acrylates d'alkyle, où le groupement alkyle comporte de 1 à 24 atomes de carbone, de préférence de 1 à 20 atomes de carbone,
 - au moins un monomère Bi est choisi parmi les (méth)acrylates comportant un groupement choisi parmi les groupements aromatiques et les groupements aliphatiques comportant au moins un hétéroatome de préférence choisi parmi les atomes d'oxygène ou d'azote, ledit groupement aliphatique étant de préférence un groupement comportant au moins un cycle, ledit groupement aromatique pouvant comprendre un ou plusieurs cycles aromatiques, ledit groupement comportant de préférence de 1 à 24 atomes de carbone et éventuellement de 1 à 4 atomes d'oxygène et/ou de 1 à 40 atomes d'azote.

[Revendication 7]

Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel au moins un monomères Bi ou le cas échéant au moins un monomère Ci comporte au moins une fonction nitroxyde, de préférence au moins un monomères Bi ou le cas échéant au moins un monomère Ci comporte au moins un radical TEMPO de formule (4) :

[Chem.4]



où * désigne la liaison avec le reste du monomère Bi ou le cas échéant avec le reste du monomère Ci.

[Revendication 8]

Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel l'étape a) comprend la polymérisation d'un unique monomère A1 afin d'obtenir un premier bloc polymère polyA1 et l'étape b) comprend la polymérisation de deux monomères B1 et B2, B1 étant différents de B2.

[Revendication 9]

Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel le solvant S est un solvant organique, de préférence choisi parmi les huiles de base, les solvants hydrocarbonés non aromatiques, et leurs mélanges, de préférence parmi les huiles de base, l'heptane, l'hexane, le pentane, le cyclohexane, les isoparaffines, et leurs mélanges.

[Revendication 10]

Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel :
 - le(s) monomère(s) Ai est(sont) choisi(s) choisis parmi le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle,

et leurs mélanges,

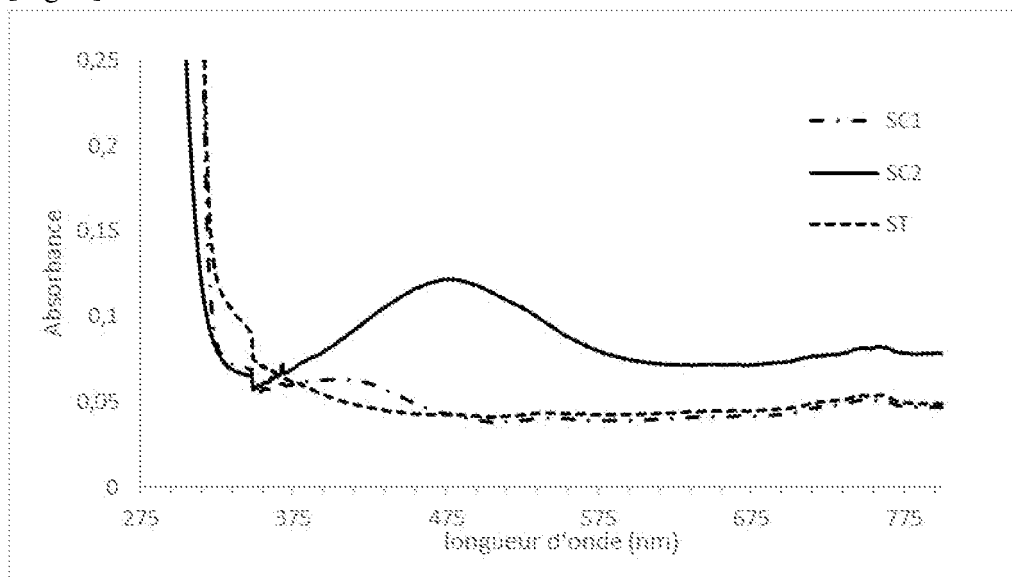
- le(s) monomère(s) Bi est(sont) choisi(s) parmi le méthacrylate de butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate de benzyle, 4-methacryloyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl, l'acrylate de 2-tert-butyl-6-(3-tert-butyl-2-hydroxy-5-methylbenzyl)-4-methylphenyl, et leurs mélanges, et

- le cas échéant le(s) monomère(s) Ci est(sont) choisi(s) parmi le diméthacrylate d'éthylène glycol,

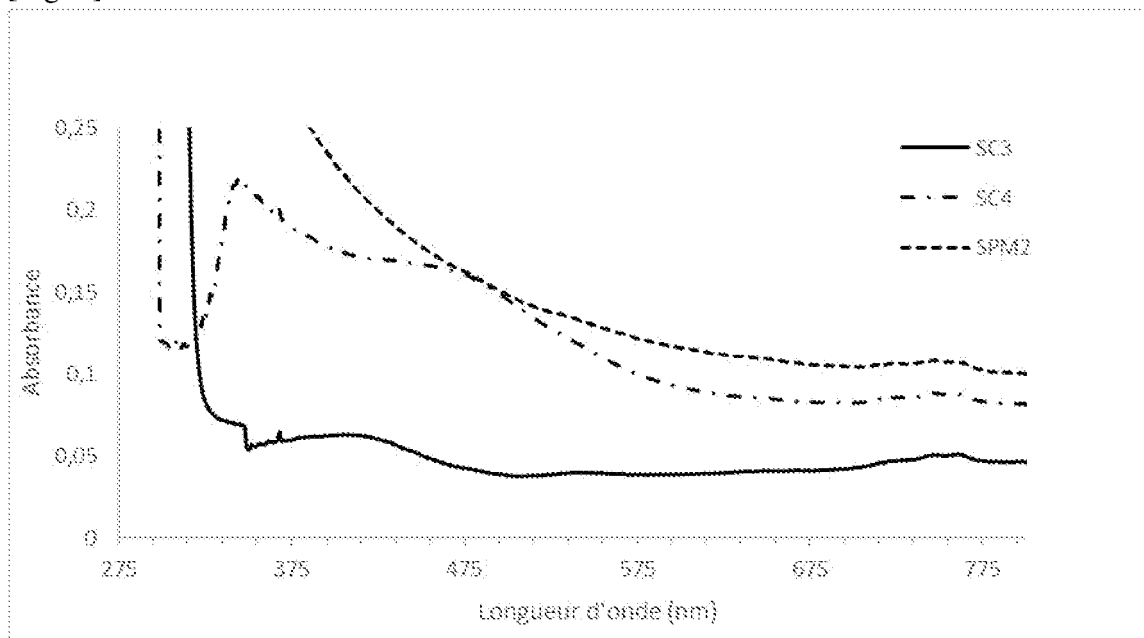
N,N-Bis-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)-4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl, et leurs mélanges.

- [Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel les copolymères sont des polymères micellaires et présentent une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :
- les polymères micellaires ont une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 1500 à 50000 g/mol, de préférence de 2000 à 30000 g/mol, de préférence encore de 3000 à 25000 g/mol, et/ou
 - les polymères micellaires ont un diamètre moyen allant de 20 à 900 nm, de préférence de 50 à 700 nm, et/ou
 - les polymères micellaires ont une polydispersité allant de 0,05 à 1,0, de préférence de 0,09 à 0,8, et/ou
 - les copolymères formant les polymères micellaires ont une distribution des masses molaires allant de 1,0 à 3,0, de préférence de 1,1 à 2,5, de préférence de 1,2 à 2,3.
- [Revendication 12] Copolymères susceptibles d'être obtenus par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, lesdits copolymères étant de préférence des polymères micellaires.
- [Revendication 13] Utilisation des copolymères selon la revendication 12 ou obtenus selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, comme additif dans une composition lubrifiante.
- [Revendication 14] Utilisation selon la revendication 13, comme additif antioxydant dans une composition lubrifiante.
- [Revendication 15] Composition lubrifiante comprenant :
- au moins une huile de base et
 - au moins un copolymère selon la revendication 12 ou obtenu selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

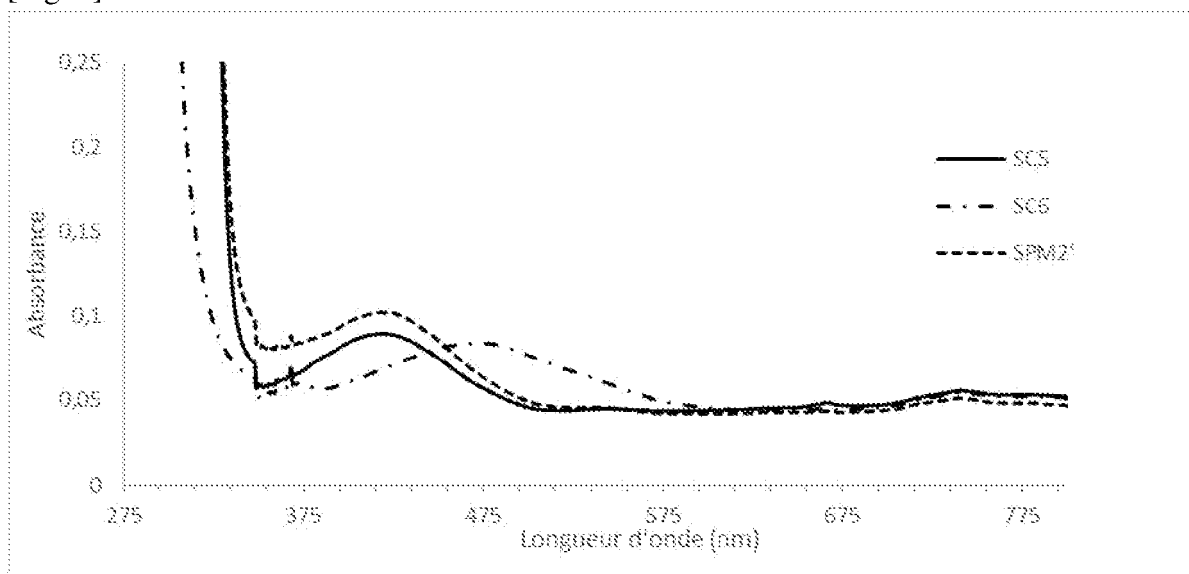
[Fig. 1]



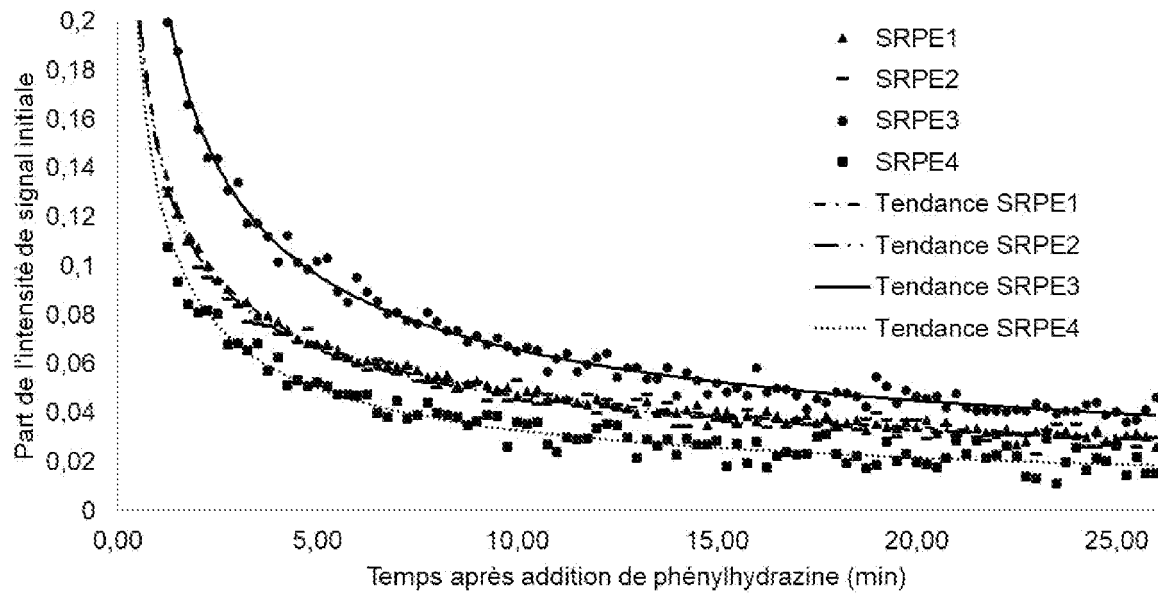
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 916991
FR 2302139

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 0 265 254 A2 (DU PONT [US]) 27 avril 1988 (1988-04-27) * page 2, ligne 9; revendications * -----	1,3-6,9, 10,12-15	C08F 220/18 C08F 220/20 C08F 220/34 C08F 297/00 C10M 145/14
X	KR 2017 0088573 A (POONG LIM OIL CHEMICAL [KR]) 2 août 2017 (2017-08-02) * revendications; exemples * -----	1-5,7,9, 12	C10M 169/04 C10N 30/10
X	PATRICKIOS C S ET AL: "DIBLOCK, ABC TRIBLOCK, AND RANDOM METHACRYLIC POLYAMPHOLYTES: SYNTHESIS BY GROUP TRANSFER POLYMERIZATION AND SOLUTION BEHAVIOR", MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 27, no. 4, 14 février 1994 (1994-02-14), pages 930-937, XP000427144, ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/MA00082A008 * table 1 * -----	1-6,9, 11,12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
X	US 2022/002466 A1 (GEORGIOU THEONITSA [GB] ET AL) 6 janvier 2022 (2022-01-06) * revendications; exemples * -----	1,3-6,8, 12	C08F C10M
A	WO 2014/049363 A1 (UNIV SHEFFIELD [GB]) 3 avril 2014 (2014-04-03) * revendications; exemples * -----	1-15	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
28 août 2023		Degrendel, Magali	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2302139 FA 916991**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **28-08-2023**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0265254 A2	27-04-1988	EP 0265254 A2	27-04-1988
		JP S63117026 A	21-05-1988

KR 20170088573 A	02-08-2017	AUCUN	

US 2022002466 A1	06-01-2022	US 2022002466 A1	06-01-2022
		WO 2020065295 A1	02-04-2020

WO 2014049363 A1	03-04-2014	AUCUN	
