

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



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

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2024/200311 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C07F 5/02 (2006.01) C10M 139/00 (2006.01)
C10M 105/78 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2024/057867

(22) Date de dépôt international :

22 mars 2024 (22.03.2024)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

FR2302803 24 mars 2023 (24.03.2023) FR

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

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

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

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

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

Publiée:

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

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

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

(57) Abstract: The present application relates to a method for synthesising a spiroboronate compound, the method comprising at least one step of reacting at least one hydroxybenzoic acid, optionally substituted with at least one hydrocarbon group, with at least one boron compound carried out in the absence of a solvent. It also relates to a method for preparing a lubricant composition comprising at least one step of mixing the spiroboronate compound obtained at the end of the synthesis method with at least one lubricant base oil.

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



WO 2024/200311 A1

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

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

Technique antérieure

- 10 Les compositions lubrifiantes, dites encore plus simplement « lubrifiants », sont communément mises en œuvre dans les systèmes mécaniques à des fins principales de réduction des forces de frottement entre les différentes pièces métalliques en mouvement et pour prévenir une usure prématurée voire un endommagement de ces pièces, en particulier de leur surface.
- 15 Pour ce faire, une composition lubrifiante est classiquement composée d'une huile de base à laquelle sont généralement associés plusieurs additifs dédiés à stimuler les performances lubrifiantes de l'huile de base, mais aussi à procurer des performances supplémentaires.
- Parmi les additifs couramment utilisés dans le domaine des lubrifiants, peuvent être mentionnés les additifs détergents, qui permettent d'éviter la formation de dépôts à la surface
- 20 des pièces métalliques, nocifs pour le système mécanique, par dissolution des produits secondaires d'oxydation et de combustion.
- A ce titre, il a déjà été proposé de mettre en œuvre des composés spiro, en particulier spiroboronates, à titre d'additif détergent et/ou antioxydant dans une composition lubrifiante destinée à un système de motorisation ou encore pour prévenir et/ou diminuer la combustion
- 25 anormale ou le cliquetis d'un système de motorisation mobile ou stationnaire. La demande WO 2006/022934 décrit par ailleurs une composition lubrifiante comprenant une huile lubrifiante et un additif détergent/anti-oxydant produit de la réaction entre un composé organique acide et un composé de bore.
- La synthèse la plus courante des composés spiroboronates est réalisée à partir d'acide
- 30 salicylique ou un dérivé d'acide salicylique et un composé de bore, en particulier l'acide borique, dans un milieu solvant constitué d'un ou plusieurs solvants apolaires et/ou solvants

polaires protiques, en particulier d'un ou plusieurs solvants aromatiques tels que le toluène ou le naphtha.

5 Toutefois, l'utilisation de solvants, en particulier de solvants aromatiques, est problématique à plusieurs titres.

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

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

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

Exposé de l'invention

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

Plus particulièrement, l'invention concerne, selon un premier de ses aspects, un procédé de synthèse d'un composé spiroboronate, comprenant au moins une étape de réaction entre au moins un acide hydroxybenzoïque, optionnellement substitué par au moins un groupement
25 hydrocarboné, et au moins un composé boré, opérée en l'absence de solvant.

Par « *en l'absence de solvant* » ou encore « *sans solvant* », on entend que au moins l'étape de réaction entre l'acide hydroxybenzoïque optionnellement substitué et le composé boré est réalisée en l'absence de tout solvant.

30

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

permet de synthétiser efficacement un composé spiroboronate.

Il a ainsi été démontré qu'il est tout à fait possible de produire un composé spiroboronate sans solvant, et ainsi de pallier les problématiques humaines, environnementales et économiques causées par de tels solvants, toujours présents dans les procédés de synthèse
5 de spiroboronates connus à ce jour.

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

10

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

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

15

Brève description des dessins

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

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

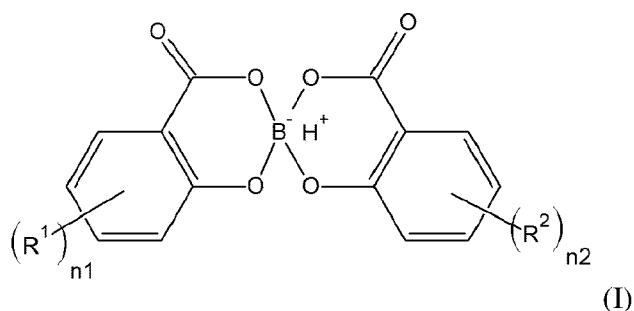
Description détaillée

COMPOSE SPIROBORONATE

25 Comme indiqué précédemment, un procédé selon l'invention vise à synthétiser des composés spiroboronates.

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

[Chem 1]



dans laquelle :

n_1 et n_2 valent, indépendamment l'un de l'autre, 0, 1 ou 2 ; et

R^1 et R^2 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupement hydrocarboné
 5 comprenant de 1 à 50 atomes de carbone, en particulier de 5 à 25 atomes de carbone, et plus particulièrement de 10 à 20 atomes de carbone.

Les groupements hydrocarbonés considérés selon l'invention peuvent être éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes, par exemple -O-, -NH-, -N= et/ou -S-, en
 10 particulier -O- ou -NH- ; et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes -OH, -NH₂ et/ou -SH, en particulier -OH ou -NH₂.

Selon un mode de réalisation particulier, les groupements R^1 et R^2 sont uniquement composés d'atomes de carbone et d'hydrogène.

Les groupements hydrocarbonés peuvent être notamment des groupes alkyles, alcényles,
 15 aryles ou aralkyles.

Selon un mode de réalisation particulier, les substituants R^1 et R^2 représentent, indépendamment l'un de l'autre, une chaîne aliphatique, linéaire ou ramifiée, comprenant
 20 de 1 à 50 atomes de carbone, en particulier de 5 à 30 atomes de carbone, notamment de 8 à 25 atomes de carbone, et plus particulièrement de 10 à 20 atomes de carbone.

Dans un mode de réalisation particulier, les substituants R^1 et R^2 peuvent représenter, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle, de préférence linéaire, en C₁ à C₅₀ ; en
 particulier en C₅ à C₃₀, notamment en C₈ à C₂₅, et plus particulièrement en C₁₀ à C₂₀, par exemple en C₁₈.

25

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

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

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

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

Selon un mode de réalisation particulier, le composé spiroboronate synthétisé par un procédé selon l'invention est de formule (I) précitée, dans laquelle :

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

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

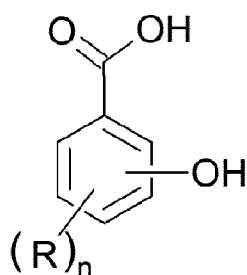
ACIDE HYDROXYBENZOÏQUE

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

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

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

[Chem 2]



(II)

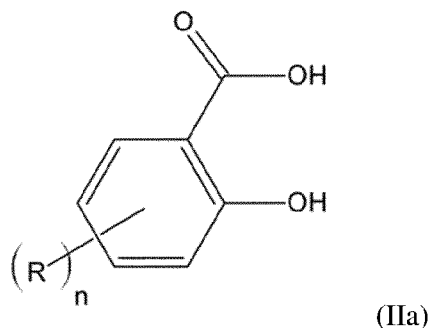
- dans laquelle R est tel que défini précédemment pour R^1 et R^2 des composés spiroboronates de formule (I), et n est tel que défini précédemment pour n_1 et n_2 .

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

Selon un mode de réalisation, l'acide hydroxybenzoïque optionnellement substitué est choisi

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

[Chem 3]



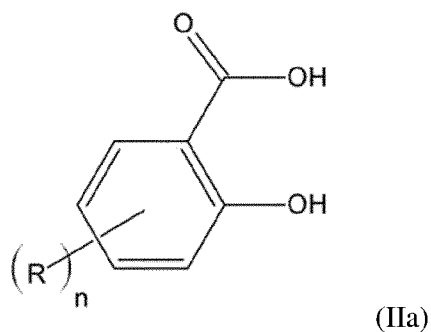
dans laquelle n vaut 0, 1 ou 2 ; et

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

Ainsi, selon un mode de réalisation, un procédé de synthèse d'un composé spiroboronate selon l'invention comprend au moins une étape de réaction entre :

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

[Chem 4]



dans laquelle n vaut 0, 1 ou 2 ; et

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

carbone ; et

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

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

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

Selon un mode de réalisation particulier, n vaut 0.

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

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

Selon un mode de réalisation particulier, un procédé selon l'invention met en œuvre un dérivé d'acide salicylique de formule (IIa) précitée, dans laquelle :

- 20 n vaut 1 ou 2, de préférence n vaut 1 ; et

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

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

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

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

COMPOSE BORE

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

- 10 Un composé boré au sens de l'invention entend désigner tout composé à base de bore.
En particulier, un composé boré peut-être choisi parmi l'acide borique ($B(OH)_3$), les acides boroniques, les esters boriques et boroniques, l'oxyde de bore et les complexes d'acide borique.

- Plus particulièrement, le composé boré peut être choisi parmi l'acide borique ; l'oxyde de bore ; les complexes d'acide borique ; les borates de trialkyle, en particulier dans lesquels les groupes alkyles comprennent indépendamment les uns des autres de 1 à 4 atomes de carbone ; les acides boroniques présentant un groupement C_1 - C_{12} alkyle ; les acides boriques substitués par deux groupements alkyles, en particulier en C_1 à C_{12} ; les acides boriques substitués par deux groupements aryles, en particulier en C_6 à C_{12} ; les acides boriques substitués par un ou deux groupements aralkyle, en particulier en C_7 à C_{12} , et des dérivés de ces composés obtenus par substitution d'au moins un groupe alkyle par un ou plusieurs groupe alcoxy.
- 15
20

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

- 25 Selon un mode de réalisation, le composé boré est choisi parmi l'acide borique, les acides boroniques, l'oxyde de bore et les complexes d'acide borique, plus particulièrement parmi l'acide borique, l'oxyde de bore ; les complexes d'acide borique ; les acides boroniques présentant un groupement C_1 - C_{12} alkyle ; les acides boriques substitués par deux groupements alkyles, en particulier en C_1 à C_{12} ; les acides boriques substitués par deux groupements aryles, en particulier en C_6 à C_{12} ; les acides boriques substitués par un ou deux
- 30

groupements aralkyle, en particulier en C₇ à C₁₂, et des dérivés de ces composés obtenus par substitution d'au moins un groupe alkyle par un ou plusieurs groupe alcoxy.

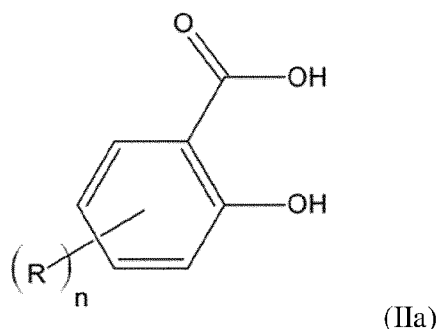
Selon un mode de réalisation particulier le composé boré est l'acide borique.

5

Ainsi, selon un mode de réalisation, un procédé de synthèse d'un composé spiroboronate comprend au moins une étape de réaction entre :

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

10 [Chem 5]



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

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

15

- de l'acide borique,

ladite réaction étant opérée en l'absence de solvant.

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

20 - « groupement hydrocarboné », un radical saturé ou non, linéaire, ramifié ou cyclique, aromatique ou non, comprenant du carbone et de l'hydrogène ;

- « chaîne aliphatique », un groupe hydrocarboné constitué exclusivement d'atomes de carbone et d'hydrogène, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, non aromatique. De préférence, une chaîne aliphatique est une chaîne alkyle ;

25 - « alkyle », un groupe aliphatique saturé, linéaire ou ramifié ; par exemple, un alkyle en C_x à C_z représente une chaîne carbonée saturée de x à z atomes de carbone, linéaire ou ramifiée ;

- « alcényle », un groupe aliphatique mono- ou poly-insaturé, linéaire ou ramifié ;

- « aryle », un groupe aromatique mono- ou polycyclique, en particulier comprenant entre 6 et 10 atomes de carbones. A titre d'exemple de groupe aryle, on peut citer les groupes phényle ou naphthyle ;
 - « aralkyle », un groupe aryle tel que défini précédemment, substitué par au moins un
- 5 groupe alkyle tel que défini précédemment.

CONDITIONS

Comme évoqué précédemment, un procédé selon l'invention comprend au moins une étape de réaction entre : au moins un acide hydroxybenzoïque optionnellement substitué par au

10 moins un groupement hydrocarboné ; et au moins un composé boré, qui est réalisée en l'absence de solvant.

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

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

15 du texte.

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

20

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

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

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

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

5

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

10

Selon un mode de réalisation, un procédé selon l'invention comprend en outre, une étape subséquente de refroidissement du milieu réactionnel, en particulier à une température comprise entre 0 °C et 70 °C, notamment entre 20 °C et 70 °C, typiquement à 60 °C.

15

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

20

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

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

25

30

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

En particulier, un procédé selon l'invention ne comprend aucune étape de neutralisation du composé spiroboronate synthétisé selon le procédé détaillé ci-dessus avec au moins une amine. De préférence, un procédé selon l'invention ne comprend aucune étape de réaction entre un composé spiroboronate synthétisé selon le procédé détaillé ci-dessus et une amine.

5

APPLICATION DU PROCEDE

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

- 10 En particulier, un composé spiroboronate récupéré à l'issue d'un procédé selon l'invention peut être utilisé directement pour formuler une composition lubrifiante. Alternativement, un composé spiroboronate récupéré à l'issue d'un procédé selon l'invention peut subir au moins une étape subséquente visant à purifier le composé, par exemple par élimination de toute trace des réactifs de départ, en particulier d'acide hydroxybenzoïque optionnellement substitué et de composé boré.
- 15

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

- (a) au moins une étape de réaction entre au moins un acide hydroxybenzoïque optionnellement substitué par au moins un groupement hydrocarboné et au moins un composé boré, en l'absence de solvant ;
- 20 (b) au moins une étape de mélange du composé spiroboronate obtenu à l'issue de l'étape (a) avec au moins une huile de base lubrifiante ; et
- (c) éventuellement au moins une étape d'ajout d'au moins un additif lubrifiant dans le mélange obtenu à l'étape (b), en particulier distinct d'un composé spiroboronate.
- 25

- En particulier, l'étape (a) correspond au procédé de synthèse d'un composé spiroboronate selon l'invention. Il est ainsi entendu que l'ensemble des caractéristiques et modes particuliers relatifs au procédé de synthèse d'un composé spiroboronate, s'applique également au procédé de préparation d'une composition lubrifiante selon l'invention.
- 30

Le composé spiroboronate issu d'un procédé selon l'invention peut être récupéré selon toute méthode usuelle connue de l'homme du métier, en particulier afin d'être mélangé à au moins une huile de base lubrifiante.

- 5
- La ou les huiles de base lubrifiantes sont des huiles de base conventionnellement utilisées dans le domaine des lubrifiants, telles que les huiles minérales, synthétiques ou naturelles, animales ou végétales ou leurs mélanges.
Il peut s'agir d'un mélange de plusieurs huiles de base, par exemple un mélange de deux, trois, ou quatre huiles de base.
- 10
- Ces huiles de base peuvent être en particulier des huiles d'origines minérales ou synthétiques appartenant aux groupes I à V selon les classes définies dans la classification API (ou leurs équivalents selon la classification ATIEL) et présentées dans le tableau suivant ou leurs mélanges.

[Tableau 1]

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

15

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

- Les additifs peuvent être introduits individuellement et/ou sous la forme de mélange comme
- 20
- ceux déjà commercialisés pour les formulations commerciales de lubrifiants pour moteurs

de véhicules, avec un niveau de performance tel que défini par l'ACEA (Association des Constructeurs Européens d'Automobiles) et/ou l'API (American Petroleum Institute), connus de l'homme du métier.

Ces additifs peuvent notamment être choisis parmi les additifs modificateur le frottement, les additifs extrême-pression, les additifs anti-usure, les détergents, les antioxydants, les agents améliorant l'indice de viscosité (VI), les agents abaissant le point d'écoulement (PPD), les dispersants, les agents antimousse, les épaississants et leurs mélanges.

Ces additifs peuvent être ajoutés en une quantité appropriée déterminée par l'homme du métier.

10

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

Exemple

15 Caractérisation des molécules synthétisées

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

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

20

Exemple 1

Préparation d'un composé spiroboronate conformément au procédé selon l'invention

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

25

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

30

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

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

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

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

Ceci démontre que le produit obtenu à l'issue du procédé selon l'invention est un composé spiroboronate.

15

Exemple 2

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

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

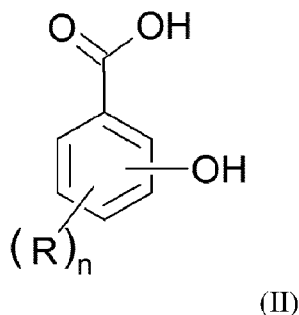
Dans un ballon tricol muni d'un appareil Dean-Stark pour éliminer l'eau et d'un agitateur
25 mécanique, sous atmosphère inerte (argon ou azote), est d'abord introduit le dérivé d'acide salicylique obtenu précédemment (120 g ; 307 mmol ; 2 éq). L'acide borique (9,6 g ; 155 mmol ; 1 éq) est ensuite ajouté.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

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

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

Revendications

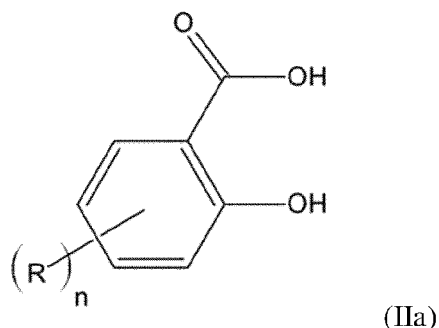
1. Procédé de synthèse d'un composé spiroboronate, comprenant au moins une étape de réaction entre au moins un acide hydroxybenzoïque, optionnellement substitué par au moins un groupement hydrocarboné, et au moins un composé boré, opérée en l'absence de solvant.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'acide hydroxybenzoïque optionnellement substitué par au moins un groupement hydrocarboné est de formule (II) :



dans laquelle n vaut 0, 1 ou 2 ; et

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

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, dans lequel l'acide hydroxybenzoïque optionnellement substitué par au moins un groupement hydrocarboné est choisi parmi l'acide salicylique et ses dérivés, de formule (IIa) suivante :



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

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

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 ou 3, dans lequel R représente un groupe alkyle, de préférence linéaire, en C₁ à C₅₀, en particulier en C₅ à C₃₀, notamment en C₈ à C₂₅, et plus particulièrement en C₁₀ à C₂₀, par exemple en C₁₈.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composé boré est choisi parmi l'acide borique, les acides boroniques, les esters boriques et boroniques, l'oxyde de bore et les complexes d'acide borique.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composé boré est choisi parmi l'acide borique ; l'oxyde de bore ; les complexes d'acide borique ; les borates de trialkyle, en particulier dans lesquels les groupes alkyles comprennent indépendamment les uns des autres de 1 à 4 atomes de carbone ; les acides boroniques présentant un groupement C₁-C₁₂ alkyle ; les acides boriques substitués par deux groupements alkyles, en particulier en C₁ à C₁₂ ; les acides boriques substitués par deux groupements ayles, en particulier en C₆ à C₁₂ ; les acides boriques substitués par un ou deux groupements aralkyle, en particulier en C₇ à C₁₂, et des dérivés de ces composés obtenus par substitution d'au moins un groupe alkyle par un ou plusieurs groupe alcoxy, de préférence dans lequel le composé boré est l'acide borique.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le milieu réactionnel est maintenu dans des conditions de température comprise entre 20 °C et 150 °C, de préférence entre 80 °C et 140 °C.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la réaction entre au moins un acide hydroxybenzoïque optionnellement substitué par au moins un groupement hydrocarboné et au moins un composé boré est réalisée pendant une durée allant de 2 heures à 76 heures, de préférence de 20 heures à 40 heures.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant au moins une étape subséquente de refroidissement du milieu réactionnel, en particulier à une température comprise entre 0 °C et 70 °C, notamment entre 20 °C et 70 °C.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ratio molaire entre l'acide hydroxybenzoïque optionnellement substitué par au moins un groupement hydrocarboné et le composé boré, est compris entre 2 :0,8 et 2 :1,2, de préférence est compris entre 2 :0,9 et 2 :1,1.
11. Procédé de préparation d'une composition lubrifiante, comprenant :
 - (a) au moins une étape de synthèse d'un composé spiroboronate par un procédé de synthèse

- selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 ;
- (b) au moins une étape de mélange du composé spiroboronate obtenu à l'issue de l'étape (a) avec au moins une huile de base lubrifiante ; et
- (c) éventuellement au moins une étape d'ajout d'au moins un additif lubrifiant dans le
- 5 mélange obtenu à l'étape (b), en particulier distinct d'un composé spiroboronate.

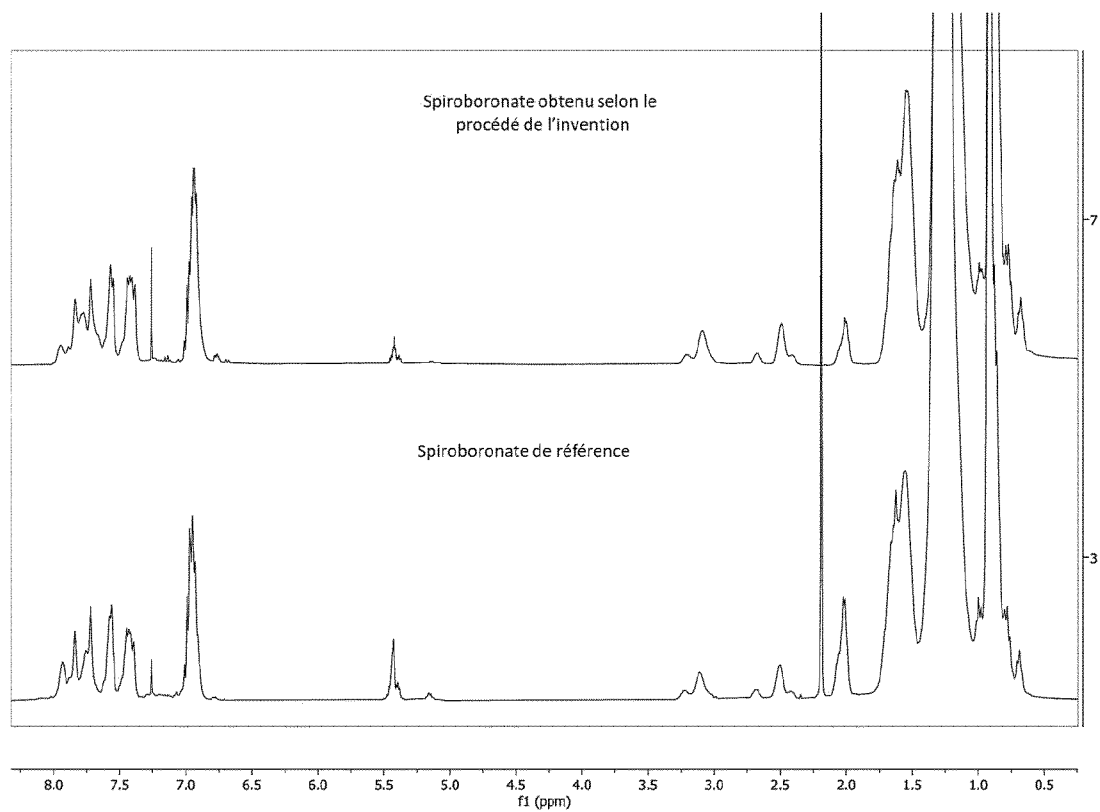
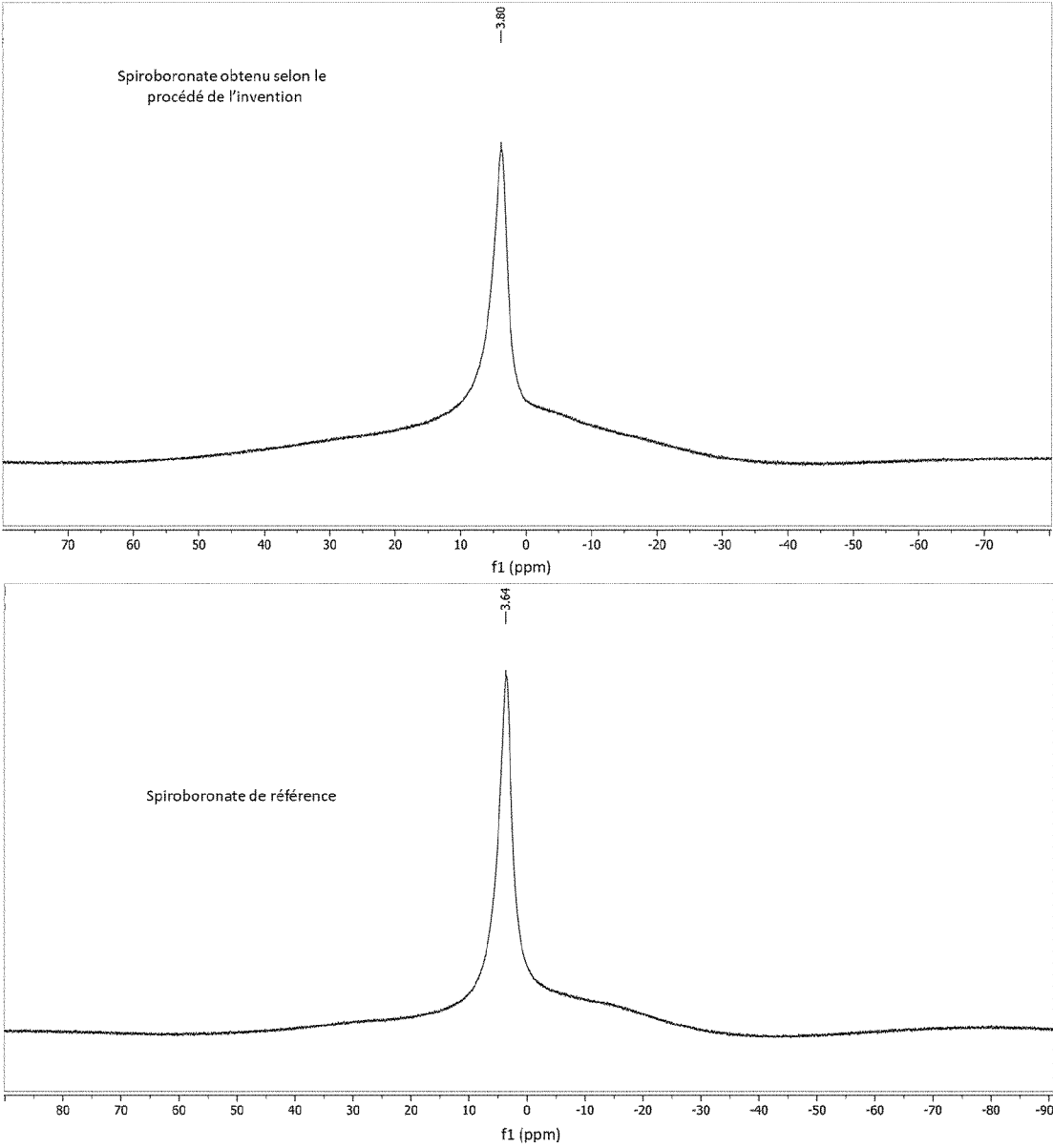
Figure 1

Figure 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2024/057867

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

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F; C10M

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2014011720 A1 (ANTZUTKIN OLEG N [SE] ET AL) 09 January 2014 (2014-01-09) example 5 page 7, paragraph [0002])	1-11
X	JP 2017165858 A (YAMADA CHEM CO) 21 September 2017 (2017-09-21) paragraph [0157]	1-6

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

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 May 2024

Date of mailing of the international search report

19 June 2024

Name and mailing address of the ISA/EP

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

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

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

Authorized officer

Bourghida, E

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2024/057867

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

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

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07F5/02 C10M105/78 C10M139/00 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C07F C10M		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2014/011720 A1 (ANTZUTKIN OLEG N [SE] ET AL) 9 janvier 2014 (2014-01-09) exemple 5 page 7, paragraphe [0002]) -----	1 - 11
X	JP 2017 165858 A (YAMADA CHEM CO) 21 septembre 2017 (2017-09-21) paragraphe [0157] -----	1 - 6
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent;; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent;; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 29 mai 2024		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 19/06/2024
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Bourghida, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2024/057867

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

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