



(11) **EP 3 245 276 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention  
de la délivrance du brevet:  
**08.09.2021 Bulletin 2021/36**

(51) Int Cl.:  
**C10M 161/00** (2006.01) **C10N 30/00** (2006.01)  
**C10N 30/02** (2006.01) **C10N 70/00** (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **16700342.5**

(86) Numéro de dépôt international:  
**PCT/EP2016/050400**

(22) Date de dépôt: **11.01.2016**

(87) Numéro de publication internationale:  
**WO 2016/113229 (21.07.2016 Gazette 2016/29)**

(54) **COMPOSITIONS D'ADDITIFS THERMOASSOCIATIFS DONT L'ASSOCIATION EST CONTROLEE  
ET COMPOSITIONS LUBRIFIANTES LES CONTENANT**

ZUSAMMENSETZUNGEN AUS THERMOASSOZIATIVEN ADDITIVEN MIT GESTEUERTER  
ASSOCIATION UND SCHMIERMITTELZUSAMMENSETZUNGEN DAMIT

COMPOSITIONS OF THERMOASSOCIATIVE ADDITIVES, THE ASSOCIATION OF WHICH IS  
CONTROLLED, AND LUBRICATING COMPOSITIONS CONTAINING SAME

(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: **15.01.2015 FR 1550328**

(43) Date de publication de la demande:  
**22.11.2017 Bulletin 2017/47**

(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**  
**75794 Paris Cedex 16 (FR)**

(72) Inventeurs:  
• **NICOLAY, Renaud**  
**91370 Verrières le Buisson (FR)**  
• **NGUYEN, Thi Hang Nga**  
**94270 Le Kremlin Bicêtre (FR)**  
• **IOVINE, Raphaele**  
**69440 Mornant (FR)**  
• **DESCROIX, Gregory**  
**69126 Brindas (FR)**

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

(56) Documents cités:  
**WO-A1-2015/002669 WO-A1-2015/110643**  
**FR-A1- 2 855 180 US-A- 4 401 797**  
**US-A- 5 370 807**

**EP 3 245 276 B1**

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).

**Description****DOMAINE DE L'INVENTION**

**[0001]** La présente invention concerne de nouvelles compositions d'additifs qui résultent du mélange d'au moins deux copolymères thermoassociatifs et échangeables et d'au moins un composé permettant de contrôler l'association de ces deux copolymères.

**[0002]** L'invention concerne également une composition lubrifiante qui résulte du mélange d'au moins une huile de base lubrifiante, d'au moins deux copolymères thermoassociatifs et échangeables et d'au moins un composé permettant de contrôler l'association de ces deux copolymères.

**[0003]** La présente invention concerne également un procédé pour moduler la viscosité d'une composition lubrifiante qui résulte du mélange d'au moins une huile de base lubrifiante, d'au moins deux copolymères thermoassociatifs et échangeables ; ainsi que l'utilisation d'un composé diol pour moduler la viscosité d'une composition lubrifiante.

**ARRIERE-PLAN TECHNIQUE**

**[0004]** Les polymères de hauts poids moléculaires sont largement utilisés pour augmenter la viscosité de solutions dans de nombreux domaines, tels que l'industrie du pétrole, du papier, du traitement de l'eau, l'industrie minière, des cosmétiques, du textile et de manière générale dans toutes les techniques industrielles utilisant des solutions épaissies.

**[0005]** Or, ces polymères de hauts poids moléculaires présentent l'inconvénient d'avoir une faible résistance au cisaillement permanent par rapport aux mêmes polymères de tailles plus faibles. Ces contraintes de cisaillement sur les polymères de hauts poids moléculaires entraînent des coupures au niveau des chaînes macromoléculaires. Le polymère ainsi dégradé possède des propriétés épaississantes amoindries, et la viscosité des solutions le contenant chute de manière irréversible. En outre, ces polymères ne permettent pas de moduler l'épaississement de la composition dans laquelle ils sont ajoutés en fonction de la température d'utilisation de la composition.

**[0006]** La demanderesse s'est fixé pour objectif la formulation de nouvelles compositions d'additifs qui soient plus stables au cisaillement par rapport aux composés de l'art antérieur et dont on peut adapter le comportement rhéologique en fonction de l'utilisation de la composition dans laquelle ces additifs sont ajoutés.

**[0007]** Cet objectif est atteint grâce à la combinaison d'additifs associatifs et échangeables de manière thermoréversible et d'un agent qui permet de contrôler l'association et la dissociation de ces additifs. Les copolymères associés (potentiellement réticulés) et échangeables présentent l'avantage d'être plus stables aux contraintes de cisaillement. Cette caractéristique résulte de l'utilisation combinée de deux composés particuliers, un copolymère statistique portant des fonctions diols et un composé comportant au moins deux fonctions esters boroniques.

**[0008]** 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, ni une association avec d'autres composés n'est envisagée.

**[0009]** Il est également connu du document FR2855180 un fluide aqueux mis en œuvre dans l'exploitation de gisements de pétrole ou de gaz comprenant au moins un polymère boronaté comprenant au moins une fonction boronate ou précurseur, et au moins un polymère ligand possédant au moins deux groupements susceptibles de réagir avec la ou les fonctions boronates ou précurseurs.

**[0010]** La composition d'additifs selon l'invention présente de nombreux avantages. Elle permet d'augmenter la viscosité de solutions, notamment de solutions hydrophobes, les comprenant par rapport aux compositions d'additifs de l'art antérieur. Les additifs de la composition de l'invention ont un comportement inversé vis-à-vis d'une modification de la température par rapport au comportement de la solution et des additifs rhéologiques de type polymère de l'art antérieur. Elle permet également d'adapter l'augmentation de viscosité et le comportement rhéologique de ces solutions en fonction de leur température d'utilisation.

**[0011]** La demanderesse s'est également fixé pour objectif la formulation de nouvelles compositions lubrifiantes qui permettent de réduire la friction entre deux pièces mécaniques lors d'une utilisation à froid et lors d'une utilisation à chaud.

**[0012]** 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 lorsqu'on fait varier la température.

**[0013]** 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.

**[0014]** 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 œuvre 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. Une composition lubrifiante trop visqueuse à la température de démarrage peut nuire au mouvement des pièces mobiles et empêcher ainsi le moteur de tourner assez vite. Une composition lubrifiante doit également être d'une part suffisamment fluide pour pouvoir atteindre rapidement les paliers et empêcher l'usure de ceux-ci et d'autre part, suffisamment épaisse pour assurer une bonne protection du moteur quand ce dernier atteint sa température de service.

**[0015]** Il existe donc un besoin de disposer d'une composition lubrifiante possédant à la fois de bonnes propriétés de lubrification pour les phases de démarrage d'un moteur et pour les phases de fonctionnement du moteur à sa température de service.

**[0016]** Il est connu d'ajouter des additifs améliorant la viscosité d'une composition lubrifiante. Les additifs améliorant la viscosité (ou additifs améliorant l'indice de viscosité) actuellement utilisés sont des polymères tels que les polyalpha-oléfinés, 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.

**[0017]** Cependant, les polymères de hauts poids moléculaires présentent l'inconvénient d'avoir une faible résistance au cisaillement permanent par rapport aux polymères de même nature mais de tailles plus faibles. En outre, ils épaississent les compositions lubrifiantes quelle que soit la température de service de la composition lubrifiante, et notamment à basse température. Les compositions lubrifiantes de l'art antérieur comprenant des additifs améliorant la viscosité peuvent présenter de mauvaises propriétés de lubrification lors des phases de démarrage d'un moteur.

**[0018]** La composition lubrifiante selon l'invention permet de pallier aux inconvénients précités grâce à l'utilisation combinée d'un mélange de deux composés thermoassociatifs et échangeables (un copolymère portant des fonctions diol et un composé comprenant des fonctions ester boronique) et d'un composé diol dans une huile lubrifiante de base.

**[0019]** De manière inattendue, la demanderesse a observé que l'ajout d'un composé diol permettait de contrôler l'association entre un copolymère portant des fonctions diol et un composé comprenant des fonctions ester boronique. A faible température, le copolymère polydiol n'est pas ou peu associé avec les composés comprenant des fonctions ester boronique ; ce dernier réagissant avec le composé diol ajouté. Quand la température augmente, les fonctions diol du copolymère réagissent avec les fonctions ester boronique du composé les comprenant par une réaction de transestérification. Les copolymères statistiques polydiols et les composés comprenant des fonctions ester boronique se lient alors ensemble et peuvent s'échanger. Suivant la fonctionnalité des polydiols et des composés comprenant des fonctions ester boronique, 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 ester boronique entre les copolymères statistiques polydiols et les composés les comprenant se rompent ; la composition perd son caractère gélifié le cas échéant. Les fonctions ester boronique du composé les comprenant réagissent avec le composé diol ajouté. Il est possible de moduler la cinétique et la fenêtre de température de formation de ces associations, donc de moduler le comportement rhéologique de la composition lubrifiante en fonction de l'utilisation désirée.

**[0020]** Il est possible, grâce aux compositions de l'invention de fournir des compositions lubrifiantes qui possèdent de bonnes propriétés de lubrification lors des phases de démarrage d'un moteur (phase à froid) et des bonnes propriétés de lubrification lorsque le moteur fonctionne à sa température de service (phase à chaud).

## **RESUME DE L'INVENTION**

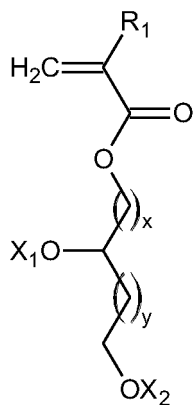
**[0021]** Ainsi, l'invention a pour objet une composition d'additifs résultant du mélange d'au moins :

- un copolymère statistique polydiol A1,
- un copolymère statistique A2 comprenant au moins deux fonctions esters boroniques et pouvant s'associer avec ledit copolymère statistique polydiol A1 par au moins une réaction de transestérification,
- un composé exogène A4 choisi parmi les 1,2-diols et les 1,3-diols.

**[0022]** Selon l'invention, le pourcentage molaire de composé exogène A4, dans la composition d'additifs, par rapport aux fonctions ester boronique du copolymère statistique A2 va de 0,025 à 5000%, de préférence va de 0,1% à 1000%, de manière encore plus préférée de 0,5% à 500%, de manière encore plus préférée de 1% à 150%.

**[0023]** Selon l'invention, le copolymère statistique A1 résulte de la copolymérisation :

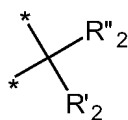
- d'au moins un premier monomère M1 de formule générale (I) :



(I)

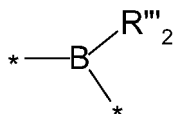
dans laquelle :

- $\text{R}_1$  est choisi parmi le groupe formé par -H, - $\text{CH}_3$ , et - $\text{CH}_2\text{-CH}_3$  ;
- $x$  est un nombre entier allant de 1 à 18; de préférence de 2 à 18 ;
- $y$  est un nombre entier égal à 0 ou 1;
- $\text{X}_1$  et  $\text{X}_2$ , identiques ou différents, sont choisis parmi le groupe formé par l'hydrogène, le tétrahydropyranyle, le méthyloxyméthyle, le ter-butyle, le benzyle, le triméthylsilyle et le t-butyle diméthylsilyle ;
- ou bien
- $\text{X}_1$  et  $\text{X}_2$  forment avec les atomes d'oxygène un pont de formule suivante



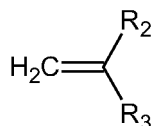
dans laquelle:

- les étoiles (\*) symbolisent les liaisons aux atomes d'oxygène,
- $\text{R}'_2$  et  $\text{R}''_2$ , identiques ou différents, sont choisis parmi le groupe formé par l'hydrogène et un alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{11}$ , de préférence le méthyle;
- ou bien
- $\text{X}_1$  et  $\text{X}_2$  forment avec les atomes d'oxygène un ester boronique de formule suivante :



dans laquelle :

- les étoiles (\*) symbolisent les liaisons aux atomes d'oxygène,
  - $\text{R}'''_2$  est choisi parmi le groupe formé par un aryle en  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ , un aralkyle en  $\text{C}_7\text{-C}_{18}$  et alkyle en  $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ , de préférence un aryle en  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ .
- avec au moins un second monomère M2 de formule générale (II) :



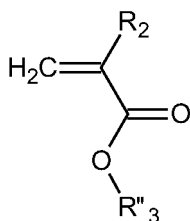
(II)

dans laquelle :

- $\text{R}_2$  est choisi parmi le groupe formé par -H,  $-\text{CH}_3$  et  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ,
- $\text{R}_3$  est choisi parmi le groupe formé par un aryle en  $\text{C}_6-\text{C}_{18}$ , un aryle en  $\text{C}_6-\text{C}_{18}$  substitué par un groupement  $\text{R}'_3$ ,  $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{R}'_3$ ;  $-\text{O}-\text{R}'_3$ ,  $-\text{S}-\text{R}'_3$  et  $-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{H})-\text{R}'_3$  avec  $\text{R}'_3$  un groupe alkyle en  $\text{C}_1-\text{C}_{30}$ .

**[0024]** Selon un mode de réalisation de l'invention, le copolymère statistique A1 résulte de la copolymérisation d'au moins un monomère M1 avec au moins deux monomères M2 ayant des groupes  $\text{R}_3$  différents.

**[0025]** Selon un mode de réalisation de l'invention, l'un des monomères M2 du copolymère statistique A1 a pour formule générale (II-A) :

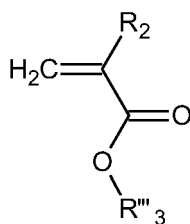


(II-A)

dans laquelle :

- $\text{R}_2$  est choisi parmi le groupe formé par -H,  $-\text{CH}_3$  et  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ,
- $\text{R}''_3$  est un groupe alkyle en  $\text{C}_1-\text{C}_4$ ,

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



(II-B)

dans laquelle :

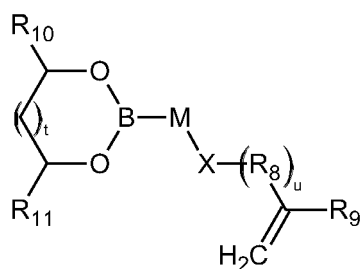
- $\text{R}_2$  est choisi parmi le groupe formé par -H,  $-\text{CH}_3$  et  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
- $\text{R}'''_3$  est un groupe alkyle en  $\text{C}_{15}-\text{C}_{30}$ .

**[0026]** Selon un mode de réalisation de l'invention, 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.

**[0027]** Selon l'invention, le copolymère statistique A1 a un pourcentage molaire de monomère M1 de formule (I) dans ledit copolymère allant de 1 à 30%, de préférence de 5 à 25%, de manière plus préférée allant de 9 à 21%.

**[0028]** Selon un mode de réalisation de l'invention, le copolymère statistique A2 résulte de la copolymérisation :

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

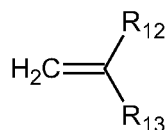


(IV)

dans laquelle :

- t est un nombre entier égal à 0 ou 1 ;
- u est un nombre entier égal à 0 ou 1 ;
- M et R<sub>8</sub> sont des groupements de liaison divalents, identiques ou différents, choisis parmi le groupe formé par un aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, un aralkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>24</sub> et un alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>, de préférence un aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>,
- 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'<sub>4</sub>)- et -O- avec R'<sub>4</sub> une chaîne hydrocarbonée comprenant de 1 à 15 atomes de carbone;
- R<sub>9</sub> est choisi parmi le groupe formé par -H, -CH<sub>3</sub> et -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> ;
- R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub> 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 ;

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



(V)

dans laquelle :

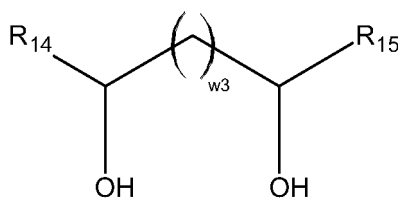
- R<sub>12</sub> est choisi parmi le groupe formé par -H, -CH<sub>3</sub> et -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>,
- R<sub>13</sub> est choisi parmi le groupe formé par un aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, un aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> substitué par un groupement R'<sub>13</sub>, -C(O)-O-R'<sub>13</sub>, -O-R'<sub>13</sub>, -S-R'<sub>13</sub> et -C(O)-N(H)-R'<sub>13</sub> avec R'<sub>13</sub> un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>.

**[0029]** Selon un mode de réalisation de l'invention, la chaîne formée par l'enchaînement des groupes R<sub>10</sub>, M, X et (R<sub>8</sub>)<sub>u</sub> avec u égal à 0 ou 1 du monomère de formule générale (IV) du copolymère statistique A2 présente un nombre total d'atomes de carbone allant de 8 à 38, de préférence de 10 à 26.

**[0030]** Selon un mode de réalisation de l'invention, les chaînes latérales du copolymère statistique A2 ont une longueur moyenne supérieure ou égale à 8 atomes de carbone, de préférence allant de 11 à 16 atomes de carbone.

**[0031]** Selon l'invention, 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%.

**[0032]** Selon un mode de réalisation de l'invention, le composé exogène A4 a pour formule générale (VI) :



(VI)

avec :

$w_3$  un nombre entier égal à 0 ou 1 ;

$R_{14}$  et  $R_{15}$  identiques ou différents choisis parmi le groupe formé par l'hydrogène et un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 24 atomes de carbone.

**[0033]** Selon un mode de réalisation les substituants  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  et la valeur de l'indice (t) du monomère de formule (IV) du copolymère statistique A2 sont identiques respectivement aux substituants  $R_{14}$ ,  $R_{15}$  et à la valeur de l'indice  $w_3$ , du composé exogène A4 de formule (VI).

**[0034]** Selon un mode de réalisation de l'invention, au moins un des substituants  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  ou la valeur de l'indice (t) du monomère de formule (IV) du copolymère statistique A2 est différent respectivement des substituants  $R_{14}$ ,  $R_{15}$  ou de la valeur de l'indice  $w_3$ , du composé exogène A4 de formule (VI).

**[0035]** Selon l'invention, le ratio massique entre le copolymère statistique polydiol A1 et le copolymère statistique A2 (ratio A1/A2) va de 0,005 à 200, 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.

**[0036]** La présente invention concerne également une composition lubrifiante résultant du mélange d'au moins :

- d'une huile lubrifiante ; et
- d'une composition d'additifs définie ci-dessus.

**[0037]** Selon un mode de réalisation de l'invention, 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.

**[0038]** Selon un mode de réalisation de l'invention, le ratio massique entre le copolymère statistique A1 et le copolymère statistique A2 (ratio A1/A2) va de 0,005 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.

**[0039]** Selon un mode de réalisation de l'invention, le pourcentage molaire de composé exogène A4 par rapport aux fonctions ester boronique du copolymère statistique A2 va de 0,05 à 5000%, de préférence va de 0,1% à 1000%, de manière encore plus préférée de 0,5% à 500%, de manière encore plus préférée de 1% à 150%.

**[0040]** Selon un mode de réalisation de l'invention, la composition lubrifiante de l'invention résulte du mélange d'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.

**[0041]** La présente invention concerne également un procédé pour moduler la viscosité d'une composition lubrifiante, le procédé comprenant au moins :

- la fourniture d'une composition lubrifiante résultant du mélange d'au moins une huile lubrifiante, d'au moins un copolymère statistique polydiol A1 et d'au moins un copolymère statistique A2 comprenant au moins deux fonctions esters boroniques et pouvant s'associer avec ledit copolymère statistique polydiol A1 par au moins une réaction de transestérification,
- l'ajout dans ladite composition lubrifiante d'au moins un composé exogène A4 choisi parmi les 1,2-diols et les 1,3-diols.

**[0042]** L'invention propose également l'utilisation d'au moins un composé choisi parmi les 1,2-diols ou de 1,3 diols pour moduler la viscosité d'une composition lubrifiante, ladite composition lubrifiante résultant du mélange d'au moins une huile lubrifiante, d'au moins un copolymère statistique polydiol A1 et d'au moins un copolymère statistique A2 comprenant au moins deux fonctions esters boroniques et pouvant s'associer avec ledit copolymère statistique polydiol A1 par au moins une réaction de transestérification.

## BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

**[0043]**

La figure 1 représente de manière schématique un copolymère statistique (P1), un copolymère à gradient (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 illustre de manière schématique la réticulation entre un copolymère polydiol A1 et un composé portant

au moins deux fonctions ester boronique en présence de composés exogènes diol A4. La Figure 3 ne représente pas une composition selon l'invention.

La figure 4 représente de manière schématique le comportement de la composition de l'invention en fonction de la température. Un copolymère statistique possédant des fonctions diol (fonction A) peut s'associer de manière thermoréversible avec un copolymère statistique possédant des fonctions ester boronique (fonction B) via une réaction réversible de transestérification. Il se forme alors un lien chimique de type ester boronique entre les deux polymères. Les composés diols libres (fonction C) présents dans le milieu sous forme de petites molécules organiques permettent d'ajuster le taux d'association entre les copolymères portant les fonctions diol A et les copolymères portant les fonctions ester boronique B.

La figure 5 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, C, D et E.

La figure 6 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 et F.

La figure 7 représente l'évolution du module élastique (G') et du module visqueux (G'') (Pa, l'axe des ordonnées) en fonction de la température (°C, l'axe des abscisses) de la composition G.

La figure 8 représente l'évolution du module élastique (G') et du module visqueux (G'') (Pa, l'axe des ordonnées) en fonction de la température (°C, l'axe des abscisses) de la composition H.

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 composés exogènes diol (A4) et de composés diol libérés in situ (A3).

## **DESCRIPTION DE MODES DE REALISATION DE L'INVENTION**

**[0044]** ➤ Composition d'additifs selon l'invention :

**[0045]** Un premier objet de la présente invention est une composition d'additifs associatifs et échangeables de manière thermoréversible et dont le taux d'association est contrôlé par la présence d'un composé dit exogène, la composition résultant du mélange d'au moins :

- un copolymère statistique polydiol A1,
- un composé A2, notamment un copolymère statistique A2, comprenant au moins deux fonctions esters boroniques et pouvant s'associer avec ledit copolymère statistique polydiol A1 par une réaction de transestérification,
- un composé exogène A4 choisi parmi les 1,2-diols et les 1,3-diols.

**[0046]** Cette composition d'additifs permet de moduler le comportement rhéologique d'un milieu dans lequel elle est ajoutée. Le milieu peut être un milieu hydrophobe, notamment apolaire, tel qu'un solvant, une huile minérale, une huile naturelle, une huile synthétique.

### **◦ Copolymères statistiques polydiol A1**

**[0047]** Le copolymère statistique polydiol 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.

**[0048]** 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.

**[0049]** 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.

**[0050]** 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 copolymères à gradients. 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.

**[0051]** Par « copolymérisation », on entend un procédé qui permet de convertir un mélange d'au moins deux motifs monomères de structures chimiques différentes en un oligomère ou en un copolymère.

**[0052]** Dans la suite de la présente demande, « B » représente un atome de bore.

**[0053]** 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.

**[0054]** 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 naphthalène, l'anthracène, le phénanthrène et le tétracène.

**[0055]** 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 carbone-carbone, et comprenant de 2 à 10 atomes de carbone.

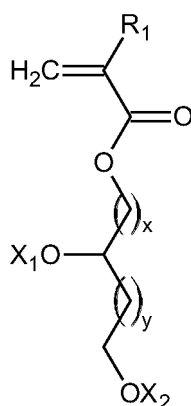
**[0056]** Par « aralkyle en  $C_7-C_{18}$  », on entend un composé hydrocarboné aromatique, de préférence monocyclique, substitué par au moins une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée et dont le nombre total d'atomes de carbone du cycle aromatique et de ses substituants va de 7 à 18 atomes de carbone. 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.

**[0057]** 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  $R'_3$ .

**[0058]** 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

**[0059]** Le premier monomère M1 du copolymère statistique polydiol (A1) de l'invention a pour formule générale (I) :



(I)

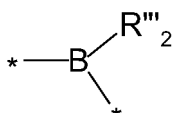
dans laquelle :

- $R_1$  est choisi parmi le groupe formé par -H,  $-CH_3$  et  $-CH_2-CH_3$ , de préférence -H et  $-CH_3$ ;
- $x$  est un nombre entier allant de 1 à 18, de préférence allant de 2 à 18; de manière plus préférée de 3 à 8 ; de manière encore 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 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 :



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  $C_1-C_{11}$  ; ou bien
- $X_1$  et  $X_2$  forment avec les atomes d'oxygène un ester boronique de formule suivante :



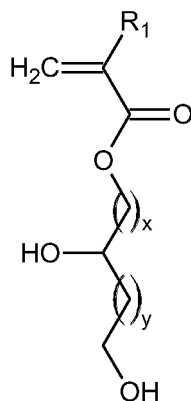
dans laquelle :

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

**[0060]** De préférence, lorsque  $R'_2$  et  $R''_2$  est un groupe alkyle en  $C_1-C_{11}$  ; la chaîne hydrocarbonée est une chaîne linéaire. De préférence, le groupe alkyle  $C_1-C_{11}$  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  $C_1-C_{11}$  est le méthyle.

**[0061]** De préférence, lorsque  $R'''_2$  est un groupe alkyle en  $C_2-C_{18}$ ; la chaîne hydrocarbonée est une chaîne linéaire.

**[0062]** Parmi les monomères de formule (I), les monomères répondant à la formule (I-A) font partie des préférés :

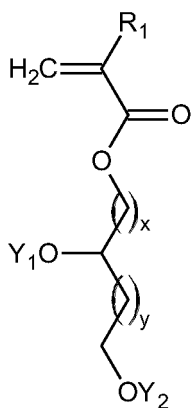


(I-A)

dans laquelle :

- $R_1$  est choisi parmi le groupe formé par -H,  $-CH_3$  et  $-CH_2-CH_3$ , de préférence -H et  $-CH_3$ ;
- x est un nombre entier allant de 1 à 18, de préférence allant de 2 à 18; de manière plus préférée de 3 à 8 ; de manière encore plus préférée x est égal à 4 ;
- y est un nombre entier égal à 0 ou 1; de préférence y est égal à 0.

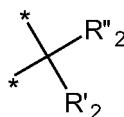
**[0063]** Parmi les monomères de formule (I), les monomères répondant à la formule (I-B) font partie des préférés :



(I-B)

dans laquelle :

- $R_1$  est choisi parmi le groupe formé par -H, -CH<sub>3</sub> et -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, de préférence -H et -CH<sub>3</sub>;
- $x$  est un nombre entier allant de 1 à 18, de préférence allant de 2 à 18; de manière plus préférée de 3 à 8 ; de manière encore plus préférée  $x$  est égal à 4 ;
- $y$  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 méthyloxyméthyle, 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 :

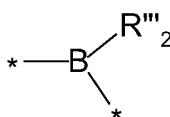


dans laquelle :

- 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 C<sub>1</sub>-C<sub>11</sub> ;

ou bien

- $Y_1$  et  $Y_2$  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 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, un aralkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> et un alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, de préférence un aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, de manière plus préférée le phényle.

**[0064]** De préférence, lorsque  $R'_2$  et  $R''_2$  est un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>11</sub> ; la chaîne hydrocarbonée est une chaîne linéaire. De préférence, le groupe alkyle C<sub>1</sub>-C<sub>11</sub> 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 C<sub>1</sub>-C<sub>11</sub> est le méthyle.

**[0065]** De préférence, lorsque  $R'''_2$  est un groupe alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>; la chaîne hydrocarbonée est une chaîne linéaire.

• Obtention du monomère M1

**[0066]** Le monomère M1 de formule générale (I-A) est obtenu par déprotection des fonctions alcools du monomère de formule générale (I-B) selon le schéma réactionnel 1 ci-dessous :

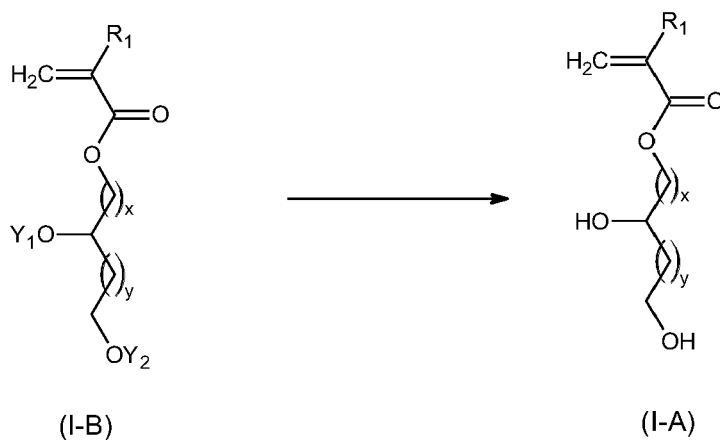


Schéma 1

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

**[0067]** 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  $Y_2$ .

**[0068]** 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 :

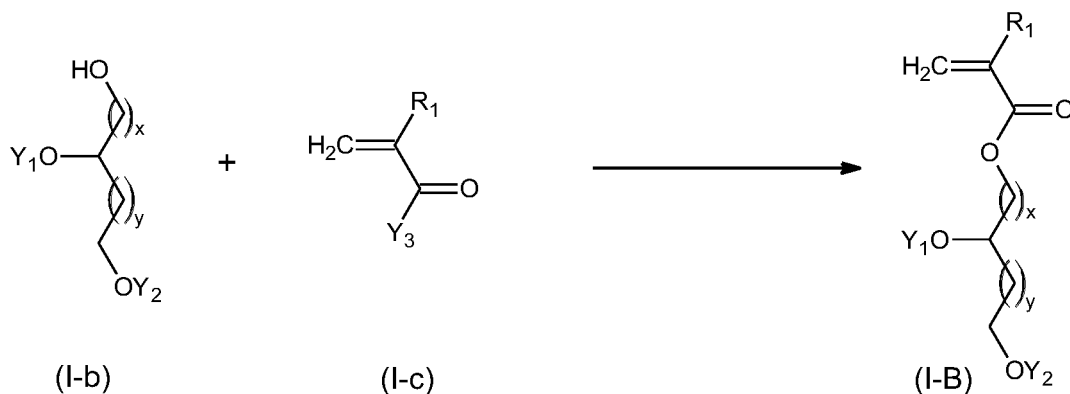


Schéma 2

dans lequel :

- $Y_3$  est choisi parmi le groupe formé par un atome d'halogène, de préférence le chlore, -OH et  $O-C(O)-R'_1$  avec  $R'_1$  choisi parmi le groupe formé par -H, -CH<sub>3</sub> et -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, de préférence -H et -CH<sub>3</sub>;
- $R_1$ ,  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $x$  et  $y$  ont la même signification que celle donnée dans formule générale (I-B).

**[0069]** Ces réactions de couplages sont bien connues de l'homme du métier.

**[0070]** Le composé de formule générale (I-c) est disponible commercialement auprès des fournisseurs : Sigma-Aldrich® et Alfa Aesar®.

**[0071]** 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 :

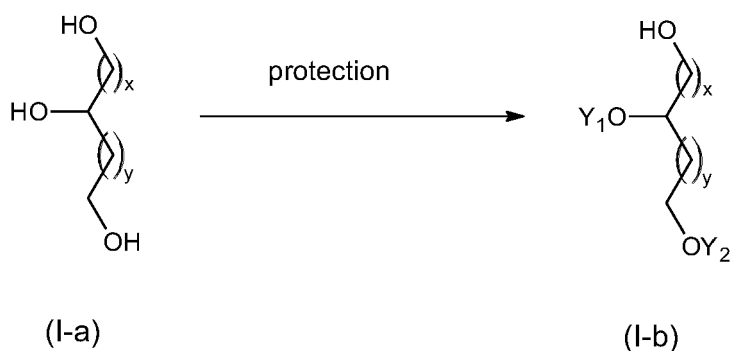


Schéma 3

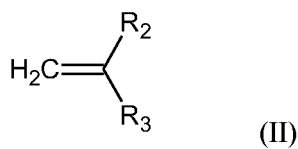
avec x, y, Y<sub>1</sub> et Y<sub>2</sub> tels que définis dans la formule générale (I-B).

**[0072]** 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 Y<sub>1</sub> et Y<sub>2</sub> utilisés.

**[0073]** Le polyol de formule générale (I-a) est disponible commercialement auprès des fournisseurs : Sigma-Aldrich® et Alfa Aesar®.

• Monomère M2

**[0074]** Le second monomère du copolymère statistique de l'invention a pour formule générale (II) :

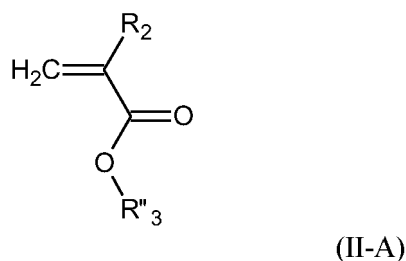


dans laquelle :

- R<sub>2</sub> est choisi parmi le groupe formé par -H, -CH<sub>3</sub> et -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> de préférence -H et -CH<sub>3</sub> ;
- est choisi parmi le groupe formé par un groupement aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, un aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> substitué par un groupement R'<sub>3</sub>, -C(O)-O-R'<sub>3</sub> ; -O-R'<sub>3</sub>, -S-R'<sub>3</sub> et -C(O)-N(H)-R'<sub>3</sub> avec R'<sub>3</sub> un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>.

**[0075]** De préférence, R'<sub>3</sub> est un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> dont la chaîne hydrocarbonée est linéaire.

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

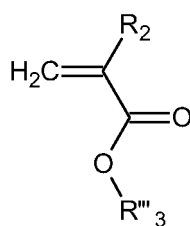


dans laquelle :

- R<sub>2</sub> est choisi parmi le groupe formé par -H, -CH<sub>3</sub> et -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, de préférence -H et -CH<sub>3</sub> ;
- R''<sub>3</sub> est un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

**[0077]** Par « groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> », 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), les monomères répondant à la formule (II-B) font aussi partie des préférés :



(II-B)

dans laquelle :

- $\text{R}_2$  est choisi parmi le groupe formé par -H, -CH<sub>3</sub> et -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, de préférence -H et -CH<sub>3</sub>;
- $\text{R}'''_3$  est un groupe alkyle en C<sub>15</sub>-C<sub>30</sub>.

**[0079]** Par « groupe alkyle en C<sub>15</sub>-C<sub>30</sub> », 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.

• Obtention du monomère M2

**[0080]** Les monomères de formule (II), (II-A) et, (II-B) sont bien connus de l'homme du métier. Ils sont commercialisés par Sigma-Aldrich® et TCI®.

• Copolymères polydiols préférés

**[0081]** 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 ; notamment de formule générale (I-A) telle que décrit précédemment ;
- un second monomère M2 de formule (II) tel que décrit précédemment, dans laquelle  $\text{R}_2$  est -H et est un groupement aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> ; de préférence est le phényle.

**[0082]** 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 ; notamment de formule générale (I-A) telle que décrit précédemment ;
- un second monomère M2 de formule (II-A) tel que décrit précédemment ; et
- un troisième monomère M2 de formule (II-B) tel que décrit précédemment.

**[0083]** Selon cet 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 ; notamment de formule générale (I-A) telle que décrit précédemment ;
- un second monomère M2 de formule (II-A) dans laquelle  $\text{R}_2$  est -CH<sub>3</sub> et  $\text{R}''_3$  est un groupe alkyle en C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, de préférence un alkyle linéaire en C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> ;
- un troisième monomère M2 de formule (II-B) dans laquelle  $\text{R}_2$  est -CH<sub>3</sub> et  $\text{R}'''_3$  est un groupe alkyle en C<sub>16</sub>-C<sub>24</sub>, de préférence un alkyle linéaire en C<sub>16</sub>-C<sub>24</sub>.

**[0084]** 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 décrit précédemment ; notamment de formule générale (I-A) telle 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 béhényle.

• Procédé d'obtention des copolymères polydiol

**[0085]** L'homme du métier est à même de synthétiser les copolymères statistiques polydiol A1 en faisant appel à ses connaissances générales.

**[0086]** 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 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 : Réversible 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 télomérisation peuvent également être employées pour préparer les copolymères de l'invention (Moad, G.; Solomon, D. H., The Chemistry of Radical Polymerization. 2nd éd.; Elsevier Ltd: 2006; p 639 ; Matyaszewski, K.; Davis, T. P. Handbook of Radical Polymerization; Wiley-Interscience: Hoboken, 2002; p 936).

**[0087]** Le copolymère statistique polydiol A1 est préparé selon un procédé de préparation qui 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) telle que décrite précédemment:
- ii) au moins un second monomère M2 de formule générale (II) :
- iii) au moins une source de radicaux libres.

**[0088]** Dans un mode de réalisation, le procédé peut comprendre en outre iv) au moins un agent de transfert de chaîne.

**[0089]** Par « une source de radicaux libres » on entend un composé chimique 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 et 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'azobisisobutyronitrile, les composés peroxygénés tels que les persulfates ou l'eau oxygénée, les systèmes redox tels que l'oxydation de  $\text{Fe}^{2+}$ , 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 ultraviolet ou par rayonnement beta ou gamma.

**[0090]** 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.

**[0091]** 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.

**[0092]** Dans un mode de réalisation, le procédé de préparation d'un copolymère statistique polydiol comprend :

- au moins une étape de polymérisation (a) telle que définie ci-dessus, dans laquelle les monomères M1 et M2 sont choisis avec  $X_1$  et  $X_2$  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  $X_1$  et  $X_2$  sont identiques et sont un atome d'hydrogène.

**[0093]** 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 différents.

**[0094]** Dans ce mode de réalisation, l'un des monomères M2 a pour formule générale (II-A) telle que définie précédemment et l'autre monomère M2 a pour formule générale (II-B) telle que définie précédemment.

**[0095]** Les préférences et définitions décrites pour les formules générales (I), (I-A), (I-B), (II-A), (II-B) s'appliquent également aux procédés décrits ci-dessus.

• *Propriétés des copolymères polydiols A1*

**[0096]** Les copolymères statistiques polydiols A1 sont des copolymères peignes.

**[0097]** 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.

**[0098]** Les copolymères A1 présentent un squelette de fonctions polymérisables, notamment un squelette de fonctions méthacrylate ou de fonctions styrène, et un mélange de chaînes latérales hydrocarbonées substituées ou non par des fonctions diol.

**[0099]** Comme les monomères de formule (I) et (II) 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.

**[0100]** Les copolymères statistiques polydiol A1 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 statistique A1 est un copolymère thermosensible, c'est-à-dire qu'il est sensible aux changements de température.

**[0101]** Avantageusement, les chaînes latérales du copolymère statistique polydiol A1 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 statistique polydiol A1 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.

**[0102]** Le copolymère statistique polydiol A1 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%.

**[0103]** Dans un mode de réalisation préféré, le copolymère statistique polydiol A1 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-A) dans ledit copolymère allant de 8 à 92% et un pourcentage molaire de monomère M2 de formule (II-B) 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 œuvre pour la synthèse du copolymère.

**[0104]** Dans un mode de réalisation préféré, le copolymère statistique polydiol 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 œuvre pour la synthèse du copolymère.

**[0105]** Avantageusement, le copolymère statistique polydiol A1 a un degré de polymérisation moyen en nombre allant de 100 à 2000, de préférence de 150 à 1000. De façon connue, 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.

**[0106]** Avantageusement, le copolymère statistique polydiol A1 a un indice de polydispersité ( $I_p$ ) 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.

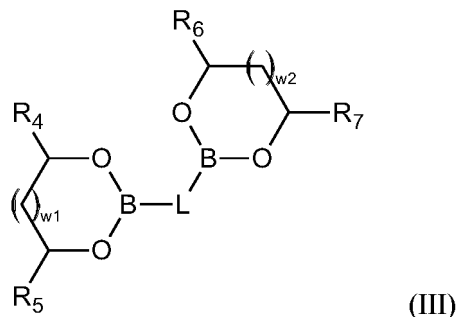
**[0107]** Avantageusement, le copolymère statistique polydiol A1 a une masse molaire moyenne en nombre allant de 10 000 à 400 000 g/mol, de préférence de 25 000 à 150 000 g/mol, la masse molaire moyenne en nombre étant obtenue par mesure de chromatographie d'exclusion stérique en utilisant une calibration polystyrène.

**[0108]** 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• Composé A2 diester boronique

**[0109]** Dans un mode de réalisation, le composé A2 comprenant deux fonctions esters boroniques a pour formule générale (III) :



dans laquelle :

- $w_1$  et  $w_2$ , identiques ou différents sont des nombres entiers égaux à 0 ou 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  $C_6-C_{18}$ .

**[0110]** 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.

**[0111]** 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.

**[0112]** 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 égaux à 0 ou 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.

**[0113]** 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 :

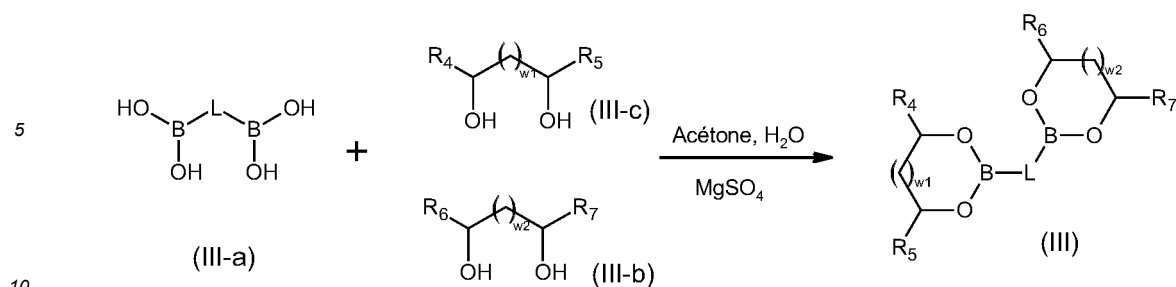


Schéma 4

avec  $w_1$ ,  $w_2$ , L,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  et  $R_7$ , tels que définis ci-dessus.

**[0114]** En effet, par condensation des fonctions acides boroniques 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.

**[0115]** 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.

**[0116]** 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).

**[0117]** Dans un mode de réalisation, le composé (III-b) et le composé (III-c) sont identiques.

**[0118]** 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).

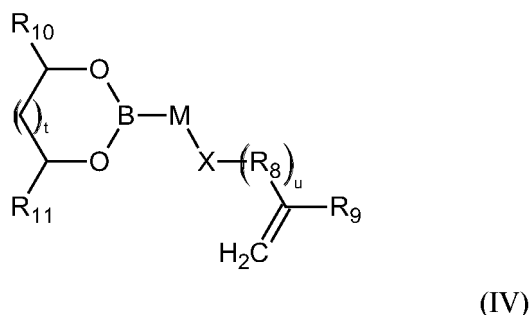
• Composé A2 copolymère statistique poly(ester boronique)

**[0119]** Dans un autre mode de réalisation, le composé A2 comprenant au moins deux fonctions esters boroniques est un copolymère statistique poly(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.

**[0120]** Dans la suite de la demande, les expressions « copolymère statistique ester boronique » ou « copolymère statistique poly(ester boronique) » sont équivalentes et désignent le même copolymère.

✓ Monomère M3 de formule (IV)

**[0121]** Le monomère M3 du composé A2 copolymère statistique ester boronique a pour formule générale (IV) dans laquelle :



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<sub>8</sub> sont des groupements de liaison divalent, identiques ou différents, et sont choisis parmi le groupe formé par un aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, un aralkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>24</sub> et alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>, de préférence un aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>,
- 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'<sub>4</sub>)- et -O- avec R'<sub>4</sub> une chaîne hydrocarbonée comprenant de 1 à 15 atomes de carbone;
- R<sub>9</sub> est choisi parmi le groupe formé par -H, -CH<sub>3</sub> et -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>; de préférence -H et -CH<sub>3</sub>;
- R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub>, 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 ;

**[0122]** Par « alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> », 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.

**[0123]** 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.

**[0124]** 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.

**[0125]** Dans un mode de réalisation, le monomère M3 a pour formule générale (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 R<sub>8</sub> sont des groupements de liaisons divalents et sont différents, M est un aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, de préférence le phényle, R<sub>8</sub> est un aralkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>24</sub>, 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)- ;
- R<sub>9</sub> est choisi parmi le groupe formé par -H, -CH<sub>3</sub>, de préférence -H;
- R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub> sont différents, l'un des groupes R<sub>10</sub> ou R<sub>11</sub> est H et l'autre groupe R<sub>10</sub> ou R<sub>11</sub> 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)

**[0126]** Dans tous les schémas exposés ci-dessous, sauf indication contraire, les variables R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, M, u, t, X, R<sub>8</sub>, R'<sub>4</sub> et R<sub>9</sub> ont la même définition que dans la formule (IV) ci-dessus.

**[0127]** 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 :

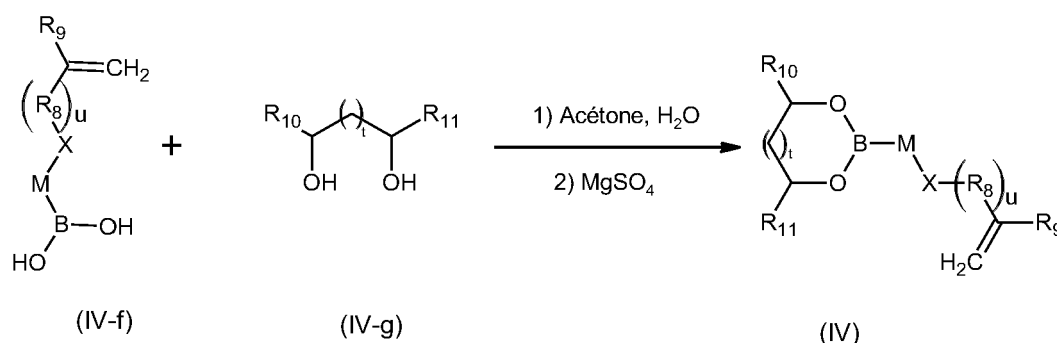


Schéma 5

**[0128]** 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.

**[0129]** 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'acétone. La réaction de condensation s'effectue en présence d'un agent de déshydratation, tel que le sulfate de magnésium.

**[0130]** Les composés de formule (IV-g) sont disponibles commercialement auprès des fournisseurs suivants : Sigma-Aldrich®, Alfa Aesar® et TCI®.

**[0131]** 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 :

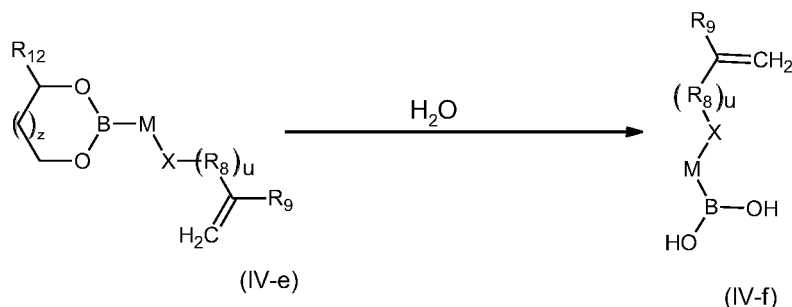


Schéma 6

avec

- z un nombre entier égal à 0 ou 1 ;
- R<sub>12</sub> est choisi parmi le groupe formé par -H, -CH<sub>3</sub> et -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> ;
- u, X, M, R<sub>8</sub> et R<sub>9</sub> tels que définis ci-dessus.

**[0132]** Le composé de formule (IV-e) est obtenu par réaction d'un composé de formule (IV-c) avec un composé de formule (IV-d) selon le schéma réactionnel 7 suivant :

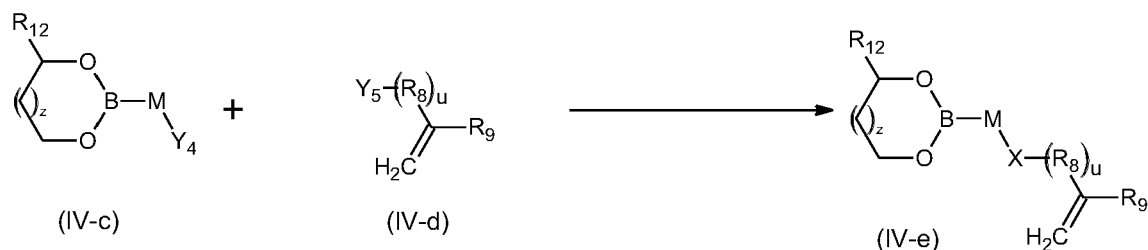


Schéma 7

avec

- z, u, R<sub>12</sub>, M, R'<sub>4</sub>, R<sub>9</sub> et R<sub>8</sub> tels que définis ci-dessus ; et dans ce schéma lorsque :
  - X représente -O-C(O)-, alors Y<sub>4</sub> représente une fonction alcool -OH ou un atome d'halogène, de préférence le chlore ou le brome et Y<sub>5</sub> est une fonction acide carboxylique -C(O)-OH ;
  - X représente -C(O)-O-, alors Y<sub>4</sub> représente une fonction acide carboxylique -C(O)-OH et Y<sub>5</sub> 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<sub>4</sub> représente une fonction acide carboxylique -C(O)-OH ou une fonction -C(O)-Hal, et Y<sub>5</sub> est une fonction aminé NH<sub>2</sub> ;
  - X représente -N(H)-C(O)-, alors Y<sub>4</sub> représente une fonction aminé NH<sub>2</sub> et Y<sub>5</sub> est une fonction acide carboxylique -C(O)-OH ou une fonction -C(O)-Hal ;
  - X représente -S-, alors Y<sub>4</sub> est un atome d'halogène et Y<sub>5</sub> est une fonction thiol -SH ou bien Y<sub>4</sub> est une fonction thiol -SH et Y<sub>5</sub> est un atome d'halogène ;
  - X représente -N(H)-, alors Y<sub>4</sub> est un atome d'halogène et Y<sub>5</sub> est une fonction amine -NH<sub>2</sub> ou bien Y<sub>4</sub> est une fonction amine -NH<sub>2</sub> et Y<sub>5</sub> est un atome d'halogène ;

- X représente  $-N(R'_4)-$ , alors  $Y_4$  est un atome d'halogène et  $Y_5$  est une fonction aminé  $-N(H)(R'_4)$  ou bien  $Y_4$  est une fonction aminé  $-N(H)(R'_4)$  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.

**[0133]** Ces réactions d'estérification, d'éthérification, de thioéthérification, d'alkylation ou de condensation entre une fonction aminé 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).

**[0134]** Les composés de formule (IV-d) sont disponibles commercialement auprès des fournisseurs: Sigma-Aldrich®, TCI® et Acros Organics®.

**[0135]** 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 :

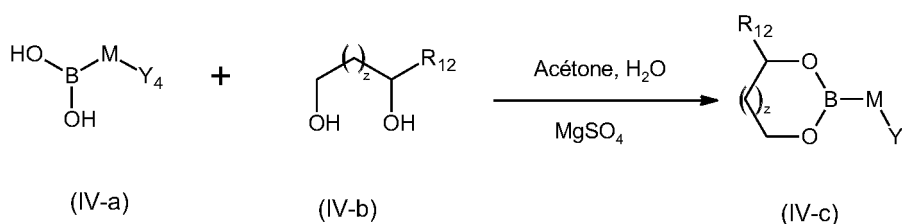


Schéma 8

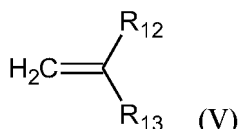
avec M,  $Y_4$ , z et  $R_{12}$  tels que définis ci-dessus,

**[0136]** Parmi les composés de formule (IV-b), on préfère celui dans lequel  $R_{12}$  est le méthyle et  $z=0$ .

**[0137]** Les composés de formule (IV-a) et (IV-b) sont disponibles commercialement auprès des fournisseurs suivant Sigma-Aldrich®, Alfa Aesar® et TCI®.

✓ Monomère M4 de formule générale (V) :

**[0138]** Le monomère M4 du composé A2 copolymère statistique ester boronique a pour formule générale (V)



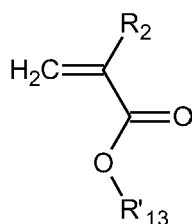
dans laquelle :

- $R_{12}$  est choisi parmi le groupe formé par  $-H$ ,  $-CH_3$  et  $-CH_2-CH_3$ , de préférence  $-H$  et  $-CH_3$  ;
- $R_{13}$  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  $R'_{13}$ ,  $-C(O)-O-R'_{13}$  ;  $-O-R'_{13}$ ,  $-S-R'_{13}$  et  $-C(O)-N(H)-R'_{13}$  avec  $R'_{13}$  un groupe alkyle en  $C_1-C_{25}$  .

**[0139]** 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.

**[0140]** 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.

**[0141]** Parmi les monomères de formule (V), les monomères répondant à la formule (V-A) font partie des préférés :



(V-A)

dans laquelle :

- $\text{R}_2$  est choisi parmi le groupe formé par -H, - $\text{CH}_3$  et - $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ , de préférence - H et - $\text{CH}_3$  ;
- $\text{R}'_{13}$  un groupe alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ , de préférence un alkyle linéaire en  $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ , de manière encore plus préféré un alkyle linéaire en  $\text{C}_5\text{-C}_{15}$ .

✓ Obtention du monomère M4 :

**[0142]** 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 poly(ester boronique)

**[0143]** 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 : Réversible 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 ; Matyaszewski, K.; Davis, T. P. Handbook of Radical Polymerization; Wiley-Interscience: Hoboken, 2002; p 936)).

**[0144]** Le copolymère statistique ester boronique est préparé selon un procédé qui comprend au moins une étape de polymérisation (a) dans laquelle on met en contact au moins :

- i) un premier monomère M3 de formule générale (IV) telle que définie précédemment ;
- ii) au moins un second monomère M4 de formule générale (V) telle que définie précédemment;
- iii) au moins une source de radicaux libres.

**[0145]** Dans une mode de réalisation, le procédé peut comprendre en outre iv) au moins un agent de transfert de chaîne.

**[0146]** Les préférences et définitions décrites pour les formules générales (IV) et (V) s'appliquent également au procédé.

**[0147]** 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 poly(ester boronique)

**[0148]** Avantageusement, la chaîne formée par l'enchaînement des groupes  $\text{R}_{10}$ , M,  $(\text{R}_8)_u$  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.

**[0149]** 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. 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 constituant le copolymère statistique ester boronique.

**[0150]** Le copolymère statistique ester boronique a un pourcentage molaire de monomère de formule (IV) dans ledit copolymère allant de 0,25 à 20%, de préférence de 1 à 10%.

**[0151]** Avantageusement, le copolymère statistique ester boronique 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 un pourcentage molaire de monomère de formule (V) dans ledit copolymère allant de 80 à 99,75%, de préférence de 90 à 99%.

**[0152]** 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.

**[0153]** Avantageusement, le copolymère statistique ester boronique a un indice de polydispersité ( $I_p$ ) 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.

**[0154]** 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 100 000 g/mol. Ces valeurs sont obtenues par chromatographie d'exclusion stérique en utilisant le tétrahydrofurane comme éluant et une calibration polystyrène.

**[0155]** Le composé A2, notamment le copolymère statistique ester boronique, présente la propriété de pouvoir réagir dans un milieu hydrophobe, notamment apolaire, avec un composé porteur de fonction(s) diol par une réaction de transestérification. Cette réaction de transestérification peut être représentée selon le schéma 9 suivant :

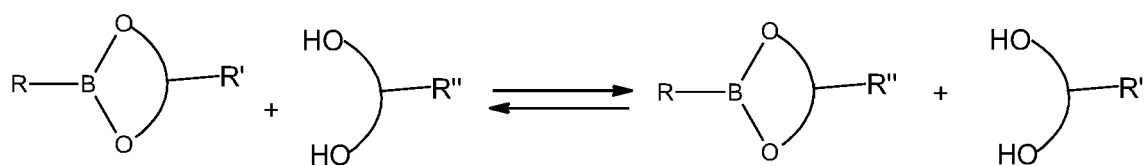
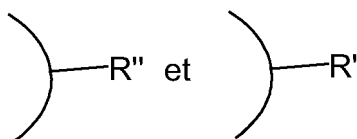


Schéma 9

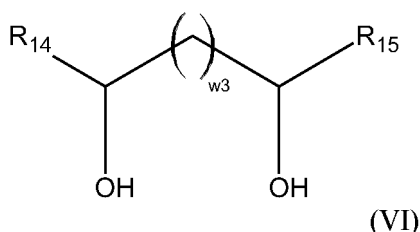
**[0156]** Ainsi, lors d'une réaction de transestérification, il se forme un ester boronique de structure chimique différente de l'ester boronique de départ par échange des groupes hydrocarbonés symbolisés par



#### ◦ Composé exogène A4

**[0157]** Le composé exogène A4 est choisi parmi les 1,2 diols et les 1,3 diols. Par « composé exogène » on entend au sens de la présente invention un composé qui est rajouté à la composition d'additifs résultant du mélange d'au moins un copolymère statistique A1 polydiol et d'au moins un composé A2, notamment le copolymère statistique poly(ester boronique).

**[0158]** Le composé exogène A4 peut avoir pour formule générale (VI) :



dans laquelle :

$w_3$  est un nombre entier égal à 0 ou 1,

$R_{14}$  et  $R_{15}$ , 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 ;

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.

**[0159]** Dans un mode de réalisation, le composé exogène A4 a pour formule générale (VI) dans laquelle :

- $w_3$  est un nombre entier égal à 0 ou 1 ;
- $R_{14}$  et  $R_{15}$  sont différents, l'un des groupes  $R_{14}$  ou  $R_{15}$  est H et l'autre groupe  $R_{14}$  ou  $R_{15}$  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.

**[0160]** Dans un mode de réalisation, le composé exogène A4 a une structure chimique différente du composé diol A3 libéré in situ par réaction de transestérification. Dans ce mode de réalisation, au moins un des substituants  $R_{14}$ ,  $R_{15}$  ou la valeur de l'indice  $w_3$  du composé exogène A4 de formule (VI) est différent respectivement des substituants  $R_4$  et  $R_5$  ou de la valeur de l'indice  $w_1$  ou des substituants  $R_5$  et  $R_7$  ou de la valeur de l'indice  $w_2$  du composé A2 diester boronique de formule (III) ou est différent respectivement des substituants  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  ou de la valeur de l'indice  $t$  du monomère (IV) du copolymère statistique poly(ester boronique) A2.

**[0161]** Dans un autre mode de réalisation, le composé exogène A4 a une structure chimique identique au composé diol A3 libéré in situ par réaction de transestérification. Dans ce mode de réalisation, les substituants  $R_{14}$ ,  $R_{15}$  et la valeur de l'indice  $w_3$  du composé exogène A4 de formule (VI) est identique respectivement aux substituants  $R_4$  et  $R_5$  et à la valeur de l'indice  $w_1$  ou aux  $R_5$  et  $R_7$  et à la valeur de l'indice  $w_2$  du composé A2 diester boronique de formule (III) ou est identique respectivement aux substituants  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  et à la valeur de l'indice  $t$  du monomère (IV) du copolymère statistique poly(ester boronique) A2. Selon sa température d'utilisation, la composition d'additifs résulte du mélange d'au moins un copolymère statistique polydiol A1, d'au moins un composé A2, notamment un copolymère statistique A2, comprenant au moins deux fonctions esters boroniques et pouvant s'associer avec ledit copolymère statistique polydiol A1 par une réaction de transestérification, et d'un ajout d'au moins un composé exogène A4 tel que défini ci-dessus, peut comprendre en outre un composé A3 diol libéré in situ, identique au composé exogène A4 ajouté dans la composition.

**[0162]** Par « diol libéré in situ », on entend au sens de la présente invention le composé porteur d'une fonction diol, ce composé étant produit dans la composition d'additifs lors de l'échange des groupes hydrocarbonés du composé ester boronique A2, notamment du copolymère statistique poly(ester boronique), pendant la réaction de transestérification. Le polymère statistique A1 polydiol n'est pas un diol libéré in situ au sens de la présente invention.

**[0163]** Les composés de formule (VI) sont disponibles commercialement auprès des fournisseurs suivants : Sigma-Aldrich®, Alfa Aesar® et TCI®.

#### ✓ Caractéristique des nouvelles compositions d'additifs de l'invention

**[0164]** Les compositions d'additifs de l'invention résultant du mélange d'au moins un copolymère statistique polydiol A1 tel que défini ci-dessus, d'au moins un composé A2 tel que défini précédemment, notamment d'au moins un copolymère statistique poly(ester boronique) tel que défini ci-dessus, et d'au moins un composé exogène A4 tel que défini ci-dessus présentent des propriétés rhéologiques très variées en fonction de la température et selon la proportion des composés A1, A2 et A4 utilisés.

**[0165]** Les copolymères statistiques polydiols A1 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.

**[0166]** Dans certaines conditions, les copolymères statistiques polydiols A1 et les composés A2 tels que définis ci-dessus peuvent être réticulés.

**[0167]** Les copolymères statistiques polydiols A1 et les composés A2 présentent aussi l'avantage d'être échangeables.

**[0168]** Par « associatif », on entend qu'il s'établit des liens chimiques covalents de type ester boronique entre les copolymères statistiques polydiols A1 et les composés A2 comprenant au moins deux fonctions esters boroniques, notamment avec le copolymère statistique poly(ester boronique). Suivant la fonctionnalité des polydiols A1 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.

**[0169]** Par « lien chimique », on entend un lien chimique covalent de type ester boronique.

**[0170]** Par « échangeable », on entend que les composés sont capables d'échanger des liens chimiques entre eux sans que le nombre total et la nature des fonctions chimiques soient modifiés. Les liens esters boroniques des composés A2, les liens esters boroniques formés par réaction de transestérification entre les esters boroniques des composés A2 et les composés exogènes A4, ainsi que les liens esters boroniques formés par association des copolymères statistiques



polydiols A1 et des composés A2 peuvent s'échanger avec des fonctions diols portées par les composés exogènes A4 ou portées par les composés A3 libérés in situ 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.

**[0171]** En présence de composés exogènes A4, les liens esters boroniques des composés A2 ainsi que les liens esters boroniques formés par association des copolymères statistiques polydiols A1 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 composés diols (composés A3 libérés in situ et composés exogènes A4); 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.

**[0172]** 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 associé avec le polymère A2-1. Le copolymère A2-1 a été échangé avec le polymère A2-2.

**[0173]** 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.

**[0174]** Par « réticulable » on entend un copolymère susceptible d'être réticulé.

**[0175]** 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) et des fonctions ester boronique d'un agent de réticulation (composé A2). Les ponts formés sont des liaisons de type ester boronique. Ces liaisons ester boronique sont covalentes et labiles du fait de la réversibilité de la réaction de transestérification.

**[0176]** 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.

**[0177]** De manière inattendue, la demanderesse a observé que la présence de composés exogènes A4 dans cette composition d'additifs permet de contrôler le taux d'association et de dissociation entre le copolymère statistique polydiol A1 et le composé A2, notamment le copolymère statistique poly(ester boronique).

**[0178]** Le mécanisme de réticulation thermoréversible de la composition d'additifs de l'invention en présence de composés exogènes A4 est présenté schématiquement en figure 4.

**[0179]** De manière inattendue, la demanderesse a observé qu'à faible température, le copolymère polydiol A1 (symbolisé par le copolymère portant des fonctions A sur la figure 4) n'est pas ou très peu réticulé par les composés esters boroniques A2 (symbolisés par le composé portant des fonctions B sur la figure 4). Les composés esters boroniques A2 établissent des liens esters boroniques avec le composé exogène A4 (symbolisé par le composé C sur la figure 4) par réaction de transestérification.

**[0180]** Le copolymère statistique polydiol A1 est un copolymère thermosensible. Lorsque la température augmente, la conformation dans l'espace des chaînes de ce copolymère est modifiée ; les fonctions diols sont rendues plus accessibles aux réactions d'associations. Ainsi, quand la température augmente, les fonctions diols du copolymère A1 réagissent avec les fonctions ester boronique du composé A2 par une réaction de transestérification et libèrent in situ un diol A3. Les copolymères statistiques polydiols A1 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 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.

**[0181]** Lorsque la température diminue à nouveau, les liaisons esters boroniques entre les copolymères statistiques polydiols A1 et les composés A2 se rompent, et le cas échéant, la composition perd son caractère gélifié. Les composés A2, notamment le copolymère statistique poly(ester boronique), établissent alors des liens esters boroniques par réaction de transestérification avec le composé exogène A4 ou avec le composé diol A3 libéré in situ.

**[0182]** En contrôlant le taux d'association du copolymère statistique polydiol A1 et du composé A2, notamment du copolymère statique poly(ester boronique), on module la viscosité et le comportement rhéologique de cette composition. Le composé exogène A4 permet de moduler la viscosité de cette composition en fonction de la température et selon l'utilisation désirée.

**[0183]** Dans un mode de réalisation préférée de l'invention, le composé exogène A4 est de même nature chimique que le composé diol A3 libéré in situ par réaction de transestérification entre le copolymère statistique polydiol A1 et le composé A2, notamment le copolymère statistique poly(ester boronique). La quantité totale de diols libres présente dans ladite composition est strictement supérieure à la quantité de composés diols libérés in situ. Par « diols libres », on entend les fonctions diol qui sont susceptibles de pouvoir former un lien chimique de type ester boronique par réaction de transestérification. Par « quantité totale de diols libres », on entend au sens de la présente demande, le nombre total de fonctions diol susceptibles de pouvoir former un lien chimique de type ester boronique par transestérification.

**[0184]** La quantité totale de diols libres est toujours égale à la somme du nombre de moles de composés exogènes diols A4 et du nombre (exprimé en mol) de fonctions diols du copolymère polydiol A1. En d'autres termes, si dans la composition d'additifs, on a :

- i moles de composés exogènes diols A4 et
- j mol de copolymères statistiques polydiol A1,

**[0185]** la quantité total de diol libres sera à tout instant (donc quel que soit le degré d'association entre le copolymère statistique polydiol A1 et le composé A2, notamment le copolymère statistique poly(ester boronique) A2)  $= i + j \times \text{le nombre moyen de diols par chaîne de polymère statistique A1 (unité : mol)}$ .

**[0186]** La quantité de diols libérés in situ dans le cadre des réactions de transestérification entre A1 et A2 est égale au nombre de fonctions ester boronique reliant les copolymères A1 et A2.

**[0187]** L'homme du métier sait sélectionner la structure chimique et la quantité de composés exogènes A4 qu'il ajoute à la composition d'additifs en fonction du pourcentage molaire de fonction ester boronique du composé A2, notamment en fonction du copolymère statistique poly(ester boronique), pour moduler les comportements rhéologique de la composition.

**[0188]** La quantité de liaisons ester boronique (ou lien ester boronique) pouvant s'établir entre les copolymères statistiques polydiols A1 et les composés A2, notamment les copolymères statistiques poly(ester boronique), est ajustée par l'homme du métier au moyen d'une sélection appropriée du copolymère statistique polydiol A1, du composé A2 et de la composition du mélange.

**[0189]** En outre, l'homme du métier sait sélectionner la structure du composé A2, notamment de copolymère statistique poly(ester boronique), en fonction de la structure du copolymère statistique A1. De préférence, lorsque dans le copolymère statistique A1 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.

**[0190]** Avantagusement, la teneur en copolymère statistique A1 dans la composition va de 0,1% à 99,5% en poids par rapport au poids total de la composition d'additifs, de préférence va de 0,25% à 80% en poids par rapport au poids total de la composition d'additifs, de manière plus préférée de 1% à 50% en poids par rapport au poids total de la composition d'additifs.

**[0191]** Avantagusement, la teneur en composé A2, notamment en copolymère statistique poly(ester boronique), dans la composition va de 0,1% à 99,5% en poids par rapport au poids total de la composition d'additifs, de préférence va de 0,25% à 80% en poids par rapport au poids total de la composition d'additifs, de manière plus préférée de préférence de 0,5% à 50% en poids par rapport au poids total de la composition d'additifs.

**[0192]** Le pourcentage molaire de composé exogène A4 dans la composition d'additifs va de 0,025% à 5000%, de préférence va de 0,1 % à 1000%, de manière plus préférée de 0,5 à 500%, de manière encore plus préférée de 1% à 150% par rapport aux fonctions ester boronique du composé A2, notamment du copolymère statistique poly(ester boronique). Le pourcentage molaire de composé exogène A4 par rapport au nombre de fonctions ester boronique du composé A2 est le rapport du nombre de mole de composé exogène A4 sur le nombre de mole de fonction ester boronique du composé A2, le tout multiplié par cent. Le nombre de mole de fonction ester boronique du composé A2 peut être déterminé par l'homme du métier par analyse RMN du proton du composé A2, ou en suivant la conversion en monomères lors de la synthèse du copolymère A2, lorsque le composé A2 est un copolymère statistique poly(ester boronique).

**[0193]** Le ratio massique (ratio A1/A2) entre le composé statistique polydiol A1 et le composé A2, notamment le

copolymère statistique poly(ester boronique), dans la composition d'additifs va de 0,005 à 200, 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.

**[0194]** Dans un mode de réalisation, la composition de l'invention peut comprendre en outre au moins un additif choisi parmi le groupe formé par les thermoplastiques, les élastomères, les élastomères thermoplastiques, les polymères thermodurcissables, les pigments, les colorants, les charges, les plastifiants, les fibres, les antioxydants, les additifs pour lubrifiants, les agents de compatibilité, les agents anti-mousses, les additifs dispersants, les promoteurs d'adhérences et les stabilisants.

#### ✓ Procédé de préparation des nouvelles compositions d'additifs de l'invention

**[0195]** Les nouvelles compositions d'additifs 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 ;
- prélever une quantité voulue d'une solution comprenant le composé A2 tel que défini ci-dessus ; notamment une quantité voulue d'une solution comprenant le copolymère statistique poly(ester boronique) tel que défini précédemment ; et
- prélever une quantité voulue d'une solution comprenant le composé exogène A4 tel que défini ci-dessus
- mélanger les trois solutions prélevées, soit simultanément, soit séquentiellement, pour obtenir la composition de l'invention.

**[0196]** L'ordre d'ajout des composés n'a pas d'influence dans la mise en œuvre du procédé de préparation de la composition d'additifs.

**[0197]** L'homme du métier sait aussi ajuster les différents paramètres de la composition de l'invention pour obtenir soit une composition dans laquelle le copolymère statistique polydiol A1 et le composé A2, notamment le copolymère statistique ester boronique, sont associés soit une composition dans laquelle le copolymère statistique polydiol A1 et le composé A2, notamment le copolymère statistique ester boronique, sont réticulés et pour en moduler le taux d'association ou le taux de réticulation pour une température d'utilisation donnée. 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 ;
- 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 ;
- 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 en nombre des copolymères statistiques polydiol A1 et des copolymères statistiques ester boronique A2 ;
- le pourcentage massique du copolymère statistique polydiol A1 ;
- le pourcentage massique du composé diester boronique A2 ;
- le pourcentage massique du copolymère statistique ester boronique A2 ;
- la quantité molaire du composé exogène A4 par rapport aux fonctions ester boronique du composé A2, notamment du copolymère statistique poly(ester boronique),
- la nature chimique du composé exogène A4 ;
- le pourcentage molaire de composé exogène A4 ;

#### ✓ Utilisation des nouvelles compositions de l'invention

**[0198]** Les compositions de l'invention peuvent être utilisées dans tous les milieux dont la viscosité varie en fonction de la température. Les compositions de l'invention permettent d'épaissir un fluide et de moduler la viscosité en fonction de la température d'utilisation. La composition d'additifs selon l'invention peut être utilisée dans les domaines aussi variés que la récupération améliorée du pétrole, l'industrie papetière, les peintures, les additifs alimentaires, la formulation cosmétique ou pharmaceutique. ➤

Composition lubrifiante selon l'invention

**[0199]** Un autre objet de la présente invention concerne une composition lubrifiante résultant du mélange d'au moins :

- une huile lubrifiante
- un copolymère statistique polydiol A1 tel que défini précédemment,
- un copolymère statistique A2, tel que défini précédemment, comprenant au moins deux fonctions esters boroniques et pouvant s'associer avec ledit copolymère statistique polydiol A1 par au moins une réaction de transestérification,
- un composé exogène A4 choisi parmi les 1,2-diols et les 1,3-diols, et notamment tel que défini précédemment.

**[0200]** Les préférences et définitions décrites pour les formules générales (I), (I-A), (I-B), (II-A), (II-B) s'appliquent également au copolymère statistique A1 polydiol utilisée dans les compositions lubrifiantes de l'invention.

**[0201]** Les préférences et définitions décrites pour les formules générales (IV) et (V) s'appliquent également au copolymère statistique A2 ester boronique utilisé dans les compositions lubrifiantes de l'invention.

**[0202]** Les compositions lubrifiantes selon l'invention 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 et présentent l'avantage que ce comportement rhéologique peut être modulé en fonction de la température d'utilisation. Contrairement à l'huile de base qui se fluidifie lorsque la température augmente, les compositions de la présente invention présentent l'avantage de s'épaissir lorsque la température augmente. La formation des liaisons covalentes réversibles permet d'augmenter (de façon réversible) la masse molaire des polymères et limite donc la chute de la viscosité de l'huile de base à hautes températures. L'ajout supplémentaire de composés diols permet de contrôler le taux de formation de ces liaisons réversibles. De manière avantageuse, la viscosité de la composition lubrifiante est ainsi contrôlée et dépend moins des fluctuations de température. En outre, pour une température donnée d'utilisation, il est possible de moduler la viscosité de la composition lubrifiante et son comportement rhéologique en jouant sur la quantité de composés diol ajoutés dans la composition lubrifiante.

#### ◦ Huile lubrifiante

**[0203]** Par « huile » on entend un corps gras liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mmm de Hg soit 105 Pa).

**[0204]** 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.

**[0205]** 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...

**[0206]** 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 désalphaltage, 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 naphthéniques, les huiles minérales aromatiques, les bases minérales hydrosolubles 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.

**[0207]** 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'estérification, l'alkylation, la fluoration, 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 polyalphaoléfinés (PAO), les polyoléfinés 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 néopolysols ;
- 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 .

**[0208]** Les huiles lubrifiantes qui peuvent être utilisées dans la composition de l'invention peuvent être choisies parmi

## EP 3 245 276 B1

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			

**[0209]** Les compositions de l'invention peuvent comprendre une ou plusieurs huiles lubrifiantes. L'huile lubrifiante ou le mélange d'huile lubrifiante est l'ingrédient majoritaire dans la composition lubrifiante. On parle alors d'huile de base lubrifiante. Par ingrédient majoritaire, on entend que l'huile lubrifiante ou le mélange d'huiles lubrifiantes représente au moins 51 % en poids par rapport au poids total de la composition.

**[0210]** 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.

**[0211]** Dans un mode de réalisation de l'invention, l'huile lubrifiante est choisie 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. 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.

**[0212]** 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)

### ◦ Additifs fonctionnels

**[0213]** 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.

**[0214]** 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.

**[0215]** 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 :

**[0216]** 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, naphthénates, 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 stœchiométrique ou bien en excès (en quantité supérieure à la quantité stœchiométrique). 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.

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

[0217] 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 illustratifs on peut citer les additifs phosphosoufrés 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 :**

[0218] 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'hydroperoxydes. Parmi les antioxydants couramment employés on trouve les antioxydants de type phénolique ou aminé.

✓ **Les anticorrosions :**

[0219] 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).

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

[0220] 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 :**

[0221] 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 polyalkylphénols, des polyalkylnaphtalènes et des polystyrènes alkylés.

✓ **Les anti-mousse :**

[0222] Ces additifs ont pour effet de contrer l'effet des détergents. A titre illustratif, on peut citer les polyméthylsiloxanes et les polyacrylates.

✓ **Les épaississants :**

[0223] Les épaississants 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 :**

[0224] 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.

### ✓ Les modificateurs de frottements ;

**[0225]** Ces additifs améliorent le coefficient de frottement de la composition. A titre illustratif, on peut citer le dithio-carbamate 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 compositions lubrifiantes de l'invention

**[0226]** Les compositions lubrifiantes 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) et au moins un monomère de formule (II-B) ;
- prélever une quantité voulue d'une solution comprenant le copolymère statistique A2 poly(ester boronique) tel que défini précédemment ;
- prélever une quantité voulue d'une solution comprenant le composé exogène A4 tel que défini ci-dessus
- mélanger soit simultanément, soit séquentiellement les trois solutions prélevées dans une huile de base lubrifiante, pour obtenir la composition lubrifiante de l'invention.

**[0227]** L'ordre d'ajout des composés n'a pas d'influence dans la mise en œuvre du procédé de préparation de la composition lubrifiante.

### ✓ Propriétés des compositions lubrifiantes selon l'invention

**[0228]** Les compositions lubrifiantes de l'invention résultent du mélange de polymères associatifs qui présentent la propriété d'augmenter la viscosité de l'huile lubrifiante par des associations, et notamment dans certains cas par des réticulations. Les compositions lubrifiantes selon l'invention présentent l'avantage que ces associations ou réticulation sont thermoréversibles et que le taux d'association ou de réticulation peut être contrôlé grâce à l'ajout d'un composé diol supplémentaire.

**[0229]** L'homme du métier sait ajuster les différents paramètres des différents constituants de la composition pour obtenir une composition lubrifiante dont la viscosité augmente lorsque la température augmente et pour en moduler sa viscosité et son comportement rhéologique.

**[0230]** La quantité de liaisons ester boronique (ou lien ester boronique) pouvant s'établir entre les copolymères statistiques polydiols A1 et les composés A2, notamment le copolymère statistique ester boronique 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) et au moins un monomère de formule (II-B), du composé A2, notamment le copolymère statistique ester boronique A2, du composé exogène A4, et notamment du pourcentage molaire de composé exogène A4.

**[0231]** En outre, l'homme du métier sait sélectionner la structure du composé A2, notamment du copolymère statistique ester boronique, 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) et au moins un monomère de formule (II-B). 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) et au moins un monomère de formule (II-B), 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.

**[0232]** Par ailleurs, 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) et au moins un monomère de formule (II-B) ;
- 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) et au moins un monomère de formule (II-B) ;
- la longueur moyenne des chaînes latérales du copolymère statistique ester boronique A2,

- la longueur du monomère M3 du copolymère statistique ester boronique A2,
- le degré de polymérisation moyen des copolymères 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) et au moins un monomère de formule (II-B), 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) et au moins un monomère de formule (II-B),
- le pourcentage massique du copolymère statistique ester boronique A2,
- le pourcentage molaire de composé exogène A4 par rapport aux fonctions ester boronique du composé A2, notamment du copolymère statistique poly(ester boronique),

**[0233]** 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) et au moins un monomère de formule (II-B) dans la composition lubrifiante va de 0,25% à 20% en poids par rapport au poids total de la composition lubrifiante, de préférence de 1% à 10% en poids par rapport au poids total de la composition lubrifiante.

**[0234]** Avantageusement, la teneur en composé A2, notamment la teneur en copolymère statistique ester boronique, va de 0,25% à 20% en poids par rapport au poids total de la composition lubrifiante, de préférence de 0,5 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition lubrifiante.

**[0235]** Préférentiellement, le ratio massique (ratio A1/A2) 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) et au moins un monomère de formule (II-B), et le composé A2, notamment le copolymère statistique ester boronique, va de 0,005 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.

**[0236]** Dans un mode de réalisation, 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) et au moins un monomère de formule (II-A2), et du composé A2, notamment du copolymère statistique ester boronique, va de 0,5 à 20% par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante, de préférence de 4% à 15% par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante et la masse d'huile lubrifiante va de 60% à 99 % par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante.

**[0237]** Dans un mode de réalisation, le pourcentage molaire de composé exogène A4 dans la composition lubrifiante va de 0,05% à 5000%, de préférence va de 0,1% à 1000%, de manière plus préférée de 0,5% à 500%, de manière encore plus préférée de 1% à 150% par rapport aux fonctions ester boronique du composé A2, notamment du copolymère statistique poly(ester boronique).

**[0238]** Dans un mode de réalisation, la composition lubrifiante de l'invention résulte du mélange de :

- 0,5% à 20 % en poids d'au moins un copolymère statistique polydiol A1 tel que défini précédemment, par rapport au poids total de la composition lubrifiante ;
- 0,5% à 20 % en poids d'au moins un composé A2 tel que défini précédemment, notamment en copolymère statistique ester boronique ; par rapport au poids total de la composition lubrifiante ; et
- 0,001% à 0,5 % en poids d'au moins un composé exogène A4 tel que défini précédemment, par rapport au poids total de la composition lubrifiante, et
- 60% à 99 % en poids d'au moins une huile lubrifiante tel que défini précédemment, par rapport au poids total de la composition lubrifiante.

**[0239]** Dans un autre mode de réalisation, la composition lubrifiante de l'invention résulte du mélange de :

- 0,5% à 20 % en poids d'au moins un copolymère statistique polydiol A1 tel que défini précédemment, par rapport au poids total de la composition lubrifiante ;
- 0,5% à 20 % en poids d'au moins un composé A2 tel que défini précédemment, notamment en copolymère statistique ester boronique ; par rapport au poids total de la composition lubrifiante ; et
- 0,001% à 0,5 % en poids d'au moins un composé exogène A4 tel que défini précédemment, par rapport au poids total de la composition lubrifiante, et
- 0,5% à 15 % en poids d'au moins un additif fonctionnel tel que défini précédemment, par rapport au poids total de la composition lubrifiante, et
- 60% à 99 % en poids d'au moins une huile lubrifiante tel que défini précédemment, par rapport au poids total de la composition lubrifiante.



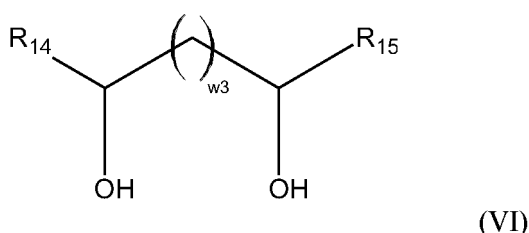
➤ Procédé pour moduler la viscosité d'une composition lubrifiante.

**[0240]** Un autre objet de la présente invention est un procédé pour moduler la viscosité d'une composition lubrifiante, le procédé comprenant au moins :

- la fourniture d'une composition lubrifiante résultant du mélange d'au moins une huile lubrifiante, d'au moins un copolymère statistique polydiol A1 et d'au moins un copolymère statistique A2 comprenant au moins deux fonctions esters boroniques et pouvant s'associer avec ledit copolymère statistique polydiol A1 par au moins une réaction de transestérification,
- l'ajout dans ladite composition lubrifiante d'au moins un composé exogène A4 choisi parmi les 1,2-diols et les 1,3-diols.

**[0241]** Par « moduler la viscosité d'une composition lubrifiante », on entend au sens de la présente invention, une adaptation de la viscosité à une température donnée en fonction de l'utilisation de la composition lubrifiante. Ceci est obtenu en ajoutant un composé exogène A4 tel que défini précédemment. Ce composé permet de contrôler le taux d'association et de réticulation des deux copolymères polydiol A1 et poly(ester boronique) A2.

**[0242]** De préférence, ces 1,2-diol ou 1,3 diols ont pour formule générale (VI) :



avec :

- $w_3$  un nombre entier égal à 0 ou 1 ;
- $R_{14}$  et  $R_{15}$  identiques ou différents choisis parmi le groupe formé par l'hydrogène et un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 24 atomes de carbone.

**[0243]** Dans un mode de réalisation, ces 1,2-diol ou 1,3 diols ont pour formule générale (VI) dans laquelle :

- $w_3$  est un nombre entier égal à 0 ou 1 ;
- $R_{14}$  et  $R_{15}$  sont différents, l'un des groupes  $R_{14}$  ou  $R_{15}$  est H et l'autre groupe  $R_{14}$  ou  $R_{15}$  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.

**[0244]** Les définitions et préférences relatives aux huiles lubrifiantes, aux 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) et au moins un monomère de formule (II-B), aux copolymère statistique ester boronique A2 et aux composé exogène A4 s'appliquent également aux procédés pour moduler la viscosité d'une composition lubrifiante.

➤ Autres objet selon l'invention.

**[0245]** Un autre objet de la présente invention est l'utilisation de la composition lubrifiante telle que définie ci-dessus pour lubrifier une pièce mécanique.

**[0246]** Dans la suite de la description, les pourcentages sont exprimés en poids par rapport au poids total de la composition lubrifiante.

**[0247]** 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.

**[0248]** Ainsi un autre objet de la présente invention est une composition pour lubrifier au moins un moteur, ladite composition comprenant, notamment consiste essentiellement en, une composition résultant du mélange de :

- 97% à 99,98% en poids d'une huile lubrifiante, et
- 0,1% à 3% en poids d'au moins copolymère statistique A1 tel que défini précédemment, notamment celui résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) et au moins un monomère de formule (II-B), d'au moins un copolymère statistique ester boronique A2 tel que défini

précédemment ; et

- 0,001% à 0,1% en poids au moins un composé exogène A4 tel que défini 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 en poids étant exprimé par rapport au poids total de ladite composition.

**[0249]** Dans une composition pour lubrifier au moins un moteur telle que définie ci-dessus, les copolymères 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) et au moins un monomère de formule (II-B), et les copolymères statistiques ester boronique A2 tels que définis précédemment peuvent s'associer et s'échanger de manière thermoréversible en présence du composé exogène A4; mais ils ne forment pas de réseaux tridimensionnels. Ils ne sont pas réticulés.

**[0250]** 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.

**[0251]** Dans un mode de réalisation de l'invention, la composition pour lubrifier au moins un moteur, ladite composition comprenant, notamment consiste essentiellement en, une composition résultant du mélange de :

- 82% à 99% en poids d'une huile lubrifiante, et
- 0,1% à 3% en poids d'au moins copolymère statistique A1 tel que défini précédemment, notamment celui résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) et au moins un monomère de formule (II-B), d'au moins un copolymère statistique ester boronique A2 tel que défini précédemment ; et
- 0,001% à 0,1% en poids au moins un composé exogène A4 tel que défini précédemment ;
- 0,5 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 en poids étant exprimé par rapport au poids total de ladite composition.

**[0252]** Les définitions et préférences relatives aux huiles lubrifiantes, aux 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) et au moins un monomère de formule (II-B), aux copolymère statistique ester boronique A2 et aux composé exogène A4 s'appliquent également aux compositions pour lubrifier au moins un moteur.

**[0253]** 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.

**[0254]** Ainsi un autre objet de la présente invention est une composition pour lubrifier au moins une transmission, ladite composition comprenant, notamment consiste essentiellement en, une composition résultant du mélange de :

- 85% à 99,49% en poids d'une huile lubrifiante, et
- 0,5% à 15% en poids d'au moins copolymère statistique A1 tel que défini précédemment, notamment celui résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) et au moins un monomère de formule (II-B), d'au moins un copolymère statistique ester boronique A2 tel que défini précédemment ; et
- 0,001% à 0,5% en poids au moins un composé exogène A4 tel que défini 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 en poids étant exprimé par rapport au poids total de ladite composition.

**[0255]** Dans une composition pour lubrifier au moins une transmission telle que définie ci-dessus, les copolymères 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) et au moins un monomère de formule (II-B), et les copolymères statistiques ester boronique A2 tels que définis précédemment peuvent s'associer et s'échanger de manière thermoréversible en présence du composé exogène A4; mais ils ne forment pas de réseaux tridimensionnels. Ils ne sont pas réticulés.

**[0256]** 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 épaississants, les dispersants, les modificateurs de frottements

et leurs mélanges.

**[0257]** Dans un mode de réalisation de l'invention, la composition pour lubrifier pour lubrifier au moins une transmission, ladite composition comprenant, notamment consiste essentiellement en, une composition résultant du mélange de :

- 70% à 99,39% en poids d'une huile lubrifiante, et
- 0,5% à 15% en poids d'au moins copolymère statistique A1 tel que défini précédemment, notamment celui résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) avec au moins un monomère de formule (II-A) et au moins un monomère de formule (II-B), d'au moins un copolymère statistique ester boronique A2 tel que défini précédemment ; et
- 0,001% à 0,5% en poids au moins un composé exogène A4 tel que défini 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-mousses, 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 4,1 à 41 cSt les pourcentages en poids étant exprimé par rapport au poids total de ladite composition.

**[0258]** Les définitions et préférences relatives aux huiles lubrifiantes, aux 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) et au moins un monomère de formule (II-B), aux copolymère statistique ester boronique A2 et aux composé exogène A4 s'appliquent également aux compositions pour lubrifier au moins une transmission.

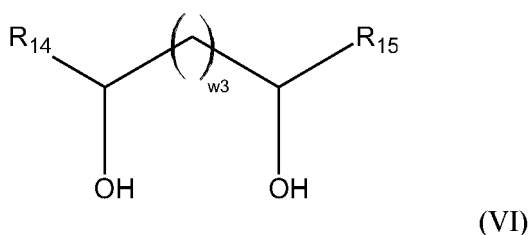
**[0259]** Les compositions de l'invention peuvent être utilisées pour les moteurs ou transmissions des véhicules légers, des poids-lourds mais aussi des navires.

**[0260]** 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 lubrifiante telle que définie ci-dessus.

**[0261]** Les définitions et préférences relatives aux huiles lubrifiantes, aux 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) et au moins un monomère de formule (II-B), aux copolymère statistique ester boronique A2 et aux composé exogène A4 s'appliquent également au procédé de lubrification d'au moins une pièce mécanique.

**[0262]** Un autre objet de la présente invention concerne l'utilisation d'au moins un composé choisi parmi les 1,2-diols ou de 1,3 diols pour moduler la viscosité d'une composition lubrifiante, ladite composition lubrifiante résultant du mélange d'au moins une huile lubrifiante, d'au moins un copolymère statistique polydiol A1 et d'au moins un copolymère statistique A2 comprenant au moins deux fonctions esters boroniques et pouvant s'associer avec ledit copolymère statistique polydiol A1 par au moins une réaction de transestérification.

**[0263]** De préférence, ces 1,2-diol ou 1,3 diols ont pour formule générale (VI) :



avec :

- $w_3$  un nombre entier égale à 0 ou 1 ;
- $R_{14}$  et  $R_{15}$  identiques ou différents choisis parmi le groupe formé par l'hydrogène et un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 24 atomes de carbone.

**[0264]** Dans un mode de réalisation, ces 1,2-diol ou 1,3 diols ont pour formule générale (VI) dans laquelle :

- $w_3$  est un nombre entier égal à 0 ou 1 ;
- $R_{14}$  et  $R_{15}$  sont différents, l'un des groupes  $R_{14}$  ou  $R_{15}$  est H et l'autre groupe  $R_{14}$  ou  $R_{15}$  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.

## EXEMPLES

[0265] Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

## 1 Synthèse de copolymères statistiques A1 porteurs de fonction diol

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

[0266] Dans un mode de réalisation, le copolymère statistique A1 de l'invention est obtenu selon le schéma réactionnel 10 suivant :

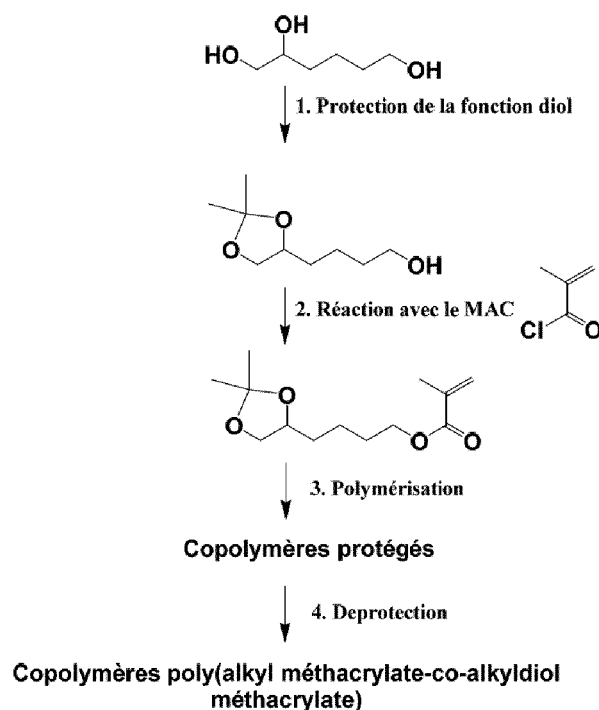


Schéma 10

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

[0267] 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<sup>ère</sup> étape :

[0268] 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 (4Å) 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  $\text{NaHCO}_3$  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  $4 \times 300$  mL de dichlorométhane. Les phases organiques sont regroupées et séchées sur  $\text{MgSO}_4$ . Le solvant est ensuite entièrement évaporé sous vide à 25°C au moyen d'un évaporateur rotatif.

#### 2<sup>ème</sup> étape :

[0269] 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

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 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 NaHCO<sub>3</sub> et de nouveau 4 × 300 mL d'eau. La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub>, 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 :

<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 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).

### 1.1.2 Synthèse de copolymères méthacrylates portant des fonctions diol

**[0270]** La synthèse des copolymères méthacrylates portant des fonctions diol s'effectue en deux étapes (étapes 3 et 4 du schéma réactionnel 10) :

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

**[0271]** Plus précisément, la synthèse du copolymère s'effectue selon le protocole suivant:

10,5 g (31,0 mmol) de méthacrylate de stéaryle (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.

**[0272]** On obtient ainsi un copolymère présentant une masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) de 51 400 g/mol, un indice de polydispersité ( $I_p$ ) de 1,20 et un degré de polymérisation moyen en nombre ( $DP_n$ ) de 184. 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.

**[0273]** La déprotection du copolymère s'effectue selon le protocole suivant :

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.

**[0274]** 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.

## 2. Synthèse du copolymère poly(alkyl méthacrylate-co-monomère ester boronique

**[0275]**

## ○ 2.1 : Synthèse du monomère acide boronique

Le monomère ester boronique est synthétisé selon le schéma réactionnel 11 suivant :

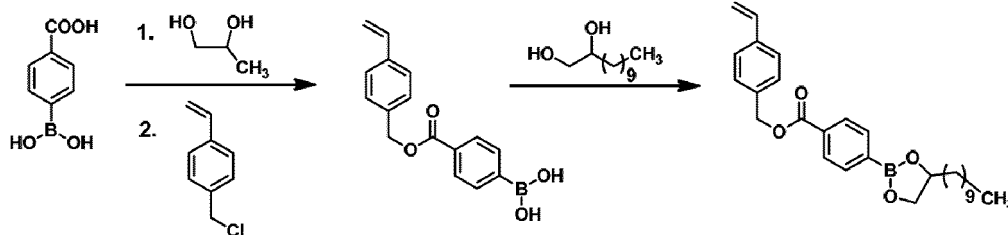


Schéma 11

**[0276]** 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.

1<sup>ère</sup> étape :

**[0277]** L'acide 4-carboxyphénylboronique (CPBA) (5,01 g ; 30,2 mmol) est introduit dans un bécher 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<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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<sub>4</sub> 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 :

<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDC13) 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<sup>ème</sup> étape :

**[0278]** 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.

**[0279]** Les caractéristiques sont les suivantes :

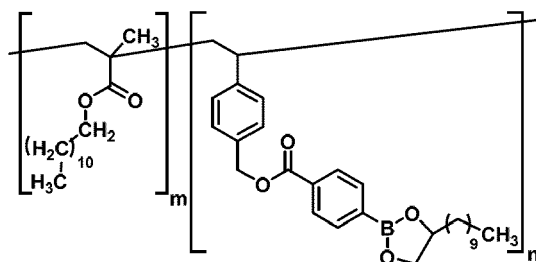
<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDC13) : Monomère ester boronique : δ : 8,06 (doublet, J = 8 Hz, 2H), 7,89 (doublet, J = 8 Hz, 2H), 7,51 (doublet, J = 4 Hz, 4H), 6,78 (doublet de doublets, J = 8 Hz et J = 16 Hz, 1H), 5,84 (doublet de doublets, J = 1,2 Hz et J = 17,6 Hz, 1H), 5,38 (singulet, 2H), 5,26 (doublet 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 Synthèse copolymère statistique A2 poly(alkyl méthacrylate-co-monomère ester boronique)

**[0280]** Le copolymère statistique A2 est obtenu selon le protocole suivant :

2,09 g d'un mélange monomère ester boronique et 1,2-dodécandiol 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  $\mu$ 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.

**[0281]** On obtient ainsi, un copolymère ayant la structure suivante :



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

**[0282]** Le copolymère ester boronique obtenu présente une masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) égale à 37 200 g/mol, un indice de polydispersité ( $I_p$ ) 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.

## 3. Etudes rhéologiques

### ◦ 3.1 Ingrédients pour la formulation de compositions A à H

#### Huile de base lubrifiante

**[0283]** 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 degré Celsius mesuré selon la norme ASTM D92 est de 230°C ;
- Son point d'écoulement (pour point en anglais) en degré Celsius mesuré selon la norme ASTM D97 est de -15°C.

#### Copolymère statistique polydiol A-1

**[0284]** Ce copolymère comprend 20% molaire de monomères ayant des fonctions diols. La longueur moyenne de chaîne latérale est de 13,8 atomes de carbone. Sa masse molaire moyenne en nombre est de 51 400 g/mol. Son indice de polydispersité est de 1,20. Son degré de polymérisation moyen en nombre ( $DP_n$ ) est de 184. 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. Ce copolymère est obtenu par selon la mise en œuvre du protocole décrit au paragraphe 1 ci-dessus.

**Copolyère statistique A-2 ester boronique :**

[0285] Ce copolymère comprend 4 % molaire de monomères ayant des fonctions esters boroniques. La longueur moyenne de chaînes latérale est supérieure à 12 atomes de carbone. Sa masse molaire moyenne en nombre est de 37 200 g/mol. Son indice de polydispersité est de 1,24. Son degré de polymérisation moyen en nombre (DP<sub>n</sub>) est de 166. Sa masse molaire moyenne en nombre et l'indice de polydispersité sont mesurés par mesure de chromatographie d'exclusion stérique en utilisant une calibration polystyrène. Ce copolymère est obtenu par la mise en œuvre du protocole décrit au paragraphe 2 ci-dessus.

**Composé A-4 :**

[0286] Le 1,2-dodécane-1,2-diol provient du fournisseur TCI®.

**3.2 Formulation de compositions pour l'étude de la viscosité****La composition A (comparatif) est obtenue de la manière suivante :**

[0287] 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<sub>n</sub>) égale à 106 000 g/mol, un indice de polydispersité (I<sub>p</sub>) 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.

[0288] Ce polyméthacrylate est utilisé comme additif améliorant l'indice de viscosité.

[0289] 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.

[0290] On obtient une solution à 4,2 % massique de ce polyméthacrylate.

[0291] Cette composition est utilisée comme référence pour l'étude de la viscosité. Elle représente le comportement rhéologique des compositions lubrifiantes commercialisées.

**La composition B (comparatif) est obtenue de la manière suivante :**

[0292] 6,75 g de copolymère polydiol A-1 et 60,7 g d'une 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 A-1.

[0293] On obtient une solution à 10% massique de copolymère polydiol A-1.

**La composition C (comparatif) est obtenue de la manière suivante :**

[0294] 6 g de la solution à 10% massique de copolymère polydiol A-1 dans une huile de base groupe III préparée précédemment sont introduits dans un flacon. 0,596 g de poly(ester boronique) A-2 et 9,01 g d'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 poly(ester boronique) A-2.

[0295] On obtient une solution à 3,8 % massique de copolymère polydiol A-1 et 3,8 % massique de copolymère poly(ester boronique) A-2.

**La composition D (selon l'invention) est obtenue de la manière suivante :**

[0296] 7,95 g de la composition C préparée précédemment sont introduits dans un flacon. 19,2 mg d'une solution à 5% massique d'1,2-dodécane-1,2-diol (composé A-4) dans une huile de base groupe III sont ajoutés à cette solution. La solution ainsi obtenue est maintenue sous agitation à 90°C pendant deux heures.

[0297] On obtient une solution à 3,8 % massique de copolymère polydiol A-1, 3,8 % massique de copolymère poly(ester boronique) A-2 et 10 % molaire d'1,2-dodécane-1,2-diol libre (composé A-4) par rapport aux fonctions ester boronique du copolymère poly(ester boronique) A-2.

**La composition E (selon l'invention) est obtenue de la manière suivante :**

[0298] 4,04 g de la composition C préparée précédemment sont introduits dans un flacon. 97,6 mg d'une solution à 5% massique d'1,2-dodécane-1,2-diol (composé A-4) dans une huile de base groupe III sont ajoutés à cette solution. La solution ainsi obtenue est maintenue sous agitation à 90°C pendant deux heures.



**[0299]** On obtient une solution à 3,8 % massique de copolymère polydiol A-1, 3,8 % massique de copolymère poly(ester boronique) A-2 et 100 % molaire d'1,2-dodécanediol libre (composé A-4) par rapport aux fonctions ester boronique du copolymère poly(ester boronique) A-2.

**La composition F (comparatif) est obtenue de la manière suivante :**

**[0300]** 0,80 g de copolymère poly(ester boronique) A-2 et 7,21 g d'une huile de base groupe III sont introduits dans un flacon. La solution ainsi obtenue est maintenue sous agitation à 90°C jusqu'à une dissolution complète du polymère.

**[0301]** On obtient une solution à 10% massique de copolymère poly(ester boronique) A-2.

### ◦ **3.2 Formulation de compositions pour l'étude de leur module élastique et de leur module visqueux**

**La composition G (comparatif) est obtenue de la manière suivante :**

**[0302]** 0,416 g de copolymère polydiol A1 et 0,46 g de copolymère poly(ester boronique) A-2, puis 8,01 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 une dissolution complète des polymères.

**[0303]** On obtient une solution à 4,7 % massique de copolymère polydiol A-1 et 5,2 % massique de copolymère poly(ester boronique) A-2.

**La composition H (selon l'invention) est obtenue de la manière suivante :**

**[0304]** 2,00 g de la solution G sont introduits dans un flacon. 40,5 mg de la solution à 5% massique d'1,2-dodécanediol (composé A-4) sont ajoutés. La solution ainsi obtenue est maintenue sous agitation à 90°C pendant 2 heures.

**[0305]** On obtient une solution à 4,7 % massique de copolymère polydiol A-1, 5,2 % massique de copolymère poly(ester boronique) A-2 et 66% molaire d'1,2-dodécanediol par rapport aux fonctions ester boronique du copolymère poly(ester boronique) A-2.

### ◦ **3.3 Appareillages et protocoles de mesure de la viscosité**

**[0306]** Les études rhéologiques ont été effectuées à l'aide d'un rhéomètre de Couette MCR 501 à contrainte contrôlée de la société Anton Paar.

**[0307]** Dans le cas des formulations de polymères qui ne forment pas de gels dans une huile de base du groupe III sur la plage de température de l'étude (compositions A à F), les mesures de rhéologie ont été réalisées 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 la vitesse de cisaillement de 0,01 à 1000 s<sup>-1</sup>. 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.

**[0308]** La viscosité relative calculée selon la formule suivante

$$(\eta_{relative} = \frac{\eta_{solution}}{\eta_{huile\ de\ base}})$$

a été 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 d'une huile de base de groupe III des systèmes polymères étudiés.

**[0309]** Dans le cas des formulations de polymères qui forment des gels dans une huile de base du groupe III sur la plage de température de l'étude (compositions G et H), les mesures de rhéologie ont été réalisées en utilisant une géométrie cône-plan de référence CP50 (diamètre = 50 mm, angle 2°). Le module élastique et le module visqueux ont été mesurés en fonction de la température pour une gamme de température variant de 10°C à 110°C. La vitesse de chauffage (et de refroidissement) a été fixée 0.003°C/s, la fréquence angulaire a été choisie à 1 rad/s avec le taux de déformation de 1%.

### ◦ 3.4 Résultats obtenus en rhéologie

**[0310]** La viscosité des compositions A à F a été étudiée pour une plage de températures allant de entre 10° à 110°C. La viscosité relative de ces compositions est illustrée en figures 5 et 6. Le copolymère statistique polydiol A-1, seul dans la composition B, ne permet pas une compensation de la perte de viscosité naturelle de l'huile de base de groupe III. Il en est de même pour le copolymère poly(ester boronique) A-2 lorsque ce copolymère est utilisé seul dans la composition F.

**[0311]** Lorsque le copolymère statistique polydiol A-1 et le copolymère poly(ester boronique) A-2 sont présents ensemble dans la même composition lubrifiante (composition C), on observe une compensation de la perte de viscosité naturelle de l'huile de base de groupe III plus importante que celle qui résulte de l'ajout du polymère polyméthacrylate dans l'huile de base de groupe III (composition A).

**[0312]** Lorsque la composition (composition C) comprend en outre 10 % molaire de d'1,2-dodécane diol libre (composé A-4) par rapport aux fonctions esters boroniques du copolymère poly(ester boronique) A-2 (composition D); on observe une légère diminution de la viscosité relative à basses températures (températures inférieures à 45°C) tandis que la compensation de la perte de viscosité à chaud est légèrement supérieure à celle de la composition C qui comprend le copolymère statistique polydiol A-1 et le copolymère poly(ester boronique) A-2.

**[0313]** Lorsque la composition (composition C) comprend en outre 100% molaire de d'1,2-dodécane diol libre (composé A-4) par rapport aux fonctions esters boroniques du copolymère poly(ester boronique) A-2 (composition E), on observe une baisse de la viscosité relative aux basses températures (températures inférieures à 45°C). Aux températures plus élevées, la composition résultant du mélange du copolymère statistique polydiols A-1, du copolymère poly(ester boronique) A-2 et du 1,2-dodécane diol (composé A-4) compense la perte de viscosité de l'huile de base du groupe III de manière comparable à celle obtenu avec le polymère polyméthacrylate dans l'huile de base de groupe III (composition A). Ainsi, en présence du 1,2-dodécane diol, les propriétés à froid de la composition E ont été améliorées par rapport à celles de la composition C. En outre, la composition E conserve toujours la propriété de compenser la perte de viscosité de l'huile de base du groupe III pour des températures élevées. Le 1,2-dodécane diol permet donc modifier en fonction de la température, la viscosité d'une composition lubrifiante résultant du mélange d'au moins un copolymère statistique polydiol A-1 et d'au moins un copolymère statistique A-2 poly(ester boronique) en contrôlant le taux d'association des chaînes de ces deux copolymères.

**[0314]** Le comportement rhéologique des compositions G et H a été étudié en fonction de la température (courbe d'hystérésis des figures n°7 et n°8). Ces deux compositions résultent du mélange dans une huile de base de groupe III du copolymère statistique polydiol A-1 et du copolymère statistique A-2 poly(ester boronique). La composition H comprend en outre du 1,2-dodécane diol (composé A-4).

**[0315]** L'intersection des courbes G' et G'' illustre le changement d'état des compositions, c'est-à-dire le passage d'un état liquide à un état gélifié lorsque la température augmente et le passage d'un état gélifié à un état liquide lorsque la température diminue.

**[0316]** Pour la composition G (figure n°7), on observe que la température à laquelle la composition passe d'un état liquide à un état gélifié s'effectue entre 95°C et 100°C. A cette température, les chaînes des copolymères A-1 et A-2 s'associent, s'échangent et forment un réseau tridimensionnel réticulé. Lorsqu'on diminue la température, on observe un nouveau changement d'état pour une température comprise entre 65° et 70°C. La composition passe d'un état gélifié à un état liquide où les chaînes de copolymères ne s'associent plus entre elles.

**[0317]** Pour la composition H (figure n°8), on observe un décalage de la valeur de la température à laquelle la composition change d'état. En effet, la composition H se gélifie pour une température comprise entre 105 et 110°C et passe à un état liquide pour une température comprise entre 70°C et 75°C. Le 1,2 dodécane diol (composé A-4) permet de moduler le comportement rhéologique de la composition H.

### Revendications

1. Composition d'additifs résultant du mélange d'au moins :

- un copolymère statistique polydiol A1,
- un copolymère statistique A2 comprenant au moins deux fonctions esters boroniques et pouvant s'associer avec ledit copolymère statistique polydiol A1 par au moins une réaction de transestérification,
- un composé exogène A4 choisi parmi les 1,2-diols et les 1,3-diols,

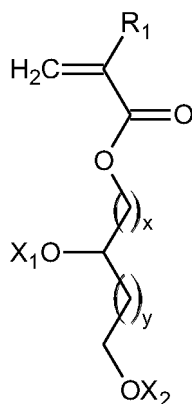
le ratio massique entre le copolymère statistique polydiol A1 et le copolymère statistique A2 (ratio A1/A2) allant de 0,005 à 200,

le pourcentage molaire de composé exogène A4 par rapport aux fonctions ester boronique du copolymère statistique

### EP 3 245 276 B1

A2 allant de 0,025 à 5000%,  
le copolymère statistique A1 résulte de la copolymérisation :

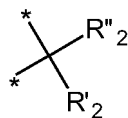
- d'au moins un premier monomère M1 de formule générale (I) :



(I)

dans laquelle :

- $\text{R}_1$  est choisi parmi le groupe formé par  $-\text{H}$ ,  $-\text{CH}_3$ , et  $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$  ;
- $x$  est un nombre entier allant de 1 à 18; de préférence de 2 à 18 ;
- $y$  est un nombre entier égal à 0 ou 1;
- $\text{X}_1$  et  $\text{X}_2$ , identiques ou différents, sont choisis parmi le groupe formé par l'hydrogène, le tétrahydropyranyle, le méthyloxyméthyle, le ter-butyle, le benzyle, le triméthylsilyle et le t-butyle diméthylsilyle ; ou bien
- $\text{X}_1$  et  $\text{X}_2$  forment avec les atomes d'oxygène un pont de formule suivante

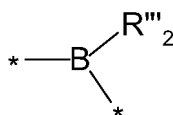


dans laquelle:

- les étoiles (\*) symbolisent les liaisons aux atomes d'oxygène,
- $\text{R}'_2$  et  $\text{R}''_2$ , identiques ou différents, sont choisis parmi le groupe formé par l'hydrogène et un alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{11}$ , de préférence le méthyle;

ou bien

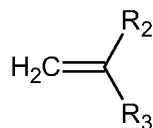
- $\text{X}_1$  et  $\text{X}_2$  forment avec les atomes d'oxygène un ester boronique de formule suivante :



dans laquelle :

- les étoiles (\*) symbolisent les liaisons aux atomes d'oxygène,
- $\text{R}'''_2$  est choisi parmi le groupe formé par un aryle en  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ , un aralkyle en  $\text{C}_7\text{-C}_{18}$  et alkyle en  $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ , de préférence un aryle en  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ ;

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



(II)

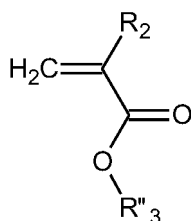
dans laquelle :

- $\text{R}_2$  est choisi parmi le groupe formé par  $-\text{H}$ ,  $-\text{CH}_3$  et  $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,
- $\text{R}_3$  est choisi parmi le groupe formé par un aryle en  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ , un aryle en  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$  substitué par un groupement  $\text{R}'_3$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{-O-R}'_3$ ,  $-\text{O-R}'_3$ ,  $-\text{S-R}'_3$  et  $-\text{C}(\text{O})\text{-N}(\text{H})\text{-R}'_3$  avec  $\text{R}'_3$  un groupe alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ ,

le pourcentage molaire de monomère M1 de formule (I) dans le copolymère statistique A1 allant de 1 à 30%, et le pourcentage molaire de monomères ayant des fonctions ester boronique dans le copolymère statistique A2 allant de 0,25 à 20%.

2. Composition d'additifs selon la revendication 1, dans laquelle le copolymère statistique A1 résulte de la copolymérisation d'au moins un monomère M1 avec au moins deux monomères M2 ayant des groupes  $\text{R}_3$  différents.

3. Composition d'additifs selon la revendication 2, dans laquelle l'un des monomères M2 du copolymère statistique A1 a pour formule générale (II-A) :

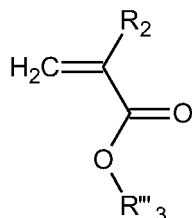


(II-A)

dans laquelle :

- $\text{R}_2$  est choisi parmi le groupe formé par  $-\text{H}$ ,  $-\text{CH}_3$  et  $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,
- $\text{R}''_3$  est un groupe alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{14}$ ,

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



(II-B)

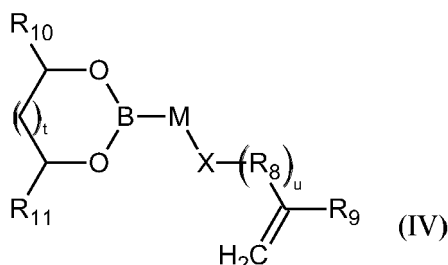
dans laquelle :

- $\text{R}_2$  est choisi parmi le groupe formé par  $-\text{H}$ ,  $-\text{CH}_3$  et  $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,
- $\text{R}'''_3$  est un groupe alkyle en  $\text{C}_{15}\text{-C}_{30}$ .

4. Composition d'additifs selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle le copolymère statistique A1 a un pourcentage molaire de monomère M1 de formule (I) dans ledit copolymère allant de 5 à 25%, de manière préférée allant de 9 à 21%.

5. Composition d'additifs selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle le copolymère statistique A2 résulte de la copolymérisation

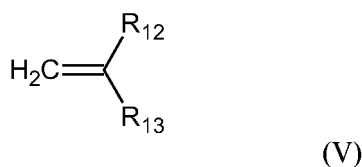
- d'au moins un monomère M3 de formule (IV) : dans laquelle :



- t est un nombre entier égal à 0 ou 1 ;
- u est un nombre entier égal à 0 ou 1 ;
- M et R<sub>8</sub> sont des groupes de liaison divalents, identiques ou différents, choisis parmi le groupe formé par un aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, un aralkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>24</sub> et un alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>, de préférence un aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>,
- 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'<sub>4</sub>)- et -O- avec R'<sub>4</sub> une chaîne hydrocarbonée comprenant de 1 à 15 atomes de carbone;
- R<sub>9</sub> est choisi parmi le groupe formé par -H, -CH<sub>3</sub> et -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> ;
- R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub> 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 ;

et dans laquelle la chaîne formée par l'enchaînement des groupes R<sub>10</sub>, M, X et (R<sub>8</sub>)<sub>u</sub> avec u égal à 0 ou 1 du monomère de formule générale (IV) du copolymère statistique A2 présente un nombre total d'atomes de carbone allant de 8 à 38, de préférence de 10 à 26,

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

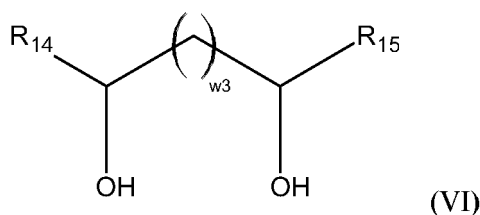


dans laquelle :

- R<sub>12</sub> est choisi parmi le groupe formé par -H, -CH<sub>3</sub> et -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>,
- R<sub>13</sub> est choisi parmi le groupe formé par un aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, un aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> substitué par un groupement R'<sub>13</sub>, -C(O)-O-R'<sub>13</sub>, -O-R'<sub>13</sub>, -S-R'<sub>13</sub> et -C(O)-N(H)-R'<sub>13</sub> avec R'<sub>13</sub> un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub> .

6. Composition d'additifs selon la revendication 5, dans laquelle le copolymère statistique A2 a un pourcentage molaire de monomère de formule (IV) dans ledit copolymère allant de 1 à 10%.

7. Composition d'additifs selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle le composé exogène A4 a pour formule générale (VI) :



avec :

$w_3$  un nombre entier égal à 0 ou 1 ;

$R_{14}$  et  $R_{15}$  identiques ou différents choisis parmi le groupe formé par l'hydrogène et un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 24 atomes de carbone.

8. Composition d'additifs selon la revendication 7 dans laquelle les substituants  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  et la valeur de l'indice (t) du monomère de formule (IV) du copolymère statistique A2 sont identiques respectivement aux substituants  $R_{14}$ ,  $R_{15}$  et à la valeur de l'indice  $w_3$ , du composé exogène A4 de formule (VI).

9. Composition d'additifs selon la revendication 7 dans laquelle au moins un des substituants  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  ou la valeur de l'indice (t) du monomère de formule (IV) du copolymère statistique A2 est différent respectivement des substituants  $R_{14}$ ,  $R_{15}$  ou de la valeur de l'indice  $w_3$ , du composé exogène A4 de formule (VI).

10. Composition d'additifs selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans laquelle le ratio massique entre le copolymère statistique polydiol A1 et le copolymère statistique A2 (ratio A1/A2) va de 0,05 à 20, de manière préférée de 0,1 à 10, de manière encore plus préférée de 0,2 à 5.

11. Composition lubrifiante résultant du mélange d'au moins :

- d'une huile lubrifiante ; et

- d'une composition d'additifs définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

12. Composition lubrifiante selon la revendication 11, dans laquelle le ratio massique entre le copolymère statistique A1 et le copolymère statistique A2 (ratio A1/A2) va de 0,005 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.

13. Composition lubrifiante selon la revendication 11 ou la revendication 12, dans laquelle le pourcentage molaire de composé exogène A4 par rapport aux fonctions ester boronique du copolymère statistique A2 va de 0,05 à 5000%, de préférence de 0,1% à 1000%, de manière encore plus préférée de 0,5% à 500%, de manière encore plus préférée de 1% à 150%.

14. Composition lubrifiante selon l'une des revendications 11 à 13, résultant du mélange d'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. Procédé pour moduler la viscosité d'une composition lubrifiante, le procédé comprenant au moins :

- la fourniture d'une composition lubrifiante résultant du mélange d'au moins une huile lubrifiante, d'au moins un copolymère statistique polydiol A1 et d'au moins un copolymère statistique A2 comprenant au moins deux fonctions esters boroniques et pouvant s'associer avec ledit copolymère statistique polydiol A1 par au moins une réaction de transestérification,

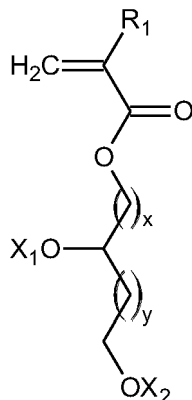
- l'ajout dans ladite composition lubrifiante d'au moins un composé exogène A4 choisi parmi les 1,2-diols et les 1,3-diols,

le ratio massique entre le copolymère statistique polydiol A1 et le copolymère statistique A2 (ratio A1/A2) allant de 0,005 à 200, le pourcentage molaire de composé exogène A4 par rapport aux fonctions ester boronique du copolymère statistique A2 allant de 0,025 à 5000%, et

### EP 3 245 276 B1

le copolymère statistique A1 résulte de la copolymérisation :

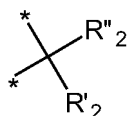
- d'au moins un premier monomère M1 de formule générale (I) :



(I)

dans laquelle :

- $\text{R}_1$  est choisi parmi le groupe formé par  $-\text{H}$ ,  $-\text{CH}_3$ , et  $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$  ;
- $x$  est un nombre entier allant de 1 à 18; de préférence de 2 à 18 ;
- $y$  est un nombre entier égal à 0 ou 1;
- $\text{X}_1$  et  $\text{X}_2$ , identiques ou différents, sont choisis parmi le groupe formé par l'hydrogène, le tétrahydropyranyle, le méthyloxyméthyle, le ter-butyle, le benzyle, le triméthylsilyle et le t-butyle diméthylsilyle ; ou bien
- $\text{X}_1$  et  $\text{X}_2$  forment avec les atomes d'oxygène un pont de formule suivante

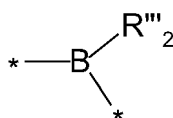


dans laquelle:

- les étoiles (\*) symbolisent les liaisons aux atomes d'oxygène,
- $\text{R}'_2$  et  $\text{R}''_2$ , identiques ou différents, sont choisis parmi le groupe formé par l'hydrogène et un alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{11}$ , de préférence le méthyle;

ou bien

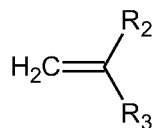
- $\text{X}_1$  et  $\text{X}_2$  forment avec les atomes d'oxygène un ester boronique de formule suivante :



dans laquelle :

- les étoiles (\*) symbolisent les liaisons aux atomes d'oxygène,
- $\text{R}'''_2$  est choisi parmi le groupe formé par un aryle en  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ , un aralkyle en  $\text{C}_7\text{-C}_{18}$  et alkyle en  $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ , de préférence un aryle en  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ ,

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



(II)

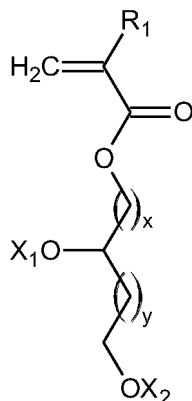
dans laquelle :

- $\text{R}_2$  est choisi parmi le groupe formé par  $-\text{H}$ ,  $-\text{CH}_3$  et  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  ;
- $\text{R}_3$  est choisi parmi le groupe formé par un aryle en  $\text{C}_6-\text{C}_{18}$ , un aryle en  $\text{C}_6-\text{C}_{18}$  substitué par un groupement  $\text{R}'_3$ ,  $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{R}'_3$  ;  $-\text{O}-\text{R}'_3$  ,  $-\text{S}-\text{R}'_3$  et  $-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{H})-\text{R}'_3$  avec  $\text{R}'_3$  un groupe alkyle en  $\text{C}_1-\text{C}_{30}$ ,

le pourcentage molaire de monomère M1 de formule (I) dans le copolymère statistique A1 allant de 1 à 30%, et le pourcentage molaire de monomères ayant des fonctions ester boronique dans le copolymère statistique A2 allant de 0,25 à 20%.

16. Utilisation d'au moins un composé choisi parmi les 1,2-diols ou de 1,3 diols pour moduler la viscosité d'une composition lubrifiante, ladite composition lubrifiante résultant du mélange d'au moins une huile lubrifiante, d'au moins un copolymère statistique polydiol A1 et d'au moins un copolymère statistique A2 comprenant au moins deux fonctions esters boroniques et pouvant s'associer avec ledit copolymère statistique polydiol A1 par au moins une réaction de transestérification, le ratio massique entre le copolymère statistique polydiol A1 et le copolymère statistique A2 (ratio A1/A2) allant de 0,005 à 200, le pourcentage molaire du composé choisi parmi les 1,2-diols ou de 1,3 diols par rapport aux fonctions ester boronique du copolymère statistique A2 allant de 0,025 à 5000%, et le copolymère statistique A1 résulte de la copolymérisation :

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



(I)

dans laquelle :

- $\text{R}_1$  est choisi parmi le groupe formé par  $-\text{H}$ ,  $-\text{CH}_3$ , et  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  ;
- $x$  est un nombre entier allant de 1 à 18; de préférence de 2 à 18 ;
- $y$  est un nombre entier égal à 0 ou 1;
- $\text{X}_1$  et  $\text{X}_2$ , identiques ou différents, sont choisis parmi le groupe formé par l'hydrogène, le tétrahydropyranyle, le méthyloxyméthyle, le ter-butyle, le benzyle, le triméthylsilyle et le t-butyle diméthylsilyle ;
- ou bien
- $\text{X}_1$  et  $\text{X}_2$  forment avec les atomes d'oxygène un pont de formule suivante

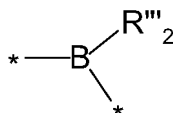




dans laquelle:

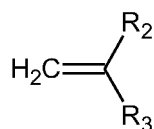
- les étoiles (\*) symbolisent les liaisons aux atomes d'oxygène,
- $R'_2$  et  $R''_2$ , identiques ou différents, sont choisis parmi le groupe formé par l'hydrogène et un alkyle en  $C_1-C_{11}$ , de préférence le méthyle; ou bien

-  $X_1$  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  $C_6-C_{18}$ , 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) :



(II)

dans laquelle :

- $R_2$  est choisi parmi le groupe formé par -H,  $-CH_3$  et  $-CH_2-CH_3$ ,
- $R_3$  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  $C_1-C_{30}$ ,

le pourcentage molaire de monomère M1 de formule (I) dans le copolymère statistique A1 allant de 1 à 30%, et le pourcentage molaire de monomères ayant des fonctions ester boronique dans le copolymère statistique A2 allant de 0,25 à 20%.

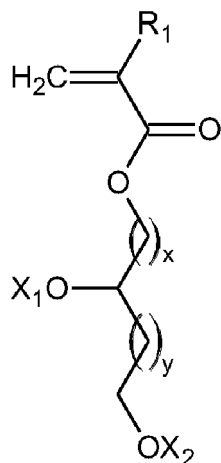
## Patentansprüche

1. Additivzusammensetzung, die aus dem Mischen von mindestens Folgendem resultiert:

- einem statistischen Polydiol-Copolymer A1;
- einem statistischen Copolymer A2, das mindestens zwei Boronsäureesterfunktionen umfasst und mit dem statistischen Polydiol-Copolymer A1 durch mindestens eine Umesterungsreaktion assoziieren kann,
- eine exogene Verbindung A4, die aus 1,2-Diolen und 1,3-Diolen ausgewählt ist,

wobei das Massenverhältnis zwischen dem statistischen Polydiol-Copolymer A1 und dem statistischen Copolymer A2 (Verhältnis A1/A2) im Bereich von 0,005 bis 200 liegt, wobei der Molprozentanteil von exogener Verbindung A4, bezogen auf die Boronsäureesterfunktionen des statistischen Copolymers A2, im Bereich von 0,025 bis 5000 % liegt, wobei das statistische Copolymer A1 aus der Copolymerisation von Folgendem resultiert:

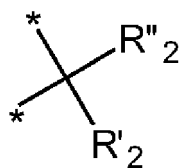
- mindestens einem ersten Monomer M1 der allgemeinen Formel (I):



(I)

in der:

- $\text{R}_1$  aus der aus  $-\text{H}$ ,  $-\text{CH}_3$  und  $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$  gebildeten Gruppe ausgewählt ist;
- $x$  eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 18, vorzugsweise von 2 bis 18, ist;
- $y$  eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 oder 1 ist;
- $\text{X}_1$  und  $\text{X}_2$  gleich oder verschieden sind und aus der aus Wasserstoff, Tetrahydropyranyl, Methyloxymethyl, tert-Butyl, Benzyl, Trimethylsilyl und t-Butyldimethylsilyl gebildeten Gruppe ausgewählt sind;
- oder auch
- $\text{X}_1$  und  $\text{X}_2$  mit den Sauerstoffatomen eine Brücke der folgenden Formel bilden:

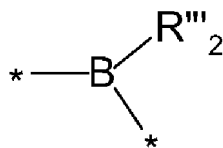


in der:

- die Sterne (\*) die Bindungen an die Sauerstoffatome symbolisieren,
- $\text{R}'_2$  und  $\text{R}''_2$  gleich oder verschieden sind und aus der aus Wasserstoff und einem  $\text{C}_1\text{-C}_{11}$ -Alkyl, vorzugsweise Methyl, gebildeten Gruppe ausgewählt sind;

oder auch

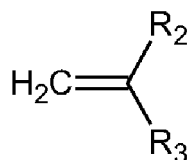
- $\text{X}_1$  und  $\text{X}_2$  mit den Sauerstoffatomen einen Boronsäureester der folgenden Formel bilden:



in der:

- die Sterne (\*) die Bindungen an die Sauerstoffatome symbolisieren,
- $\text{R}'''_2$  aus der aus einem  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -Aryl, einem  $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ -Aralkyl und einem  $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ -Alkyl, vorzugsweise einem  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -Aryl, gebildeten Gruppe ausgewählt sind;

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



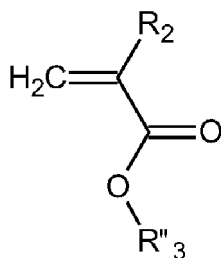
(II)

in der:

- $\text{R}_2$  aus der aus  $-\text{H}$ ,  $-\text{CH}_3$  und  $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$  gebildeten Gruppe ausgewählt ist;
- $\text{R}_3$  aus der aus einem  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -Aryl, einem  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -Aryl, das durch eine Gruppe  $\text{R}'_3$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{-O-R}'_3$ ,  $-\text{O-R}'_3$ ,  $-\text{S-R}'_3$  und  $-\text{C}(\text{O})\text{-N}(\text{H})\text{-R}'_3$  bestehenden Gruppe ausgewählt ist, wobei  $\text{R}'_3$  eine  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -Alkylgruppe ist,

wobei der Molprozentanteil von Monomer M1 der Formel (I) in dem statistischen Copolymer A1 im Bereich von 1 bis 30 % liegt und der Molprozentanteil von Monomeren mit Boronsäureesterfunktionen in dem statistischen Copolymer A2 im Bereich von 0,25 bis 20 % liegt.

2. Additivzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das statistische Copolymer A1 aus der Copolymerisation von mindestens einem Monomer M1 mit mindestens zwei Monomeren M2 mit verschiedenen Gruppen  $\text{R}_3$  resultiert.
3. Additivzusammensetzung nach Anspruch 2, wobei eines der Monomere M2 des statistischen Copolymers A1 die allgemeine Formel (II-A) aufweist:

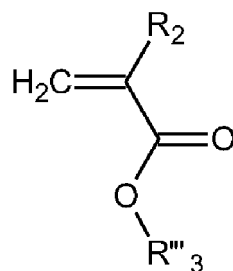


(II-A)

in der:

- $\text{R}_2$  aus der aus  $-\text{H}$ ,  $-\text{CH}_3$  und  $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$  gebildeten Gruppe ausgewählt ist;
- $\text{R}''_3$  eine  $\text{C}_1\text{-C}_{14}$ -Alkylgruppe ist,

und das andere Monomer M2 des statistischen Copolymers A1 die allgemeine Formel (II-B) aufweist:



(II-B)

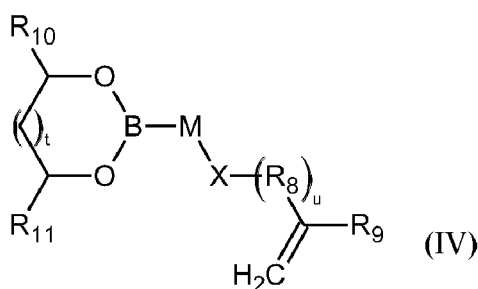
in der:

- $R_2$  aus der aus -H, -CH<sub>3</sub> und -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> gebildeten Gruppe ausgewählt ist;
- $R''_3$  eine C<sub>15</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylgruppe ist.

4. Additivzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das statistische Copolymer A1 einen Molprozentanteil von Monomer M1 der Formel (I) in dem Copolymer im Bereich von 5 bis 25 %, bevorzugt im Bereich von 9 bis 21 %, aufweist.

5. Additivzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das statistische Copolymer A2 aus der Copolymerisation von Folgendem resultiert:

- mindestens einem Monomer M3 der Formel (IV):

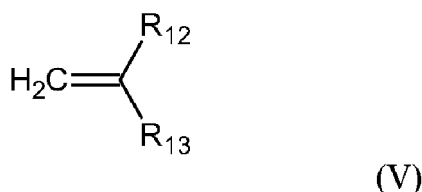


in der:

- $t$  eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 oder 1 ist;
- $u$  eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 oder 1 ist;
- $M$  und  $R_8$  gleich oder verschieden zweiwertige Verbindungsgruppen sind, die aus der aus einem C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Aryl, einem C<sub>7</sub>-C<sub>24</sub>-Aralkyl und einem C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl, vorzugsweise einem C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Aryl, gebildeten Gruppe ausgewählt sind,
- $X$  eine aus der aus -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-, -S-, -N(H)-, -N(R')<sub>4</sub> und -O- gebildeten Gruppe ausgewählte Funktion ist, wobei  $R'_4$  eine Kohlenwasserstoffkette mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen ist;
- $R_9$  aus der aus -H, -CH<sub>3</sub> und -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> gebildeten Gruppe ausgewählt ist;
- $R_{10}$  und  $R_{11}$  gleich oder verschieden sind und aus der aus Wasserstoff und einer Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise zwischen 4 und 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise zwischen 6 und 14 Kohlenstoffatomen, gebildeten Gruppe ausgewählt ist;

und wobei die durch die Verknüpfung der Gruppen  $R_{10}$ ,  $M$ ,  $X$  und  $(R_8)_u$  mit  $u$  gleich 0 oder 1 des Monomers der allgemeinen Formel (IV) des statistischen Copolymers A2 gebildete Kette eine Gesamtzahl von Kohlenstoffatomen im Bereich von 8 bis 38, vorzugsweise von 10 bis 26, aufweist,

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

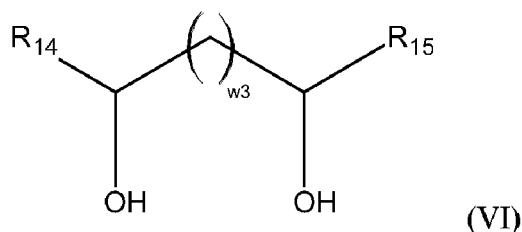


in der:

- $R_{12}$  aus der aus -H, -CH<sub>3</sub> und -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> gebildeten Gruppe ausgewählt ist;
- $R_{13}$  aus der aus einem C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Aryl, einem C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Aryl, das durch eine Gruppe  $R'_{13}$ , -C(O)-O- $R'_{13}$ , -O- $R'_{13}$ , -S- $R'_{13}$  und -C(O)-N(H)- $R'_{13}$  bestehenden Gruppe ausgewählt ist, wobei  $R'_{13}$  eine C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkylgruppe ist.

6. Additivzusammensetzung nach Anspruch 5, wobei das statistische Copolymer A2 einen Molprozentanteil von Monomer der Formel (IV) in dem Copolymer im Bereich von 1 bis 10 % aufweist.

7. Additivzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die exogene Verbindung A4 die folgende allgemeine Formel (VI) aufweist:



wobei:

$w_3$  eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 oder 1 ist;

$R_{14}$  und  $R_{15}$  gleich oder verschieden sind und aus der aus Wasserstoff und einer Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen gebildeten Gruppe ausgewählt sind.

8. Additivzusammensetzung nach Anspruch 7, wobei die Substituenten  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  und der Wert des Indexes (t) des Monomers der Formel (IV) des statistischen Copolymers A2 mit den Substituenten  $R_{14}$ ,  $R_{15}$  bzw. dem Wert des Indexes  $w_3$  der exogenen Verbindung A4 der Formel (VI) identisch sind.

9. Additivzusammensetzung nach Anspruch 7, wobei mindestens einer der Substituenten  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  oder der Wert des Indexes (t) des Monomers der Formel (IV) des statistischen Copolymers A2 von den Substituenten  $R_{14}$ ,  $R_{15}$  bzw. dem Wert des Indexes  $w_3$  der exogenen Verbindung A4 der Formel (VI) verschieden ist.

10. Additivzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das Massenverhältnis zwischen dem statistischen Polydiol-Copolymer A1 und dem statistischen Copolymer A2 (Verhältnis A1/A2) 0,05 bis 20, bevorzugt 0,1 bis 10, noch weiter bevorzugt 0,2 bis 5, beträgt.

11. Schmiermittelzusammensetzung, die aus dem Mischen von mindestens Folgendem resultiert:

- einem Schmieröl und
- einer Additivzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.

12. Schmiermittelzusammensetzung nach Anspruch 11, wobei das Massenverhältnis zwischen dem statistischen Copolymer A1 und dem statistischen Copolymer A2 (Verhältnis A1/A2) 0,005 bis 100, bevorzugt 0,05 bis 20, noch weiter bevorzugt 0,1 bis 10, noch weiter bevorzugt 0,2 bis 5 beträgt.

13. Schmiermittelzusammensetzung nach Anspruch 11 oder Anspruch 12, wobei der Molprozentanteil von exogener Verbindung A4, bezogen auf die Boronsäureesterfunktionen des statistischen Copolymers A2, im Bereich von 0,05 bis 5000 %, bevorzugt von 0,1 % bis 1000 %, noch weiter bevorzugt von 0,5 % bis 500 %, noch weiter bevorzugt von 1 % bis 150 %, liegt.

14. Schmiermittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 11 bis 13, die aus dem zusätzlichen Mischen mit einem funktionalen Additiv resultiert, welches aus der aus Detergentien, Verschleißschutzmitteln, Höchstdruckadditiven, zusätzlichen Antioxidantien, Polymeren, die den Viskositätsindex verbessern, Pour-Point-Verbesserern, Entschäumen, Korrosionsschutzadditiven, Verdickern, Dispergiernmitteln, Reibungsmodifikatoren und Mischungen davon gebildeten Gruppe ausgewählt ist.

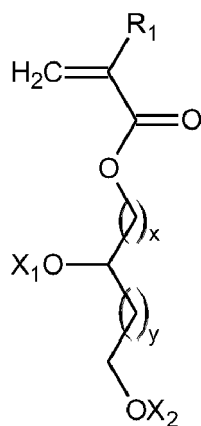
15. Verfahren zur Modulierung der Viskosität einer Schmiermittelzusammensetzung, wobei das Verfahren mindestens Folgendes umfasst:

- Bereitstellen einer Schmiermittelzusammensetzung, die aus dem Mischen von mindestens einem Schmieröl, mindestens einem statistischen Polydiol-Copolymer A1 und mindestens einem statistischen Copolymer A2,

das mindestens zwei Boronsäuresterefunktionen umfasst und mit dem statistischen Polydiol-Copolymer A1 durch mindestens eine Umesterungsreaktion assoziieren kann, resultiert,  
- Zugabe mindestens einer exogenen Verbindung A4, die aus 1,2-Diolen und 1,3-Diolen ausgewählt ist,

wobei das Massenverhältnis zwischen dem statistischen Polydiol-Copolymer A1 und dem statistischen Copolymer A2 (Verhältnis A1/A2) im Bereich von 0,005 bis 200 liegt, der Molprozentanteil von exogener Verbindung A4, bezogen auf die Boronsäureesterfunktionen des statistischen Copolymers A2, im Bereich von 0,025 bis 5000 % liegt und das statistische Copolymer A1 aus der Copolymerisation von Folgendem resultiert:

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

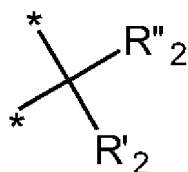


(I)

in der:

- $R_1$  aus der aus -H,  $-CH_3$  und  $-CH_2-CH_3$  gebildeten Gruppe ausgewählt ist;
  - $x$  eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 18, vorzugsweise von 2 bis 18, ist;
  - $y$  eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 oder 1 ist;
  - $X_1$  und  $X_2$  gleich oder verschieden sind und aus der aus Wasserstoff, Tetrahydropyranyl, Methyloxymethyl, tert-Butyl, Benzyl, Trimethylsilyl und t-Butyldimethylsilyl gebildeten Gruppe ausgewählt sind;
- oder auch

- $X_1$  und  $X_2$  mit den Sauerstoffatomen eine Brücke der folgenden Formel bilden:

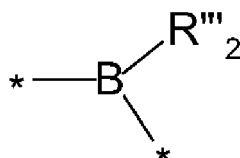


in der:

- die Sterne (\*) die Bindungen an die Sauerstoffatome symbolisieren,
- $R'_2$  und  $R''_2$  gleich oder verschieden sind und aus der aus Wasserstoff und einem  $C_1-C_{11}$ -Alkyl, vorzugsweise Methyl, gebildeten Gruppe ausgewählt sind;

oder auch

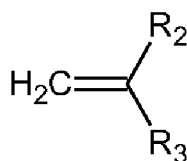
- $X_1$  und  $X_2$  mit den Sauerstoffatomen einen Boronsäureester der folgenden Formel bilden:



in der:

- die Sterne (\*) die Bindungen an die Sauerstoffatome symbolisieren,
- $\text{R}'''_2$  aus der aus einem  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -Aryl, einem  $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ -Aralkyl und einem  $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ -Alkyl, vorzugsweise einem  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -Aryl, gebildeten Gruppe ausgewählt sind;

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



(II)

in der:

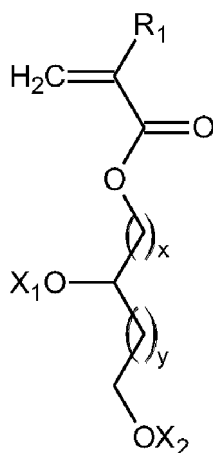
- $\text{R}_2$  aus der aus -H,  $-\text{CH}_3$  und  $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$  gebildeten Gruppe ausgewählt ist;
- $\text{R}_3$  aus der aus einem  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -Aryl, einem  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -Aryl, das durch eine Gruppe  $\text{R}'_3$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{-O-R}'_3$ ,  $-\text{O-R}'_3$ ,  $-\text{S-R}'_3$  und  $-\text{C}(\text{O})\text{-N}(\text{H})\text{-R}'_3$  bestehenden Gruppe ausgewählt ist, wobei  $\text{R}'_3$  eine  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -Alkylgruppe ist,

wobei der Molprozentanteil von Monomer M1 der Formel (I) in dem statistischen Copolymer A1 im Bereich von 1 bis 30 % liegt und der Molprozentanteil von Monomeren mit Boronsäureesterfunktionen in dem statistischen Copolymer A2 im Bereich von 0,25 bis 20 % liegt.

16. Verwendung mindestens einer Verbindung, die aus 1,2-Diolen und 1,3-Diolen ausgewählt ist, zur Modulierung der Viskosität einer Schmiermittelzusammensetzung, wobei die Schmiermittelzusammensetzung aus dem Mischen von mindestens einem Schmieröl, mindestens einem statistischen Polydiol-Copolymer A1 und mindestens einem statistischen Copolymer A2, das mindestens zwei Boronsäuresterefunktionen umfasst und mit dem statistischen Polydiol-Copolymer A1 durch mindestens eine Umesterungsreaktion assoziieren kann, resultiert, wobei das Massenverhältnis zwischen dem statistischen Polydiol-Copolymer A1 und dem statistischen Copolymer A2 (Verhältnis A1/A2) im Bereich von 0,005 bis 200 liegt,

wobei der Molprozentanteil der Verbindung, die aus aus 1,2-Diolen und 1,3-Diolen ausgewählt ist, bezogen auf die Boronsäureesterfunktionen des statistischen Copolymers A2, im Bereich von 0,025 bis 5000 % liegt und das statistische Copolymer A1 aus der Copolymerisation von Folgendem resultiert:

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

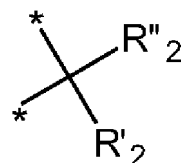


(I)

in der:

- $\text{R}_1$  aus der aus  $-\text{H}$ ,  $-\text{CH}_3$  und  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  gebildeten Gruppe ausgewählt ist;
- $x$  eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 18, vorzugsweise von 2 bis 18, ist;
- $y$  eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 oder 1 ist;
- $\text{X}_1$  und  $\text{X}_2$  gleich oder verschieden sind und aus der aus Wasserstoff, Tetrahydropyranyl, Methoxymethyl, tert-Butyl, Benzyl, Trimethylsilyl und t-Butyldimethylsilyl gebildeten Gruppe ausgewählt sind; oder auch

-  $\text{X}_1$  und  $\text{X}_2$  mit den Sauerstoffatomen eine Brücke der folgenden Formel bilden:

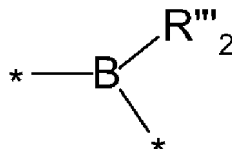


in der:

- die Sterne (\*) die Bindungen an die Sauerstoffatome symbolisieren,
- $\text{R}'_2$  und  $\text{R}''_2$  gleich oder verschieden sind und aus der aus Wasserstoff und einem  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{11}$ -Alkyl, vorzugsweise Methyl, gebildeten Gruppe ausgewählt sind;

oder auch

-  $\text{X}_1$  und  $\text{X}_2$  mit den Sauerstoffatomen einen Boronsäureester der folgenden Formel bilden:

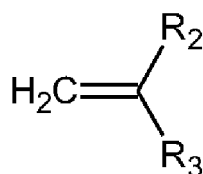


in der:

- die Sterne (\*) die Bindungen an die Sauerstoffatome symbolisieren,
- $\text{R}'''_2$  aus der aus einem  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{18}$ -Aryl, einem  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{18}$ -Aralkyl und einem  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl, vorzugsweise einem  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{18}$ -Aryl, gebildeten Gruppe ausgewählt sind;

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





(II)

in der:

- R<sub>2</sub> aus der aus -H, -CH<sub>3</sub> und -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> gebildeten Gruppe ausgewählt ist;
- R<sub>3</sub> aus der aus einem C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Aryl, einem C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Aryl, das durch eine Gruppe R'<sub>3</sub>, -C(O)-O-R'<sub>3</sub>, -O-R'<sub>3</sub>, -S-R'<sub>3</sub> und -C(O)-N(H)-R'<sub>3</sub> substituiert ist, bestehenden Gruppe ausgewählt ist, wobei R'<sub>3</sub> eine C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylgruppe ist,

wobei der Molprozentanteil von Monomer M1 der Formel (I) in dem statistischen Copolymer A1 im Bereich von 1 bis 30 % liegt und der Molprozentanteil von Monomeren mit Boronsäureesterfunktionen in dem statistischen Copolymer A2 im Bereich von 0,25 bis 20 % liegt.

## Claims

### 1. Composition of additives resulting from mixing at least:

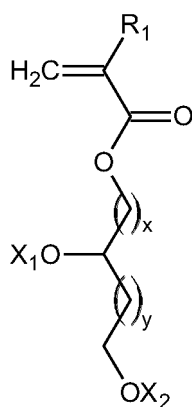
- a polydiol random copolymer A1,
- a random copolymer A2 comprising at least two boronic ester functions and able to associate with said polydiol random copolymer A1 by at least one transesterification reaction,
- an exogenous compound A4 selected from the 1,2-diols and the 1,3-diols,

wherein the weight ratio of the polydiol random copolymer A1 to the random copolymer A2 (A1/A2 ratio) ranges from 0.005 to 200,

the molar percentage of exogenous compound A4 relative to the boronic ester functions of the random copolymer A2 ranges from 0.025 to 5000%,

the random copolymer A1 results from the copolymerization:

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



(I)

in which:

- R<sub>1</sub> is selected from the group formed by -H, -CH<sub>3</sub>, and -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>;
- x is an integer ranging from 1 to 18; preferably from 2 to 18;

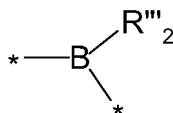
# EP 3 245 276 B1

- y is an integer equal to 0 or 1;
- $X_1$  and  $X_2$ , identical or different, are selected from the group formed by hydrogen, tetrahydropyranyl, methyloxymethyl, tert-butyl, benzyl, trimethylsilyl and t-butyl dimethylsilyl;
- or
- $X_1$  and  $X_2$  form, with the oxygen atoms, a bridge of the following formula



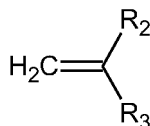
in which:

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



in which:

- the stars (\*) represent the bonds to the oxygen atoms,
  - $R'''_2$  is selected from the group formed by a  $C_6$ - $C_{18}$  aryl, a  $C_7$ - $C_{18}$  aralkyl and  $C_2$ - $C_{18}$  alkyl, preferably a  $C_6$ - $C_{18}$  aryl;
- with at least one second monomer M2 of general formula (II):



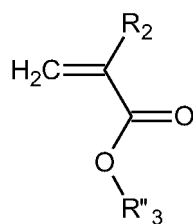
(II)

in which:

- $R_2$  is selected from the group formed by -H, - $CH_3$  and - $CH_2-CH_3$ ,
- $R_3$  is selected from the group formed by a  $C_6$ - $C_{18}$  aryl, a  $C_6$ - $C_{18}$  aryl substituted with an  $R'_3$  group, -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,

the molar percentage of monomer M1 of formula (I) in the random copolymer A1 ranging from 1 to 30%, and the molar percentage of monomer comprising boronic ester functions in random copolymer A2 ranging from 0.25 to 20%.

- Composition of additives according to claim 1, wherein the random copolymer A1 results from the copolymerization of at least one monomer M1 with at least two monomers M2 having different groups  $R_3$ .
- Composition of additives according to claim 2, wherein one of the monomers M2 of the random copolymer A1 has the general formula (II-A):

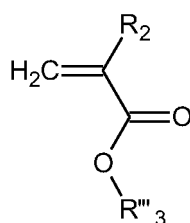


(II-A)

in which:

- $\text{R}_2$  is selected from the group formed by -H, -CH<sub>3</sub> and -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>,
- $\text{R}''_3$  is a C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> alkyl group,

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



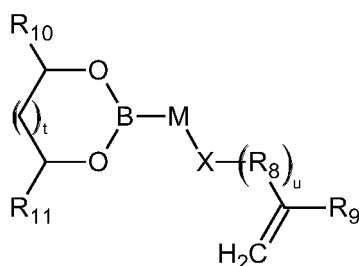
(II-B)

in which:

- $\text{R}_2$  is selected from the group formed by -H, -CH<sub>3</sub> and -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>,
- $\text{R}'''_3$  is a C<sub>15</sub>-C<sub>30</sub> alkyl group.

4. Composition of additives according to any one of claims 1 to 3, wherein the random copolymer A1 has a molar percentage of monomer M1 of formula (I) in said copolymer ranging from 5 to 25%, more preferably ranging from 9 to 21%.
5. Composition of additives according to any one of claims 1 to 4, wherein the random copolymer A2 results from the copolymerization

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



(IV)

in which:

- t is an integer equal to 0 or 1;
- u is an integer equal to 0 or 1;
- M and R<sub>8</sub> are divalent binding groups, identical or different, selected from the group formed by a C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>

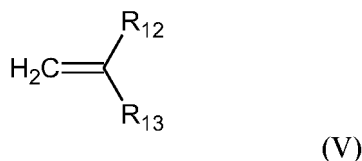
# EP 3 245 276 B1

aryl, a C<sub>7</sub>-C<sub>24</sub> aralkyl and a C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> alkyl, preferably a C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> aryl,

- X is a function selected from the group formed by -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-, -S-, -N(H)-, -N(R'<sub>4</sub>)- and -O- with R'<sub>4</sub> a hydrocarbon-containing chain comprising from 1 to 15 carbon atoms;
- R<sub>9</sub> is selected from the group formed by -H, -CH<sub>3</sub> and -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>;
- R<sub>10</sub> and R<sub>11</sub>, identical or different, are selected from the group formed by hydrogen and a hydrocarbon-containing group having from 1 to 24 carbon atoms, preferably between 4 and 18 carbon atoms, preferably between 6 and 14 carbon atoms;

and wherein the chain formed by the linking together of the R<sub>10</sub>, M, X and (R<sub>8</sub>)<sub>u</sub> groups with u equal to 0 or 1 of the monomer of general formula (IV) of the random copolymer A2 has a total number of carbon atoms ranging from 8 to 38, preferably from 10 to 26,

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

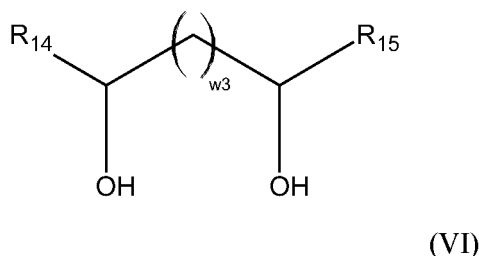


in which:

- R<sub>12</sub> is selected from the group formed by -H, -CH<sub>3</sub> and -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>,
- R<sub>13</sub> is selected from the group formed by a C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> aryl, a C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> aryl substituted with an R'<sub>13</sub> group, -C(O)-O-R'<sub>13</sub>, -O-R'<sub>13</sub>, -S-R'<sub>13</sub> and -C(O)-N(H)-R'<sub>13</sub> with R'<sub>13</sub> a C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub> alkyl group.

6. Composition of additives according to claim 5, wherein the random copolymer A2 has a molar percentage of monomer of formula (IV) in said copolymer ranging from 1 to 10%.

7. Composition of additives according to any one of claims 1 to 6, in which the exogenous compound A4 has the general formula (VI):



with:

w<sub>3</sub> an integer equal to 0 or 1;

R<sub>14</sub> and R<sub>15</sub>, identical or different, selected from the group formed by hydrogen and a hydrocarbon-containing group having from 1 to 24 carbon atoms.

8. Composition of additives according to claim 7, in which the substituents R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> and the value of the index (t) of the monomer of formula (IV) of the random copolymer A2 are identical respectively to the substituents R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> and to the value of the index w<sub>3</sub> of the exogenous compound A4 of formula (VI).

9. Composition of additives according to claim 7, in which at least one of the substituents R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> or the value of the index (t) of the monomer of formula (IV) of the random copolymer A2 is different respectively from the substituents R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> or the value of the index w<sub>3</sub> of the exogenous compound A4 of formula (VI).

10. Composition of additives according to any one of claims 1 to 9, in which the weight ratio of the polydiol random copolymer A1 to the random copolymer A2 (A1/A2 ratio) ranges from 0.05 to 20, more preferably from 0.1 to 10,

even more preferably from 0.2 to 5.

**11.** Lubricant composition resulting from mixing at least:

- a lubricating oil; and
- a composition of additives defined according to any one of claims 1 to 10.

**12.** Lubricant composition according to claim 11, in which the weight ratio of the random copolymer A1 to the random copolymer A2 (A1/A2 ratio) ranges from 0.005 to 100, preferably from 0.05 to 20, even more preferably from 0.1 to 10, even more preferably from 0.2 to 5.

**13.** Lubricant composition according to claim 11 or claim 12, wherein the molar percentage of exogenous compound A4 relative to the boronic ester functions of the random copolymer A2 ranges from 0.05 to 5000%, preferably ranges from 0.1% to 1000%, even more preferably from 0.5% to 500%, even more preferably from 1% to 150%.

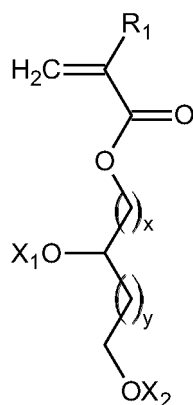
**14.** Lubricant composition according to any one of claims 11 to 13, resulting from additionally mixing a functional additive selected from the group formed by the detergents, antiwear additives, extreme pressure additives, additional anti-oxidants, viscosity index improving polymers, pour point improvers, antifoaming agents, anticorrosion additives, thickeners, dispersants, friction modifiers and mixtures thereof.

**15.** Process for modulating the viscosity of a lubricant composition, the process comprising at least:

- supplying a lubricant composition resulting from mixing at least one lubricating oil, at least one polydiol random copolymer A1 and at least one random copolymer A2 comprising at least two boronic ester functions and able to associate with said polydiol random copolymer A1 by at least one transesterification reaction,
- adding, to said lubricant composition, at least one exogenous compound A4 selected from the 1,2-diols and the 1,3-diols,

wherein the weight ratio of the polydiol random copolymer A1 to the random copolymer A2 (A1/A2 ratio) ranges from 0.005 to 200,  
the molar percentage of exogenous compound A4 relative to the boronic ester functions of the random copolymer A2 ranges from 0.025 to 5000%,  
the random copolymer A1 results from the copolymerization:

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



(I)

in which:

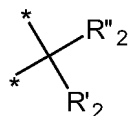
- $\text{R}_1$  is selected from the group formed by -H,  $-\text{CH}_3$ , and  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ;
- $x$  is an integer ranging from 1 to 18; preferably from 2 to 18;
- $y$  is an integer equal to 0 or 1;
- $\text{X}_1$  and  $\text{X}_2$ , identical or different, are selected from the group formed by hydrogen, tetrahydropyranyl,

# EP 3 245 276 B1

methyloxymethyl, tert-butyl, benzyl, trimethylsilyl and t-butyl dimethylsilyl;

or

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

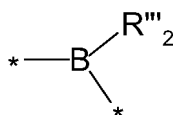


in which:

- the stars (\*) represent the bonds to the oxygen atoms,
- $R'_2$  and  $R''_2$ , identical or different, are selected from the group formed by hydrogen and a  $C_1$ - $C_{11}$  alkyl, preferably methyl;

or

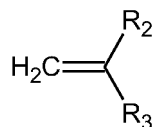
-  $X_1$  and  $X_2$  form, with the oxygen atoms, a boronic ester of the following formula:



in which:

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

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



(II)

in which:

- $R_2$  is selected from the group formed by -H, - $CH_3$  and - $CH_2-CH_3$ ,
- $R_3$  is selected from the group formed by a  $C_6$ - $C_{18}$  aryl, a  $C_6$ - $C_{18}$  aryl substituted with an  $R'_3$  group, -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,

the molar percentage of monomer M1 of formula (I) in the random copolymer A1 ranging from 1 to 30%, and the molar percentage of monomer comprising boronic ester functions in random copolymer A2 ranging from 0.25 to 20%.

16. Use of at least one compound selected from the 1,2-diols or the 1,3-diols for modulating the viscosity of a lubricant composition, said lubricant composition resulting from mixing at least one lubricating oil, at least one polydiol random copolymer A1 and at least one random copolymer A2 comprising at least two boronic ester functions and able to associate with said polydiol random copolymer A1 by at least one transesterification reaction,

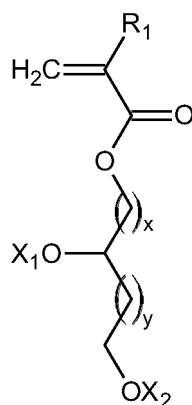
the weight ratio of the polydiol random copolymer A1 to the random copolymer A2 (A1/A2 ratio) ranges from 0.005 to 200,

the molar percentage of the compound selected from the 1,2-diols or the 1,3-diols relative to the boronic ester functions of the random copolymer A2 ranges from 0.025 to 5000%,

the random copolymer A1 results from the copolymerization:

# EP 3 245 276 B1

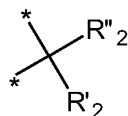
- of at least one first monomer M1 of general formula (I):



(I)

in which:

- $\text{R}_1$  is selected from the group formed by -H, - $\text{CH}_3$ , and - $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ;
- $x$  is an integer ranging from 1 to 18; preferably from 2 to 18;
- $y$  is an integer equal to 0 or 1;
- $\text{X}_1$  and  $\text{X}_2$ , identical or different, are selected from the group formed by hydrogen, tetrahydropyranyl, methyloxymethyl, tert-butyl, benzyl, trimethylsilyl and t-butyl dimethylsilyl;
- or
- $\text{X}_1$  and  $\text{X}_2$  form, with the oxygen atoms, a bridge of the following formula

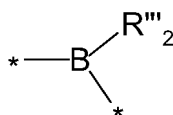


in which:

- the stars (\*) represent the bonds to the oxygen atoms,
- $\text{R}'_2$  and  $\text{R}''_2$ , identical or different, are selected from the group formed by hydrogen and a  $\text{C}_1\text{-C}_{11}$  alkyl, preferably methyl;

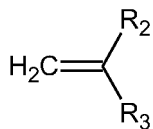
or

- $\text{X}_1$  and  $\text{X}_2$  form, with the oxygen atoms, a boronic ester of the following formula:



in which:

- the stars (\*) represent the bonds to the oxygen atoms,
- $\text{R}'''_2$  is selected from the group formed by a  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$  aryl, a  $\text{C}_7\text{-C}_{18}$  aralkyl and  $\text{C}_2\text{-C}_{18}$  alkyl, preferably a  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$  aryl;
- with at least one second monomer M2 of general formula (II):



(II)

in which:

- $\text{R}_2$  is selected from the group formed by -H, - $\text{CH}_3$  and - $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,
- $\text{R}_3$  is selected from the group formed by a  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$  aryl, a  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$  aryl substituted with an  $\text{R}'_3$  group, - $\text{C}(\text{O})\text{-O-R}_3$ ; - $\text{O-R}'_3$ , - $\text{S-R}'_3$  and - $\text{C}(\text{O})\text{-N}(\text{H})\text{-R}'_3$  with  $\text{R}'_3$  a  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$  alkyl group,

the molar percentage of monomer M1 of formula (I) in the random copolymer A1 ranging from 1 to 30%, and the molar percentage of monomer comprising boronic ester functions in random copolymer A2 ranging from 0.25 to 20%.



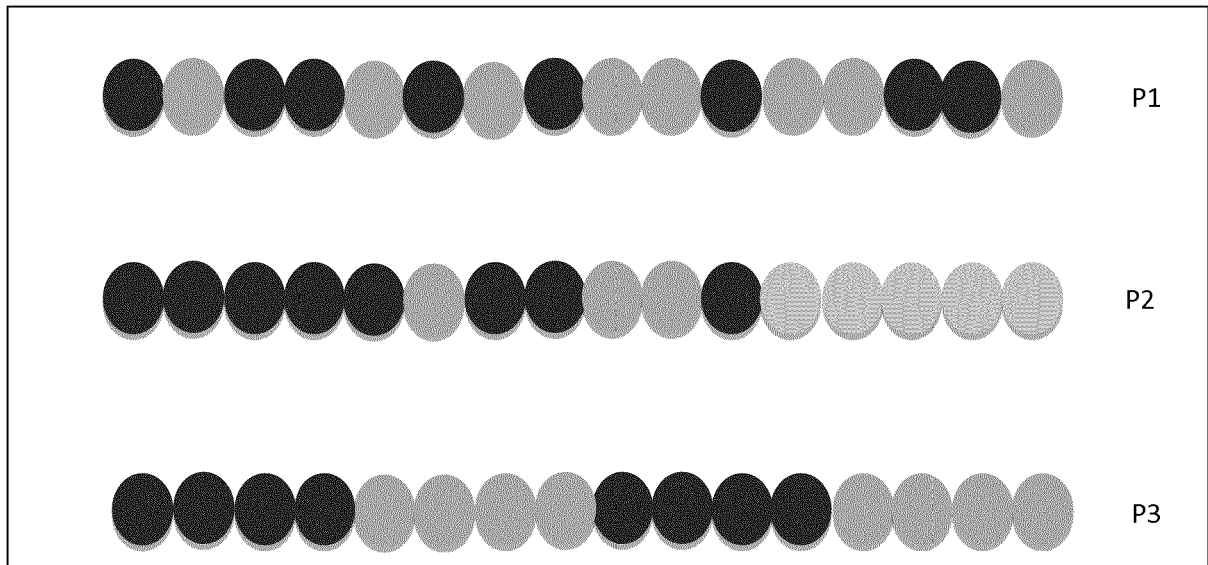


Figure 1

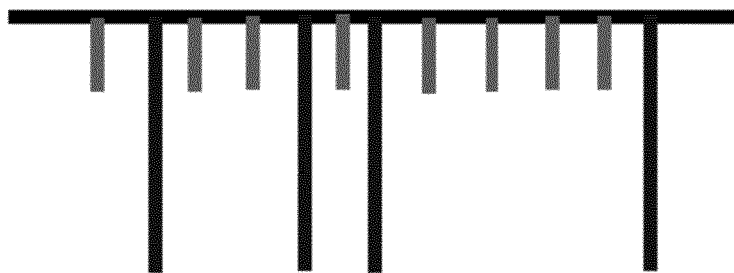


Figure 2

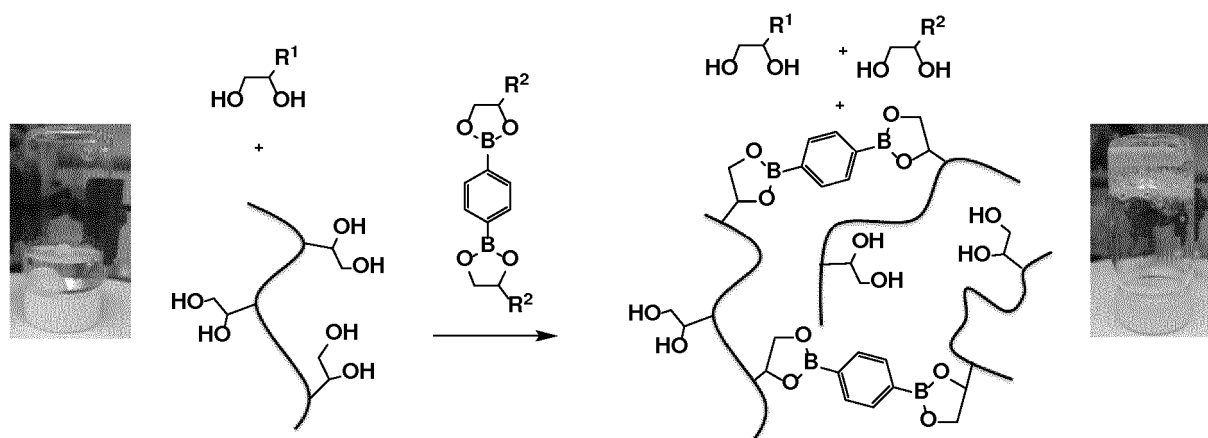


Figure 3

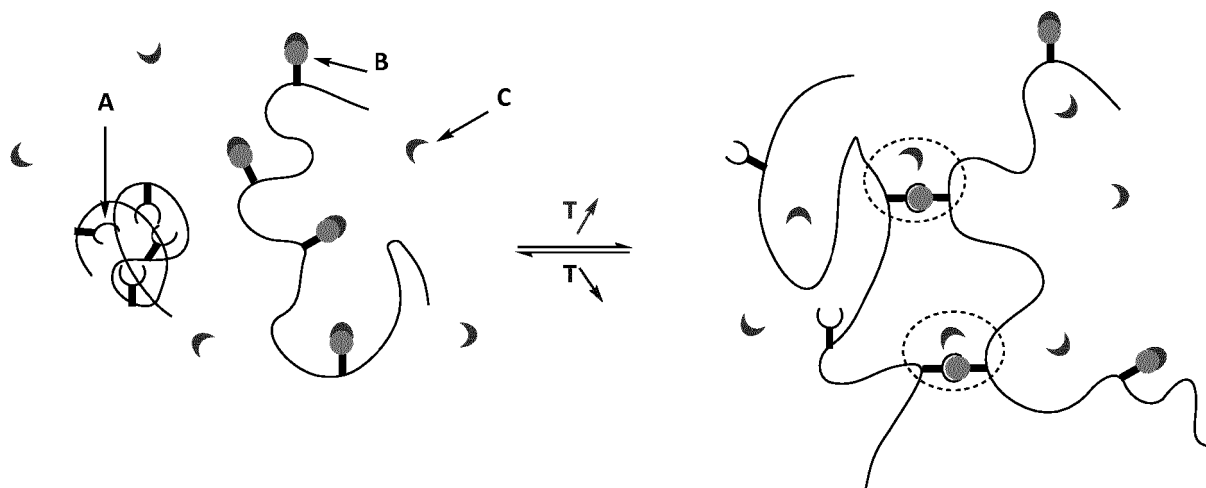


Figure 4

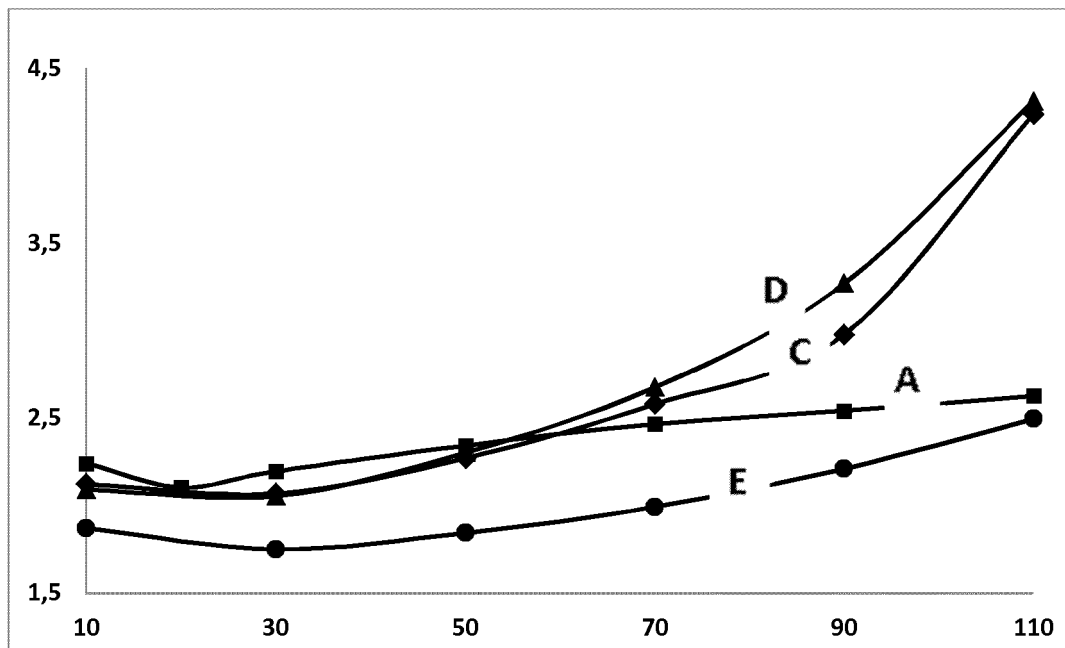


Figure 5

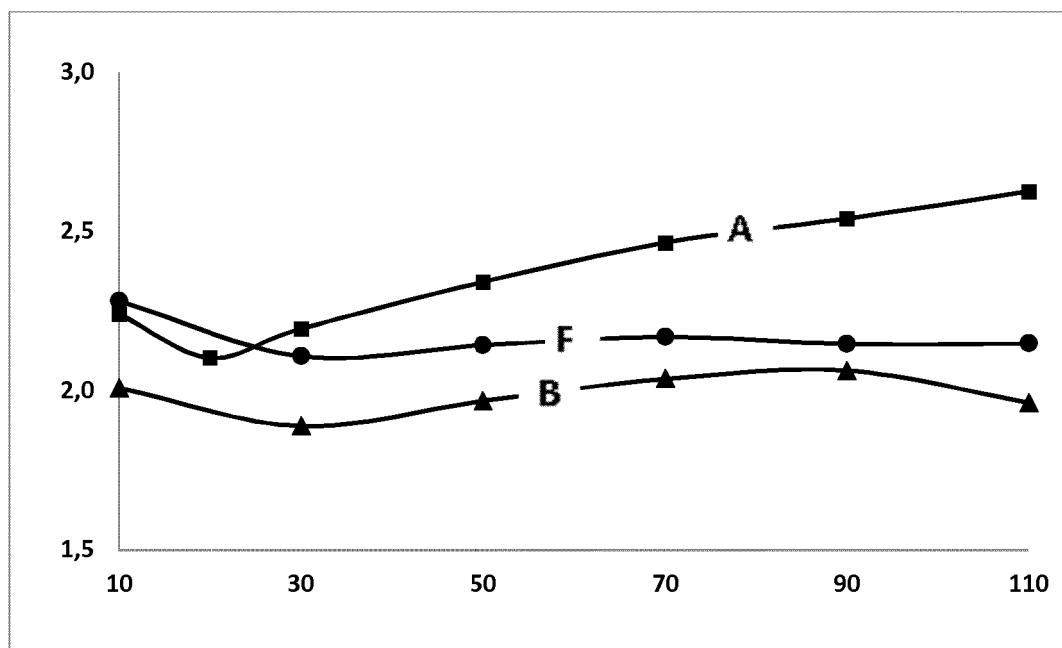


Figure 6

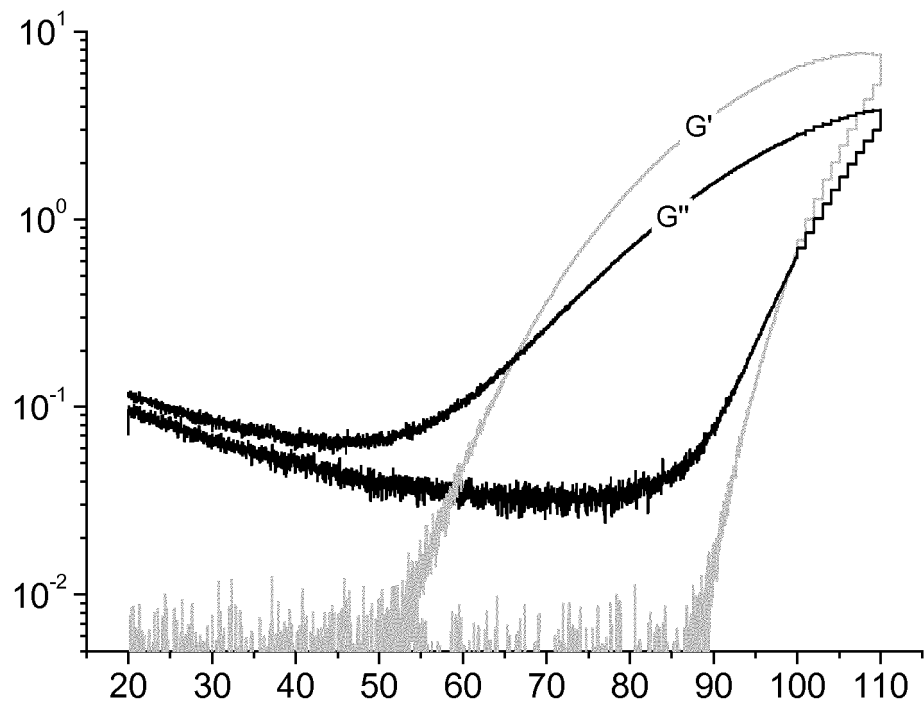


Figure 7

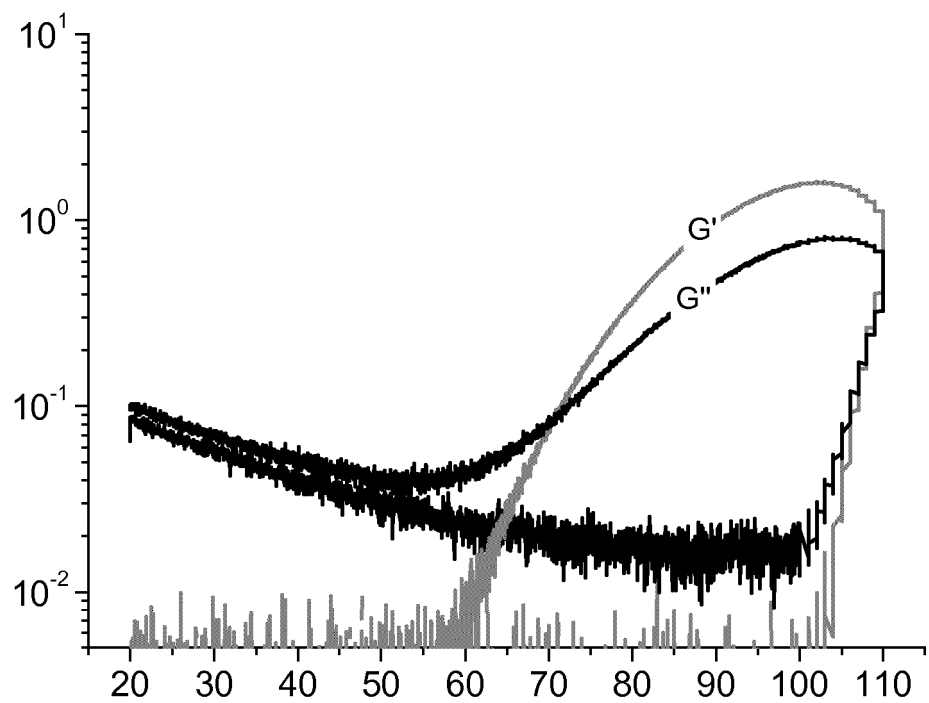


Figure 8

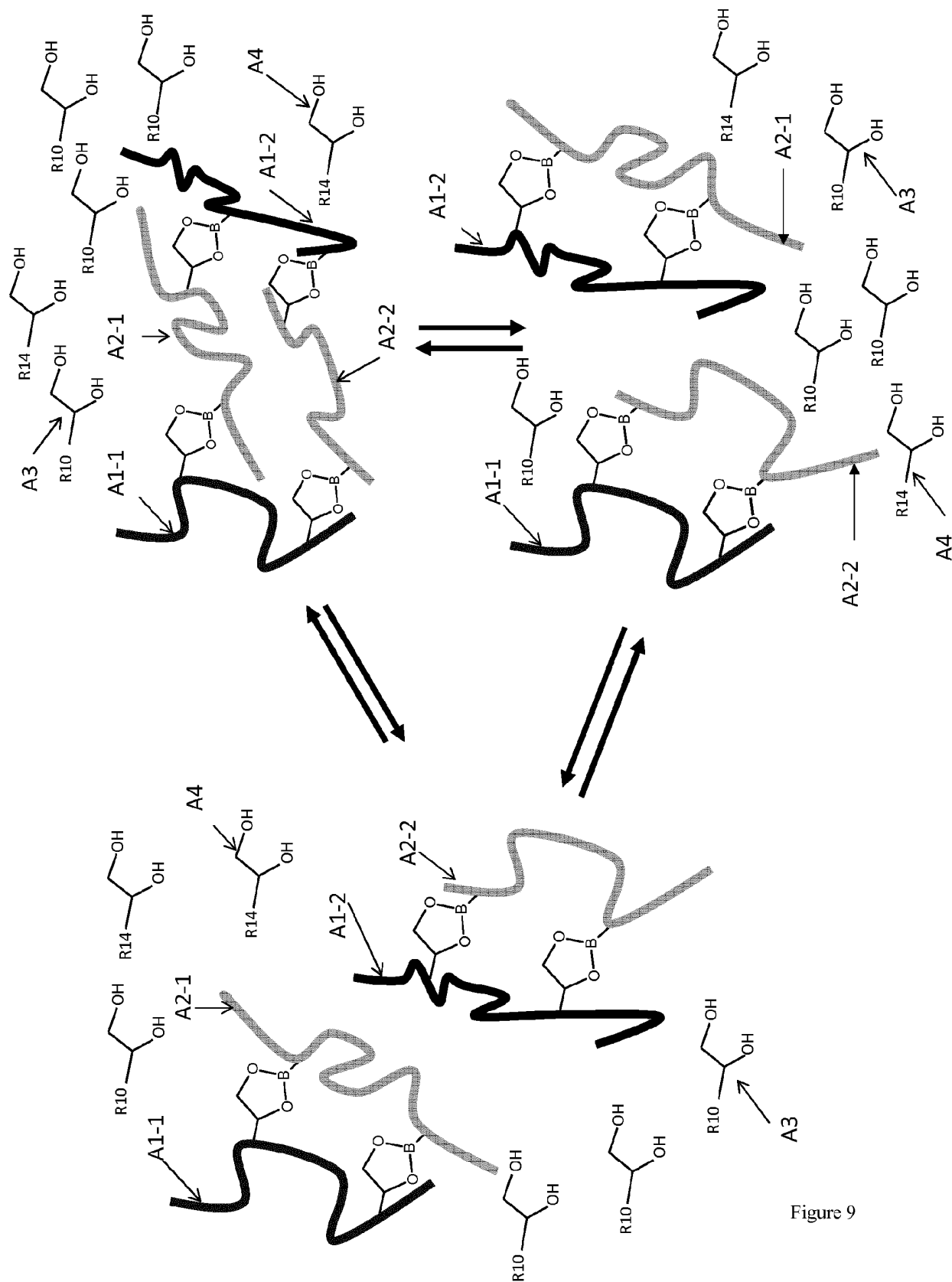


Figure 9

## 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 [0008]
- FR 2855180 [0009]

### Littérature non-brevet citée dans la description

- **MOAD, G. ; SOLOMON, D. H.** The Chemistry of Radical Polymerization. Elsevier Ltd, 2006, 639 [0086] [0143]
- **MATYASZEWSKI, K. ; DAVIS, T. P.** Handbook of Radical Polymerization. Wiley-Interscience, 2002, 936 [0086] [0143]
- **FONTANILLE, M. ; GNANOU, Y.** Chimie et physico-chimie des polymères. 2010, 546 [0108]