(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** ***3 146 895***

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

(21) **N° d'enregistrement national :** **23 02802**

(51) Int Cl[8] : ***C 07 F 5/04*** *(2023.01), C 10 M 159/12*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 24.03.23.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 27.09.24 Bulletin 24/39.

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

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

◯ **Demande(s) d'extension :**

(71) **Demandeur(s) :** *TOTALENERGIES ONETECH Société par actions simplifiée* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** CENACCHI-PEREIRA Ana-Maria, CHAO Grégory et DOYEN Valérie.

(73) **Titulaire(s) :** TOTALENERGIES ONETECH Société par actions simplifiée.

(74) **Mandataire(s) :** Cabinet NONY.

(54) Procédé de synthèse sans solvant de composés aminospiroboronates.

(57) Procédé de synthèse sans solvant de composés aminospiroboronates

La présente demande concerne un procédé de synthèse d'un composé aminospiroboronate, comprenant :(i) au moins une étape de réaction entre au moins un acide hydroxybenzoïque, optionnellement substitué par au moins un groupement hydrocarboné, et au moins un composé boré ; et(ii) au moins une étape de neutralisation du composé spiroboronate obtenu à l'issue de l'étape (i) avec au moins une amine,l'étape (i) étant opérée en l'absence de solvant.

Elle concerne également un procédé de préparation d'une composition lubrifiante comprenant au moins une étape de mélange du composé aminospiroboronate obtenu à l'issue du procédé de synthèse avec au moins une huile de base lubrifiante.

FR 3 146 895 - A1

Description

Titre de l'invention : Procédé de synthèse sans solvant de composés aminospiroboronates

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne un nouveau procédé de synthèse de composés aminospiroboronates, plus particulièrement utiles à titre d'additifs dans des compositions lubrifiantes. Elle concerne également un procédé de synthèse d'une composition lubrifiante.

Technique antérieure

[0002] 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.

[0003] 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.

[0004] 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 des pièces métalliques, nocifs pour le système mécanique, par dissolution des produits secondaires d'oxydation et de combustion.

[0005] A ce titre, il a déjà été proposé de mettre en œuvre des composés aminospiroboronates dans des lubrifiants pour la lubrification de moteurs marins, notamment dans les demandes de brevet WO 2018/220007 A1 et WO 2018/220009 A1.

La synthèse de ces composés aminospiroboronates est réalisée à partir d'acide hydroxybenzoïque, en particulier d'acide salicylique ou un dérivé d'acide salicylique, et un composé de bore, en particulier l'acide borique, dans un milieu solvant constitué d'un ou plusieurs solvants aliphatiques ou aromatiques et/ou solvants polaires protiques, en particulier de mélanges d'eau, d'heptane et de méthanol.

[0006] Toutefois, l'utilisation de solvants, en particulier de solvants aliphatiques ou aromatiques ou encore de certains alcools, tel que le méthanol, est problématique à plusieurs titres.

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

Par ailleurs, les procédés industriels qui font intervenir des solvants ont un fort impact 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.

[0007] Par conséquent, il existe un besoin de proposer un nouveau procédé de synthèse de composés aminospiroboronates, permettant de s'affranchir des inconvénients précités.

Exposé de l'invention

[0008] La présente invention vise à proposer un procédé de synthèse de composés aminospiroboronates présentant un impact environnemental et économique réduit comparativement aux procédés déjà connus, tout en minimisant l'utilisation de composés nocifs pour l'homme.

[0009] Plus particulièrement, l'invention concerne, selon un premier de ses aspects, un procédé de synthèse d'un composé aminospiroboronate, comprenant :

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

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

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

[0010] Par « *en l'absence de solvant* » ou encore « *sans solvant* », on entend que au moins l'étape (i) de réaction entre l'acide hydroxybenzoïque optionnellement substitué et le composé boré est réalisée en l'absence de tout solvant. Selon un mode de réalisation, les étapes (i) de réaction entre l'acide hydroxybenzoïque optionnellement substitué et le composé boré ; et (ii) de neutralisation, sont réalisées en l'absence de tout solvant.

[0011] Comme illustré dans les exemples qui suivent, les inventeurs ont montré que la réaction entre au moins un dérivé d'acide salicylique et l'acide borique, opérée en l'absence de solvant, permet de synthétiser efficacement un composé spiroboronate.

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

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

[0012] 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.

[0013] Les expressions « compris entre … et … », « allant de … à … », « formé de … à … », et « variant de … à … », doivent se comprendre bornes incluses, sauf mention contraire.

[0014] Dans la description et les exemples, sauf indication contraire, les pourcentages sont des pourcentages pondéraux.

Brève description des dessins

[0015] [Fig.1] présente les spectres RMN ^{1}H superposés de l'intermédiaire spiroboronate obtenu par le procédé selon l'invention en exemple 1 et d'une référence du même composé spiroboronate.

[0016] [Fig.2] présente les spectres RMN ^{11}B de l'intermédiaire spiroboronate obtenu par le procédé selon l'invention en exemple 1 et d'une référence du même composé spiroboronate.

Description détaillée

ETAPE (i)

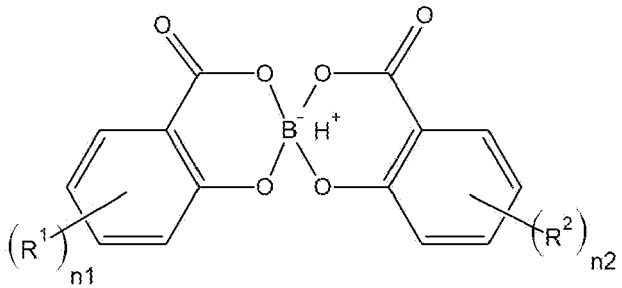
Intermédiaire spiroboronate

[0017] Comme indiqué précédemment, un procédé selon l'invention comprend (i) au moins une étape de réaction entre au moins un acide hydroxybenzoïque optionnellement substitué par au moins un groupement hydrocarboné et au moins un composé boré.

[0018] Le produit obtenu à l'issue de l'étape (i) est un composé spiroboronate.

[0019] En particulier, un composé spiroboronate au sens de la présente invention entend désigner un composé de formule (I) suivante :

[0020] [Chem.1]



(I)

[0021] dans laquelle :

n1 et n2 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 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.

[0022] Les groupements hydrocarbonés considérés selon l'invention peuvent être éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes, par exemple -O-, -NH-, -N=

et/ou -S-, en particulier -O- ou -NH- ; et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes -OH, $-NH_2$ et/ou -SH, en particulier -OH ou $-NH_2$.

[0023] Selon un mode de réalisation particulier, les groupements R^1 et R^2 sont uniquement composés d'atomes de carbone et d'hydrogène.

[0024] Les groupements hydrocarbonés peuvent être notamment des groupes alkyles, alcényles, aryles ou aralkyles.

[0025] 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 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.

[0026] Dans un mode de réalisation particulier, les substituants R^1 et R^2 peuvent représenter, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle, de préférence linéaire, en C_1 à C_{50} ; en particulier en C_5 à C_{30}, notamment en C_8 à C_{25}, et plus particulièrement en C_{10} à C_{20}, par exemple en C_{18}.

[0027] Selon un mode de réalisation particulier, n1 et n2 valent 0.

[0028] Selon un autre mode de réalisation particulier, n1 et n2 valent 1 ou 2.

[0029] Lorsque n1 vaut 2 ou n2 vaut 2, les groupements R^1 ou R^2, portés par le même cycle, peuvent être identiques ou différents. De préférence, ils sont identiques.

[0030] Lorsque n1 vaut 1 ou 2 et n2 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.

[0031] Selon un mode de réalisation particulier, le composé spiroboronate obtenu à l'issue de l'étape (i) est de formule (I) précitée, dans laquelle :

n1 vaut 1 ou 2 ; n2 vaut 1 ou 2 ; et

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

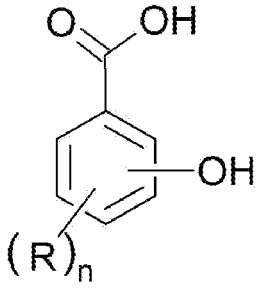
Acide hydroxybenzoïque

[0032] 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.

[0033] 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.

[0034] Au sens de l'invention, un acide hydroxybenzoïque optionnellement substitué par au moins un groupement hydrocarboné entend désigner tout composé de formule (II) suivante :

[0035] [Chem.2]



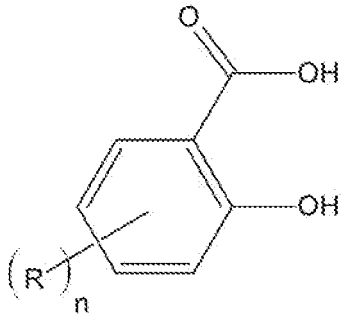
(II)

[0036] dans laquelle R est tel que défini précédemment pour R^1 et R^2 des composés spiro-boronates de formule (I), et n est tel que défini précédemment pour n1 et n2.

[0037] 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.

[0038] Selon un mode de réalisation, l'acide hydroxybenzoïque optionnellement substitué est choisi parmi l'acide salicylique et ses dérivés, de formule (IIa) suivante :

[0039] [Chem.3]



(IIa)

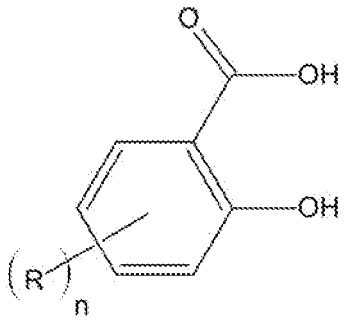
[0040] dans laquelle n vaut 0, 1 ou 2 ; et

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.

[0041] Ainsi, selon un mode de réalisation, un procédé de synthèse d'un composé aminospiroboronate selon l'invention comprend (i) au moins un étape de réaction entre :

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

[0042] [Chem.4]



(IIa)

[0043] dans laquelle n vaut 0, 1 ou 2 ; et

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

- d'au moins un composé boré, en particulier tel que défini ci-dessous,

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

[0044] Selon ce mode de réalisation, le composé aminospiroboronate peut être plus simplement désigné « *composé aminosalicylate* ».

[0045] 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.

[0046] Dans un mode de réalisation particulier, R représente un groupe alkyle, de préférence linéaire, en C_1 à C_{50}, en particulier en C_5 à C_{30}, notamment en C_8 à C_{25}, et plus particulièrement en C_{10} à C_{20}, par exemple en C_{18}.

[0047] Selon un mode de réalisation particulier, n vaut 0.

[0048] Selon un autre mode de réalisation particulier, n vaut 1 ou 2, de préférence n vaut 1.

[0049] Lorsque n vaut 2, les groupements R peuvent être identiques ou différents. De préférence, ils sont identiques.

[0050] Selon un mode de réalisation particulier, un procédé selon l'invention met en œuvre un dérivé d'acide salicylique de formule (IIa) précitée, dans laquelle :

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

R représente un groupe alkyle, de préférence linéaire, en C_1 à C_{50}, en particulier en C_5 à C_{30}, notamment en C_8 à C_{25}, et plus particulièrement en C_{10} à C_{20}, par exemple en C_{18}.

[0051] Selon un mode de réalisation encore plus particulier, l'acide hydroxybenzoïque optionnellement substitué est choisi parmi l'acide 2-hydroxy-5-octadécylbenzoïque et ses isomères, par exemple l'acide 2-hydroxy-4-(2-méthylheptadécyl)benzoïque, l'acide 2-hydroxy-5-(2-méthylheptadécyl)benzoïque et l'acide

2-hydroxy-6-(2-méthylheptadécyl)benzoïque, ou est un mélange d'isomères de l'acide 2-hydroxy-5-octadécylbenzoïque.

[0052] 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.

[0053] Notamment, les dérivés d'acide salicyliques peuvent être obtenus par hydroarylation d'un alcène par l'acide salicylique.

Composé boré

[0054] Comme mentionné précédemment, un procédé de synthèse selon l'invention met en œuvre au moins un composé boré.

[0055] Un composé boré au sens de l'invention entend désigner tout composé à base de bore.

[0056] 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.

[0057] 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 àC_{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.

[0058] Les complexes d'acide borique sont notamment des complexes du bore avec une ou plusieurs molécules comprenant une ou plusieurs fonctions alcools.

[0059] 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 àC_{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.

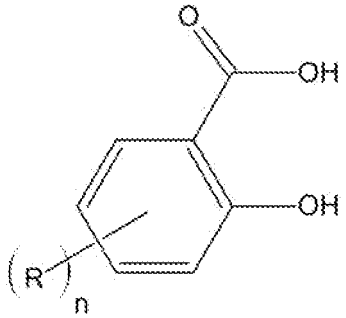
[0060] Selon un mode de réalisation particulier le composé boré est l'acide borique.

[0061] Ainsi, selon un mode de réalisation, un procédé de synthèse d'un composé aminospi-

roboronate comprend (i) au moins une étape de réaction entre :

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

[0062] [Chem.5]



(IIa)

[0063] dans laquelle n vaut 0, 1 ou 2, de préférence n vaut 1 ; et

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

- de l'acide borique,

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

[0064] Dans le cadre de l'invention, on entend par :

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

Conditions de l'étape (i)

[0065] Comme évoqué précédemment, un procédé selon l'invention comprend (i) au moins une étape de réaction entre : au moins un acide hydroxybenzoïque optionnellement substitué par au moins un groupement hydrocarboné ; et au moins un composé boré,

réalisée en l'absence de solvant.

[0066] Par « *solvant* » on entend désigner au sens de l'invention plus particulièrement les solvants apolaire et/ou solvants polaires protiques.

[0067] Le milieu dans lequel est opérée la réaction est désigné « *milieu réactionnel* » dans la suite du texte.

[0068] 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.

[0069] 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.

[0070] 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.

[0071] 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….

[0072] 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.

[0073] 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.

[0074] 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.

[0075] 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.

[0076] Par conséquent, l'acide hydroxybenzoïque et le composé boré sont introduits dans le milieu réactionnel sous une forme non diluée.

[0077] Le ratio molaire entre l'acide hydroxybenzoïque optionnellement substitué et le composé boré, en particulier tels que définis précédemment, peut être compris entre

2 :0,8 et 2 :1,2, de préférence est compris entre 2:0,9 et 2:1,1, typiquement égal à 2 :1.

ETAPE (ii)

Amine

[0078] Comme mentionné précédemment, un procédé selon l'invention comprend (ii) au moins une étape de neutralisation du composé spiroboronate obtenu à l'issue de l'étape (i) avec au moins une amine.

[0079] Le choix des amines convenant à la mise en œuvre du procédé selon l'invention n'est pas limité, dans la mesure où elles permettent de neutraliser un composé spiroboronate issu de l'étape (i).

[0080] Il est entendu que l'étape (ii) de neutralisation peut être réalisée à l'aide d'une amine ou d'un mélange de plusieurs amines, aptes à neutraliser le composé spiroboronate issu de l'étape (i).

[0081] La ou les amines peuvent être choisies parmi les monoamine ou les polyamines, à savoir les amines comprenant deux, trois, quatre fonctions amines (respectivement diamines, triamines et tétra-amines), ou plus de quatre fonctions amines. En particulier, au moins l'une des fonctions amines des amines convenant à l'invention est substituée par au moins un groupement hydrocarboné, de préférence par au moins un groupement alkyle ou alcényle en C_1-C_{40}.

[0082] Selon un mode de réalisation, la ou les amines sont choisies parmi les polyamines grasses, en particulier parmi les triamines, les tétra-amines grasses, et les mélanges de telles polyamines.

[0083] Les amines grasses sont principalement obtenues à partir d'acides carboxyliques gras. Les acides gras de départ pour obtenir des amines grasses peuvent être notamment choisis parmi les acides laurique, myristique, pentadécylique, palmitique, margarique, stéarique, nonadécylique, arachidique, hénéicosanoïque, béhénique, tricosanoïque, lignocérique, pentacosanoïque, cérotique, heptacosanoïque, montanique, nonacosanoïque, mélissique, hentriacontanoïque, lacéroïque ou des acides gras insaturés tels que l'acide palmitoléique, oléique, érucique, nervonique, linoléique, alinolénique, gamma-linolénique, di-homo-gamma-linolénique, arachidonique, éicosapentaénoïque, docosahexaénoique.

[0084] Les acides gras préférés peuvent être issus de l'hydrolyse des triglycérides présents dans les huiles et graisses végétales et animales, telles que l'huile de coprah, de palme, d'olive, d'arachide, de colza, de tournesol, de soja, de coton, de lin, de ricin, de maïs, de carthame, de noix de coco, de suif….

[0085] Les huiles naturelles peuvent avoir été génétiquement modifiées de façon à enrichir leur teneur en certains acides gras. A titre d'exemple, on peut citer l'huile de colza ou l'huile de tournesol oléique.

[0086] Dans un mode de réalisation, les monoamines ou polyamines grasses utilisées dans un procédé selon l'invention peuvent être obtenues à partir de ressources naturelles, végétales ou animales.

[0087] Une monoamine ou polyamine grasse peut contenir plusieurs chaînes grasses issues d'acides gras différents.

[0088] Selon un mode de réalisation, la ou les polyamines grasses comprennent au moins une triamine grasse de formule (III) :

[0089] [Chem.6]

$$R_3\text{-}N\text{-}[(CH_2)_3\text{-}NH_2]_2$$

(III)

[0090] dans laquelle R_3 représente un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé comprenant au moins 10 atomes de carbone, de préférence de 10 à 22 atomes de carbone, préférentiellement de 14 à 22 atomes de carbone, plus préférentiellement de 16 à 20 atomes de carbone.

[0091] De préférence, l'étape (ii) de neutralisation peut mettre en œuvre un mélange de triamines grasses de formule (III) dans laquelle R_3 représente un groupement alkyle saturé comprenant de 16 à 18 atomes de carbone et d'amines de formule (III) dans laquelle R_3 représente un groupement alkyle mono-insaturé comprenant de 16 à 18 atomes de carbone.

[0092] Selon un mode de réalisation, l'amine peut être une diamine ou une triamine de formule (IV) suivante :

[0093] [Chem.7]

$$R_4\text{-}[NR_5\text{-}L]_n\text{-}NR_6R_7$$

(IV)

[0094] dans laquelle:

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

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

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

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

un groupement alkyle ou alcényle comprenant entre 1 et 40 atomes de carbone, et n vaut 1 ou 2.

[0095] Avantageusement, R_4 représente un groupement alkyle ou alcényle linéaire, comprenant de 14 à 22 atomes de carbone, de préférence de 14 à 18 atomes de carbone, plus particulièrement de 16 à 18 atomes de carbone.

[0096] Avantageusement, R_5, R_6 et R_7 représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ou alcényle linéaire, comprenant de 14 à 22 atomes de carbone, de préférence de 14 à 18 atomes de carbone, plus particulièrement de 16 à 18 atomes de carbone.

[0097] Avantageusement, L est un groupement alkylène ou alcénylène linéaire. De préférence, L est un groupe alkylène linéaire comprenant de 2 à 4 atomes de carbone.

[0098] Selon ce mode de réalisation, l'amine peut être plus particulièrement de formule (IVa) :

[0099] [Chem.8]

$$R_4\text{-}NR_5\text{-}(CH_2)_m\text{-}NH_2$$

(IVa)

[0100] dans laquelle R_4 et R_5 sont tels que définis ci-dessus pour la formule (IV) et m vaut 2, 3 ou 4, de préférence m vaut 3.

[0101] Toujours selon ce mode de réalisation, l'amine peut être plus particulièrement de formule (IVb) :

[0102] [Chem.9]

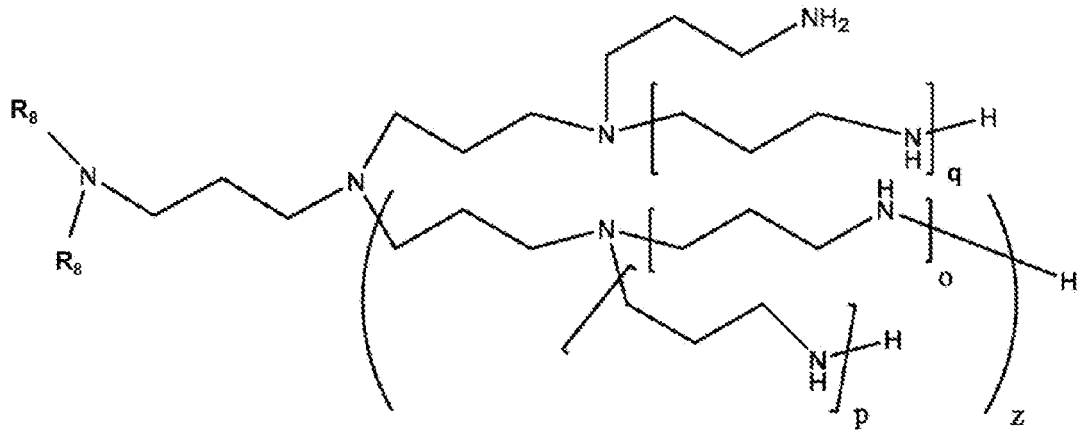
$$R_4\text{-}NR_5\text{-}(CH_2)_m\text{-}NH\text{-}(CH_2)_s\text{-}NH_2$$

(IVb)

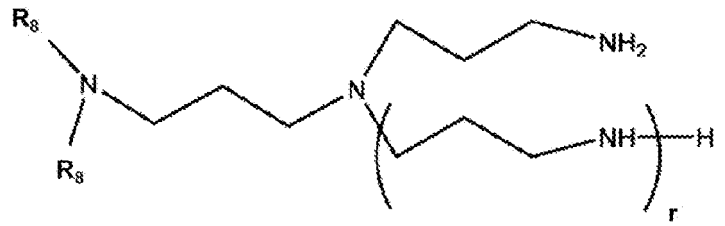
[0103] dans laquelle R_4 et R_5 sont tels que définis ci-dessus pour la formule (III), et m et s valent, indépendamment l'un de l'autre, 2, 3 ou 4, de préférence m et s sont égaux, plus particulièrement m et s valent 3.

[0104] Selon un mode de réalisation, l'amine peut être choisie parmi les di-alkyl(ène) polyalkylamines grasses de formule (V) ou (VI) suivante :

[0105] [Chem.10]



(V)



(VI)

[0106] dans lesquelles :

chaque R_8 est indépendamment l'un de l'autre un groupement alkyle ou alcényle comprenant de 4 à 30 atomes de carbone,

q et z valent, indépendamment l'un de l'autre 0, 1, 2 ou 3,

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

r vaut 1, 2 ou 3.

[0107] De préférence, q, o, p et z valent indépendamment les uns des autres 0, 1 ou 2, plus préférentiellement q, o, p et z valent 0 ou 1.

[0108] En particulier, chaque R_8 est indépendamment l'un de l'autre un groupement alkyle ou alcényle, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire, comprenant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 14 à 18 atomes de carbone, plus préférentiellement de 16 à 18 atomes de carbone.

[0109] Selon un mode de réalisation, les groupements R_8 sont identiques.

[0110] Selon un mode de réalisation préféré, l'amine convenant à la neutralisation opérée en étape (ii) peut être un mélange d'amines grasses comprenant :

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

et

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

[0111] En particulier, il s'agit d'un mélange d'amines grasses comprenant des amines grasses de formule (V) dans laquelle q et z valent 0, et les groupements R_8 sont issus d'huile de suif.

[0112] Selon certaines variantes, il peut être intéressant d'utiliser des groupements R_8 au moins partiellement hydrogénés, de préférence totalement hydrogénés.

[0113] En particulier, l'amine convenant à la neutralisation opérée en étape (ii) peut être un mélange d'amines grasses comprenant :

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

les groupements R_8 étant au moins partiellement hydrogénés.

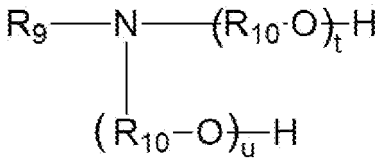
[0114] En particulier, il s'agit d'un mélange d'amines grasses comprenant des amines grasses de formule (VI) dans laquelle r vaut 1, et les groupements R_8 sont issus d'huile suif et sont au moins partiellement hydrogénés.

[0115] Selon un mode de réalisation, l'amine convenant à la neutralisation opérée en étape (ii) peut être une amine grasse alcoxylée. Par « amine grasse alcoxylée » on entends désigner une amine grasse dont au moins une fonction amine est substituée par au moins un groupement oxyde d'alkylène. Le ou les groupements oxyde d'alkylène peuvent être choisis parmi les groupements oxyde de (C_2-C_{10})-alkylène, de préférence (C_2-C_4)-alkylène. Autrement dit, le(s) groupement(s) oxyde d'alkylène peuvent être des groupements butoxyle, propoxyle et/ou éthoxyle.

[0116] L'amine grasse alcoxylée peut être choisie parmi les monoamines grasses alcoxylées ou les diamines grasses alcoxylées.

[0117] Selon un mode de réalisation, l'amine convenant à la neutralisation opérée en étape (ii) peut être choisie parmi les monoamines grasses alcoxylées, en particulier de formule (VII) suivante :

[0118] [Chem.11]



(VII)

[0119] dans laquelle :

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

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

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

[0120] Selon un mode de réalisation, une monoamone convenant à la neutralisation opérée en étape (ii) peut être choisie parmi l'éthylamine, la diméthylamine, la diéthylamine, la n-butylamine, la dibutylamine, l'allylamine, l'isobutylamine, la cocoamine, la stéarylamine, la laurylamine, la methyllaurylamine, l'oléylamine, la N-méthyl-octylamine, la dodécylamine, la diéthanolamine, la morpholine et l'octadécylamine, et leurs mélanges.

[0121] Les amines et mélanges d'amines tels que définis ci-dessus peuvent être obtenus par toute méthode connue de l'homme du métier. Des exemples de synthèse de telles amines sont notamment décrits dans les demandes WO 2018/220009 et WO 2018/220007. Des exemples de synthèse d'amines grasses alcoxylées sont également décrits dans la demande FR 2 094 182.

Conditions de l'étape (ii)

[0122] Comme évoqué précédemment, un procédé selon l'invention comprend (ii) au moins une étape de neutralisation du composé spiroboronate obtenu à l'issue de l'étape (i) avec au moins une amine.

[0123] Selon un mode de réalisation, l'étape (ii) est opérée en l'absence de solvant.

[0124] Ainsi, selon ce mode de réalisation, un procédé de synthèse d'un composé aminospiroboronate selon l'invention comprend :

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

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

les étapes (i) et (ii) étant opérées en l'absence de solvant.

[0125] Comme indiqué précédemment, par « *solvant* », on entend désigner au sens de l'invention plus particulièrement les solvants apolaires et/ou solvants polaires protiques.

[0126] Le milieu dans lequel est opérée la neutralisation est désigné « *milieu de neutralisation* » dans la suite du texte.

[0127] Selon un mode de réalisation, la ou les amines peuvent être introduites directement

dans le milieu réactionnel de l'étape (i). Dans ce cas, le milieu de neutralisation correspond au milieu réactionnel ci-dessus, comprenant en outre au moins une amine, en particulier telle que définie ci-dessus.

[0128] Selon un autre mode de réalisation, la ou les amines peuvent être mises en contact avec un composé spiroboronate extrait du milieu réactionnel de l'étape (i), et ayant subi éventuellement au moins une étape de purification.

[0129] Le milieu de neutralisation peut être plus particulièrement maintenu, au cours du procédé de synthèse selon l'invention, dans des conditions de température comprise entre 20 °C et 100 °C, de préférence entre 50 °C et 75 °C, typiquement à une température de 70 °C.

[0130] Le milieu de neutralisation peut être plus particulièrement maintenu, au cours du procédé de synthèse selon l'invention, dans des conditions de pression comprise entre 0,1 bar et 5 bar, de préférence sous pression atmosphérique.

[0131] Selon un mode de réalisation, la neutralisation du composé spiroboronate obtenu à l'issue de l'étape (i), est réalisée pendant une durée allant de 0,5 heures à 5 heures, de préférence de 1 heure à 4 heures.

[0132] Comme indiqué précédemment, l'étape (ii) du procédé selon l'invention peut être réalisée en l'absence de solvant.

[0133] Par conséquent, la ou les amines sont de préférence introduites dans le milieu de neutralisation sous une forme non diluée.

[0134] Selon un mode de réalisation, l'ensemble du procédé de synthèse d'un composé aminospiroboronate peut être opéré en l'absence de solvant. En d'autres termes, selon ce mode de réalisation, un procédé de synthèse d'un composé aminospiroboronate selon l'invention ne comprend aucune étape d'ajout, dans le milieu réactionnel et de neutralisation, de solvant.

[0135] Ainsi, un procédé selon l'invention peut avantageusement ne comprendre aucune étape d'élimination de solvant, en particulier ne comprend aucune étape de distillation.

APPLICATION DU PROCEDE

[0136] Comme évoqué précédemment, les composés aminospiroboronates synthétisés à l'aide d'un procédé selon l'invention s'avèrent tout particulièrement utiles à titre d'additifs dans des compositions lubrifiantes.

[0137] En particulier, un composé aminospiroboronate récupéré à l'issue d'un procédé selon l'invention peut être utilisé directement pour formuler une composition lubrifiante. Alternativement, un composé aminospiroboronate récupéré à l'issue d'un procédé selon l'invention peut subir au moins une étape subséquente visant à purifier le composé, par exemple par élimination de toute trace des réactifs de départ, en particulier d'acide hydroxybenzoïque optionnellement substitué, de composé boré et d'amine.

[0138] Ainsi, selon un mode de réalisation, l'invention concerne un procédé de préparation

d'une composition lubrifiante, comprenant :

(a) au moins une étape de synthèse d'un composé aminospiroboronate par un procédé selon l'invention ;

(b) au moins une étape de mélange du composé aminospiroboronate obtenu à l'issue de l'étape (a) avec au moins une huile de base lubrifiante ; et

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

[0139] En particulier, l'étape (a) correspondant au procédé de synthèse d'un composé aminospiroboronate selon l'invention, se décompose en deux sous-étapes (a-i) et (a-ii), dont les spécificités sont celles détaillées ci-dessus pour les étapes (i) et (ii) du procédé selon l'invention.

[0140] En d'autres termes, un procédé de préparation d'une composition lubrifiante selon l'invention comprend plus particulièrement :

(a-i) au moins une étape de réaction entre au moins un acide hydroxybenzoïque optionnellement substitué par au moins un groupement hydrocarboné et au moins un composé boré, opérée en l'absence de solvant ;

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

(b) au moins une étape de mélange du composé aminospiroboronate obtenu à l'issue de l'étape (a-ii) avec au moins une huile de base lubrifiante ; et

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

[0141] Il est ainsi entendu que l'ensemble des caractéristiques et modes particuliers relatifs au procédé de synthèse d'un composé aminospiroboronate, s'applique également au procédé de préparation d'une composition lubrifiante selon l'invention.

[0142] Le composé aminospiroboronate issu d'un procédé selon l'invention peut être récupéré selon toute méthode usuelle connue de l'homme du métier.

[0143] 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.

[0144] Il peut s'agir d'un mélange de plusieurs huiles de base, par exemple un mélange de deux, trois, ou quatre huiles de base.

[0145] 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.

[0146] [Tableaux1]

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

[0147] 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.

[0148] Les additifs peuvent être introduits individuellement et/ou sous la forme de mélange comme ceux déjà commercialisés pour les formulations commerciales de lubrifiants pour moteurs de véhicules, avec un niveau de performance tel que défini par l'ACEA (Association des Constructeurs Européens d'Automobiles) et/ou l'API (American Petroleum Institute), connus de l'homme du métier.

[0149] Ces additifs peuvent notamment être choisis parmi les additifs modificateur le frottement, les additifs extrême-pression, les additifs anti-usure, les détergents, les anti-oxydants, 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.

[0150] Ces additifs peuvent être ajoutés en une quantité appropriée déterminée par l'homme du métier.

[0151] L'invention va maintenant être décrite au moyen des exemples suivants, donnés à titre illustratif et non limitatif de l'invention.

Caractérisation des molécules synthétisées

[0152] La caractérisation des molécules synthétisées est réalisée par analyse RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz) et RMN ^{11}B ($CDCl_3$, 128 MHz), selon des méthodes conventionnelles et

connues de l'homme du métier.

[0153] Certains spectres RMN ainsi obtenus sont présentés en figures 1 et 2.

Exemple 1

[0154] **Préparation d'un composé aminospiroboronate conformément au procédé selon l'invention.**

[0155] **(i) Synthèse d'un intermédiaire spiroboronate conformément à l'étape (i) du procédé selon l'invention**

[0156] 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.

[0157] 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.

[0158] Le milieu est ensuite refroidi à 60 °C, et le produit de la réaction est récupéré avec un rendement de 89 %.

[0159] Les spectres RMN ^{1}H et ^{11}B ($CDCl_3$) de ce produit sont comparé aux spectres RMN ^{1}H et ^{11}B ($CDCl_3$) d'un composé spiroboronate de référence, répondant à la formule (I) dans laquelle R^1 et R^2 représentent chacun un groupement comprenant 18 atomes de carbone et n_1 et n_2 valent 1, synthétisé en milieu solvant, comme détaillé en exemple 4 de la demande PCT/EP2022/077850 non encore publiée (Figures 1 et 2).

[0160] Comme on peut le voir sur la [Fig.1], les spectres RMN ^{1}H du produit intermédiaire obtenu selon le procédé de l'invention et du produit de référence sont très similaires.

[0161] De même, l'analyse des spectres RMN ^{11}B du produit intermédiaire obtenu selon le procédé de l'invention et du produit de référence ([Fig.2]) montrent des résultats similaires, à savoir un pic à 3,80 ppm pour l'intermédiaire selon l'invention et 3,64 ppm pour le composé spiroboronate de référence.

[0162] Ceci démontre que le produit obtenu à l'issue de l'étape (i) est un composé spiroboronate.

[0163] **(ii) Synthèse du composé aminospiroboronate par neutralisation conformément à l'étape (ii) du procédé selon l'invention**

[0164] Le composé spiroboronate obtenu à l'issue de l'étape (i) peut être neutralisé sous forme d'ammonium, *via* l'addition, à 70 °C d'une amine judicieusement choisie, en particulier d'une amine telle que définie dans la description ci-dessus.

Exemple 2

[0165] **Préparation d'un second composé aminospiroboronate conformément au procédé selon l'invention.**

[0166] **(i) Synthèse d'un intermédiaire spiroboronate conformément à l'étape (i) du procédé selon l'invention**

[0167] 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.

[0168] Dans un ballon tricol muni d'un appareil Dean-Stark pour éliminer l'eau et d'un agitateur 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.

[0169] De l'azote est bullé dans le milieu afin d'entrainer plus facilement l'eau dans le Dean-Stark. Le milieu est chauffé à 110 °C pendant 2 jours.

[0170] Le milieu est ensuite refroidi à 60 °C, et 129 g de produit sont récupérés, correspondant à un rendement de 84 %.

[0171] **(ii) Synthèse du composé aminospiroboronate par neutralisation conformément à l'étape (ii) du procédé selon l'invention**

[0172] Le composé spiroboronate obtenu à l'issue de l'étape (i) peut être neutralisé sous forme d'ammonium, via l'addition, à 70 °C d'une amine judicieusement choisie, en particulier d'une amine telle que définie dans la description ci-dessus.

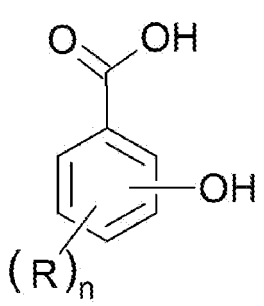
Revendications

[Revendication 1] Procédé de synthèse d'un composé aminospiroboronate, comprenant :
(i) au moins une étape de réaction entre au moins un acide hydroxybenzoïque, optionnellement substitué par au moins un groupement hydrocarboné, et au moins un composé boré ; et
(ii) au moins une étape de neutralisation du composé spiroboronate obtenu à l'issue de l'étape (i) avec au moins une amine,
l'étape (i) étant opérée en l'absence de solvant.

[Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape (ii) est également opérée en l'absence de solvant.

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

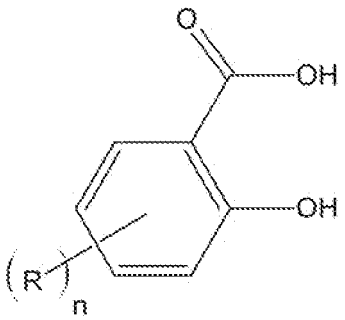
(II)



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.

[Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, 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 :

(IIa)



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

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

[Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 ou 4, dans lequel R représente un groupe alkyle, de préférence linéaire, en C_1 à C_{50}, en particulier en C_5 à C_{30}, notamment en C_8 à C_{25}, et plus particulièrement en C_{10} à C_{20}, par exemple en C_{18}.

[Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composé boré est choisi parmi l'acide borique, les acides boroniques, les esters boriques et boroniques, l'oxyde de bore et les complexes d'acide borique.

[Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composé boré est choisi parmi l'acide borique ; l'oxyde de bore ; les complexes d'acide borique ; les borates de trialkyle, en particulier dans lesquels les groupes alkyles comprennent indépendamment les uns des autres de 1 à 4 atomes de carbone ; les acides boroniques présentant un groupement C_1-C_{12} alkyle; les acides boriques substitués par deux groupements alkyles, en particulier en C_1 àC_{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, de préférence dans lequel le composé boré est l'acide borique.

[Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ratio molaire entre l'acide hydroxybenzoïque optionnellement substitué par au moins un groupement hydrocarboné et le composé boré, est compris entre 2 :0,8 et 2 :1,2, de préférence est compris entre 2 :0,9 et 2 :1,1.

[Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'amine est choisie parmi les polyamines, en particulier parmi les polyamines grasses, plus particulièrement parmi les triamines et les tétra-amines grasses, et les mélanges de telles polyamines.

[Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel l'amine est choisie parmi les monoamines, en particulier parmi les monoamines grasses alcoxylées, l'éthylamine, la diméthylamine, la diéthylamine, la n-butylamine, la dibutylamine, l'allylamine, l'isobutylamine, la cocoamine, la stéarylamine, la laurylamine, la me-

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

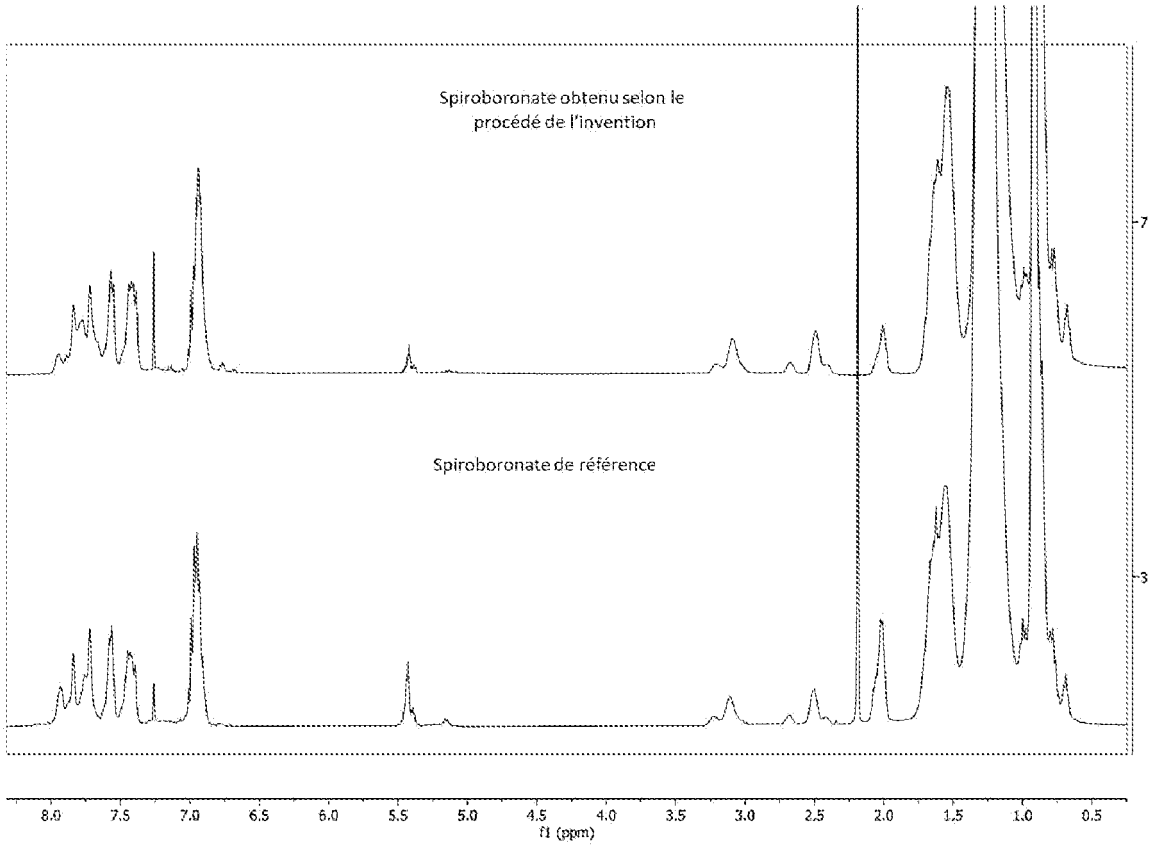
[Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'amine est choisie parmi les monoamines et polyamines grasses obtenues à partir de ressources naturelles, végétales ou animales.

[Revendication 12] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le milieu de neutralisation de l'étape (ii) est maintenu dans des conditions de température comprise entre 20 °C et 100 °C, de préférence entre 50 °C et 75 °C.

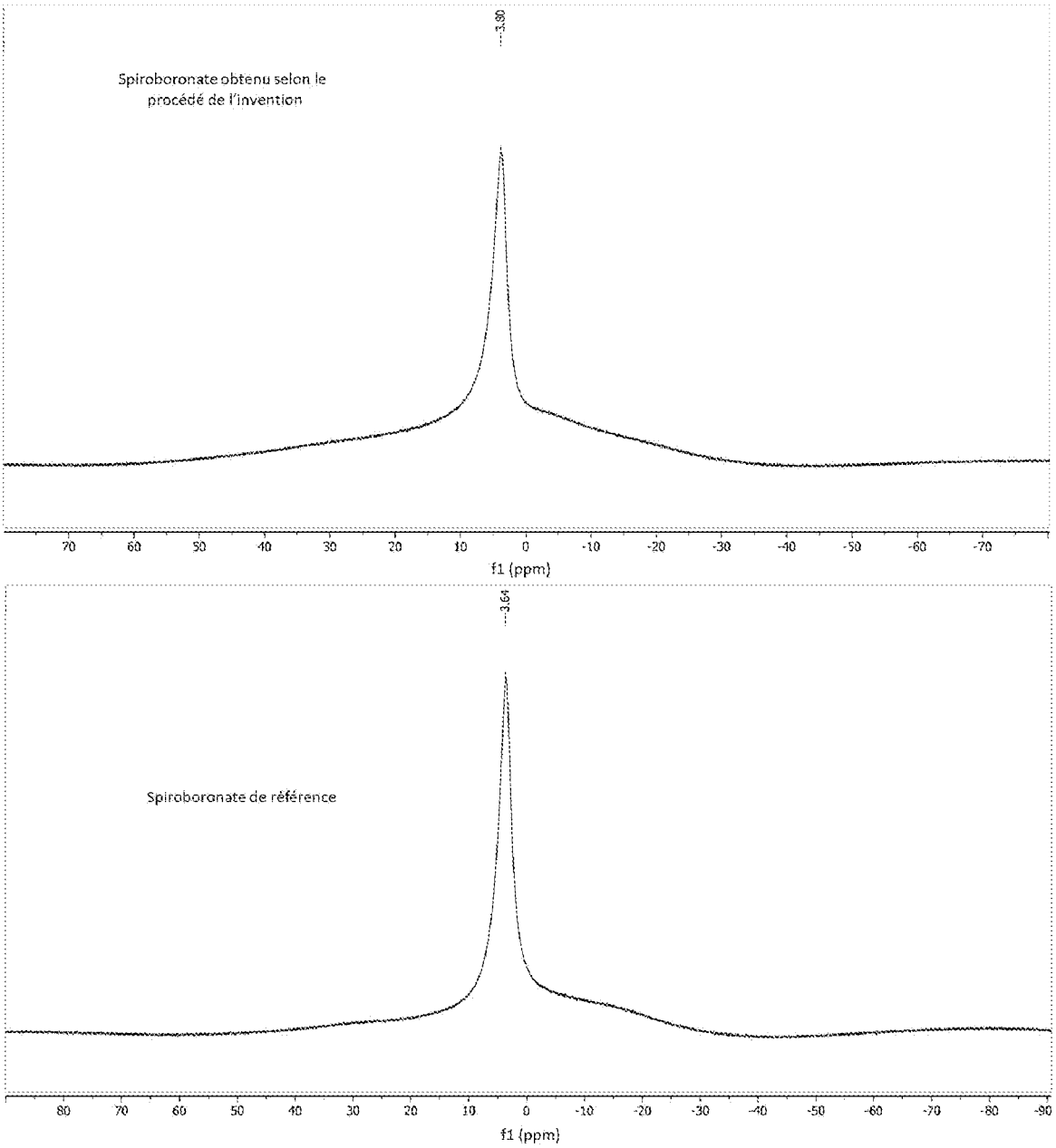
[Revendication 13] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la neutralisation du composé spiroboronate obtenu à l'issue de l'étape (i), est réalisée pendant une durée allant de 0,5 heures à 5 heures, de préférence de 1 heure à 4 heures.

[Revendication 14] Procédé de préparation d'une composition lubrifiante comprenant :
(a) au moins une étape de synthèse d'un composé aminospiroboronate par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 ;
(b) au moins une étape de mélange du composé aminospiroboronate obtenu à l'issue de l'étape (a) avec au moins une huile de base lubrifiante ; et
(c) éventuellement au moins une étape d'ajout d'au moins un additif lubrifiant dans le mélange obtenu à l'étape (b), en particulier distinct d'un composé aminospiroboronate.

[Fig. 1]


Spiroboronate obtenu selon le procédé de l'invention
Spiroboronate de référence
7
3
8.0
7.5
7.0
6.5
6.0
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
f1 (ppm)

[Fig. 2]


-3.80
Spiroboronate obtenu selon le procédé de l'invention
70 60 50 40 30 20 10 0 -10 -20 -30 -40 -50 -60 -70
f1 (ppm)
-3.64
Spiroboronate de référence
80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10 -20 -30 -40 -50 -60 -70 -80 -90
f1 (ppm)

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement national

FA 918449
FR 2302802

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	US 2014/011720 A1 (ANTZUTKIN OLEG N [SE] ET AL) 9 janvier 2014 (2014-01-09) * exemple 5 page 7, paragraphe [0002] * -----	1-14	C07F 5/04 C10M 159/12
A	JP 2017 165858 A (YAMADA CHEM CO) 21 septembre 2017 (2017-09-21) * paragraphe [0157] * -----	1-14	
A	US 2003/127020 A1 (SMITH THOMAS W [US] ET AL) 10 juillet 2003 (2003-07-10) * exemple III page 15 * -----	1-14	
Y	ROSE MALCOLM E. ET AL: "Negative-ion electrospray and fast atom bombardment mass spectrometry of esters of boron acids", OMS. ORGANIC MASS SPECTROMETRY., vol. 27, no. 8, 1 août 1992 (1992-08-01), pages 876-882, XP093097977, GB ISSN: 0030-493X, DOI: 10.1002/oms.1210270806 * schéma 2 page 877 * -----	1-14	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C07F C10M

1

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
3 novembre 2023	Bourghida, E

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons
.....
& : membre de la même famille, document correspondant

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2302802 FA 918449

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 03-11-2023
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2014011720 A1	09-01-2014	BR 112013023928 A2	24-10-2017
		CA 2831286 A1	27-09-2012
		CN 103429719 A	04-12-2013
		EP 2688992 A1	29-01-2014
		JP 5920900 B2	18-05-2016
		JP 2014508847 A	10-04-2014
		KR 20140023292 A	26-02-2014
		RU 2013146911 A	27-04-2015
		SE 1150255 A1	23-09-2012
		US 2014011720 A1	09-01-2014
		WO 2012128714 A1	27-09-2012
JP 2017165858 A	21-09-2017	JP 6674174 B2	01-04-2020
		JP 2017165858 A	21-09-2017
US 2003127020 A1	10-07-2003	AUCUN	

EPO FORM P0465