

DESCRIPTION**TITRE : PROCEDE DE FABRICATION D'ESTOLIDES ET COMPOSITION D'ESTOLIDES****DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION**

L'invention concerne un procédé de préparation d'une composition d'estolides
5 présentant une sélectivité améliorée envers les monoestolides et un bon taux de conversion.

L'invention concerne également une composition d'estolides susceptible d'être
obtenue par le procédé de l'invention et son utilisation comme huile de base dans une
composition lubrifiante.

ETAT DE LA TECHNIQUE

10 Les compositions lubrifiantes, aussi appelées les lubrifiants, sont largement utilisées
pour réduire le frottement entre les surfaces de pièces mobiles et ainsi réduire l'usure et
prévenir les dégradations à la surface de ces pièces. Les lubrifiants comprennent typiquement
une huile de base et un ou plusieurs additifs fonctionnels.

Lorsque la composition lubrifiante est soumise à de fortes contraintes (i.e. fortes
15 pressions) lors de son utilisation, les compositions lubrifiantes dont l'huile de base est
constituée d'hydrocarbures ont tendance à se rompre et les pièces sont alors endommagées.

Les fabricants de lubrifiants doivent constamment améliorer leurs formulations pour
répondre aux exigences accrues en matière d'économie de carburant tout en maintenant la
propreté des moteurs et en réduisant les émissions. Ces exigences obligent les fabricants à
20 se pencher sur leurs capacités de formulation et/ou à rechercher de nouvelles huiles de base
qui peuvent répondre aux exigences de performance.

Pour fabriquer des lubrifiants, tels que les huiles moteur, les fluides de transmission,
les huiles pour engrenages, les huiles lubrifiantes industrielles, les huiles pour le travail des
métaux, etc., on commence typiquement par une huile d'origine pétrolière de grade lubrifiante
25 provenant d'une raffinerie, ou d'un fluide pétrochimique polymérisé approprié. Dans cette huile
de base, de faibles quantités d'additifs y sont mélangées pour améliorer les propriétés et les
performances, comme l'augmentation du pouvoir lubrifiant, les propriétés anti-usure et anti-
corrosion, et la résistance du lubrifiant à la chaleur et/ou à l'oxydation. Ainsi, divers additifs
tels que les antioxydants, les inhibiteurs de corrosion, les agents dispersants, les agents
30 antimousse, les désactivateurs de métaux et d'autres additifs pouvant être utilisés dans les
formulations de lubrifiants, peuvent être ajoutés en quantités efficaces classiques.

Les préoccupations et restrictions environnementales conduisent les industriels à
trouver des alternatives aux sources d'origine pétrolière (fossile). Les huiles d'origine végétale
ou animale se sont donc avérées être des sources intéressantes d'huiles de base. En
35 particulier, ces huiles d'origine végétale ou animale peuvent être transformées en acide ou en
ester par des procédés classiques.

Dans la classification API des huiles de base, les esters sont référencés comme huiles de base du groupe V. Les esters synthétiques peuvent être utilisés à la fois comme huile de base et comme additif dans les lubrifiants. En comparaison avec les huiles minérales moins chères, mais moins sûres pour l'environnement, les esters synthétiques étaient surtout utilisés
5 comme huiles de base dans les cas où le comportement viscosité/température devait répondre à des exigences strictes. Les questions de plus en plus importantes de l'acceptation environnementale et de la biodégradabilité sont à l'origine du désir de trouver des alternatives à l'huile minérale comme matière première dans les applications de lubrification.

Les estolides sont des huiles de base biodégradables et d'origine biologique pouvant
10 être utilisées dans des lubrifiants.

Le document US 2015/0094246 décrit des compositions d'estolides destinées à être utilisées dans des compositions lubrifiantes. Ce document décrit un procédé de préparation dans lequel des acides gras de type acides oléiques, sont mis à réagir en présence d'un catalyseur, cette étape de réaction étant suivie d'une étape de distillation centrifuge de type
15 Myers 15, à 200 ou à 300°C sous une pression absolue de 12 microns (0,012 torr) afin de retirer les monoesters.

S.C. Cermak et al, J. Am. Oil Chem. Soc. (2013) 90 :1895-1902, ont décrit la préparation d'estolides à partir d'une composition d'insaturés comprenant 90% d'acides oléique et d'acide gras butyrique ou acétique. Ce document divulgue une étape de séparation
20 par distillation sous vide des monoestolides des polyestolides.

L'acide perchlorique est actuellement le catalyseur le plus souvent utilisé pour la formation des estolides. Or, ce catalyseur conduit majoritairement à des polyestolides et à des polyestolides ayant un indice d'estolides (EN ou « estolide number » en anglais) souvent supérieur à 2 voire supérieur à 3, en définissant un indice d'estolides de zéro pour les
25 monoestolides et supérieur à 0 pour les polyestolides.

Plusieurs réactions entrent en compétition lorsqu'il convient de faire réagir des acides gras insaturés ou des esters d'acides gras insaturés en présence d'un catalyseur. Ainsi, la réaction visée pour former les estolides de l'invention est une réaction d'addition de la fonction acide sur une double liaison carbone-carbone. Or, des réactions de transestérification peuvent
30 se produire. La réaction entre l'acide insaturé ou son ester avec l'acide gras saturé peut également mener à des polyestolides. Dans le cadre de la présente invention, le produit visé est un monoestolide car il présente typiquement une plus faible viscosité, ce qui est particulièrement avantageux pour les applications lubrifiantes.

Typiquement, les compositions d'estolides existantes actuellement présentent une
35 viscosité cinématique à 40°C de l'ordre de 10 cSt à 100 cSt.

Les procédés décrits dans l'art antérieur ne permettent pas d'obtenir une sélectivité satisfaisante envers le monoestolide, que ce soit sous forme acide ou sous forme ester, tout

en conservant un bon taux de conversion, et sans étape de séparation physique, en particulier sans étape de séparation de composés via leurs propriétés physico-chimiques, telle qu'une distillation moléculaire. Ainsi, les procédés de l'art antérieur requièrent traditionnellement des étapes ultérieures d'hydrogénation compte-tenu d'une conversion insuffisante et des étapes

5 ultérieures de distillation de la composition issue de la réaction d'addition (réaction de formation de l'estolide) afin de séparer le produit d'intérêt, notamment le monoestolide. Or, il s'est avéré que cette étape de distillation n'était pas toujours simple, notamment en raison des températures d'ébullition parfois élevées des composés à séparer. Ces températures élevées peuvent conduire à des dégradations des composés.

10 La demanderesse a trouvé de manière surprenante qu'il était possible d'obtenir une composition d'estolides avec une grande sélectivité envers les monoestolides, et ce avec une conversion satisfaisante, ce qui permet de s'affranchir d'une étape ultérieure de distillation destinée à séparer les différents produits et ce, sans besoin d'hydrogéner les estolides obtenus par le procédé.

15

RESUME DE L'INVENTION

L'invention concerne un procédé de préparation d'une composition d'estolides comprenant la réaction d'au moins un composé insaturé choisi parmi les acides gras insaturés comportant de 10 à 20 atomes de carbone et les esters d'acides gras insaturés comportant

20 de 10 à 20 atomes de carbone, et leur mélange, avec au moins un acide gras saturé comportant de 4 à 18 atomes de carbone, en présence d'au moins un catalyseur comprenant au moins une fonction acide sulphonique,

ledit procédé ne comprenant pas d'étape de distillation sous vide permettant de séparer les monoestolides des polyestolides.

25 Typiquement, le procédé selon l'invention ne comprend pas d'étape d'hydrogénation. Autrement dit, de préférence, la composition d'estolides obtenue dans l'invention ne subit pas d'étape d'hydrogénation.

De préférence, le procédé de préparation de l'invention ne comprend pas d'étape au cours de laquelle 1 équivalent d'oléate de 2-éthylhexyle est mis à réagir avec 6 équivalents

30 d'acide laurique en présence de 0,25 équivalent d'acide triflique.

Selon un mode de réalisation, le composé insaturé est choisi parmi les acides gras insaturés comportant de 11 à 20 atomes de carbone. De préférence, le procédé comprend en outre une étape d'estérification de la composition d'estolides obtenue, de préférence par réaction des estolides avec un alcool comportant de 1 à 16 atomes de carbone.

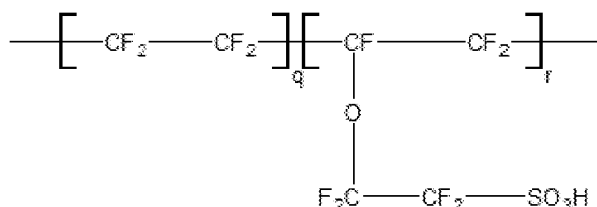
35 Selon un mode de réalisation, le catalyseur est choisi parmi :

- un catalyseur de formule RSO_3H , éventuellement supporté, où R est un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique présentant de 1 à 18

atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs hétéroatomes, par exemple de type azote, fluor, oxygène, soufre, silicium, et

- un catalyseur sous forme d'un polymère de formule (1) :

[Chem 1]



5

dans laquelle q et r représentent indépendamment l'un de l'autre un nombre non nul allant de 1 à 15.

Selon un mode de réalisation, la réaction est mise en œuvre à une température allant de 20 à 90°C, de préférence de 30 à 80°C, de préférence encore de 40 à 70°C.

10 Selon un mode de réalisation, le ratio molaire composé insaturé/acide gras saturé va de 1/10 à 1/1, de préférence de 1/8 à 1/4.

Selon un mode de réalisation, le ratio molaire composé insaturé /catalyseur va de 1/0,1 à 1/1, de préférence de 1/0,15 à 1/0,5.

15 L'invention concerne également une composition d'estolides susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'invention, comprenant, par rapport au poids total des estolides :

- de 65 à 99,9% en poids de monoestolide(s) sous forme acide et/ou ester, et
- de 0,1 à 35% en poids de polyestolide(s) sous forme acide et/ou ester.

20 De préférence, la composition d'estolides de l'invention ne comprend pas d'estolides obtenus en faisant réagir 1 équivalent d'oléate de 2-éthylhexyle avec 6 équivalents d'acide laurique en présence de 0,25 équivalent d'acide triflique.

Selon un mode de réalisation, la composition d'estolides selon l'invention ne peut pas être obtenue par réaction d'oléate de 2-éthylhexyle avec de l'acide laurique.

25 Selon un mode de réalisation, l'acide gras saturé est différent de l'acide laurique et le composé insaturé est différent de l'oléate de 2-éthylhexyle.

L'invention concerne également l'utilisation de la composition d'estolides selon l'invention, comme huile de base dans une composition lubrifiante, lesdits estolides de la composition d'estolides étant sous forme d'ester.

30

Enfin, l'invention concerne une composition lubrifiante comprenant la composition d'estolides selon l'invention et au moins une huile de base différente des estolides et/ou au moins un additif.

5 Le procédé de l'invention permet d'obtenir une très grande sélectivité envers la formation d'un monoestolide, grâce à l'utilisation d'un catalyseur spécifique, un catalyseur comprenant au moins une fonction acide sulphonique. Outre la très bonne sélectivité envers les monoestolides, le procédé selon l'invention permettra d'obtenir des polyestolides avec un faible nombre de réaction d'addition. Autrement dit, au moins 50% en poids, voire au moins 10 70% en poids, voire encore au moins 90% en poids des polyestolides qui seront obtenus dans le procédé de l'invention seront des polyestolides où EN (indice d'estolides ou « estolide number » en anglais) vaut 2, étant entendu que, au sens de la présente invention, EN vaut 1 pour les monoestolides et EN est strictement supérieur à 1 pour les polyestolides.

Le procédé selon l'invention permet de s'affranchir d'une étape de séparation des 15 monoestolides des polyestolides, étape pouvant parfois être difficile à mettre en œuvre.

DESCRIPTION DETAILLÉE DE L'INVENTION

L'invention concerne un procédé de fabrication d'une composition d'estolides, ledit procédé comprenant la réaction d'au moins un composé insaturé choisi parmi les acides gras 20 insaturés comportant de 10 à 20 atomes de carbone ou leurs esters (dit « esters d'acide gras insaturé » ou « esters insaturés »), avec au moins un acide gras saturé comportant de 4 à 18 atomes de carbone, en présence d'au moins un catalyseur comprenant au moins une fonction acide sulphonique, ledit procédé ne comprenant pas d'étape ultérieure de distillation sous vide pour séparer le(s) 25 monoestolide(s) du/des polyestolide(s), de préférence, ledit procédé ne comprend pas d'étape d'hydrogénation de la composition d'estolides.

Le procédé de fabrication d'une composition d'estolides selon l'invention comprend 30 notamment la réaction entre une fonction oléfinique (double liaison carbone-carbone) d'un composé insaturé de type acide insaturé ou ester d'acide insaturé et une fonction acide carboxylique d'un acide gras saturé.

Au sens de la présente invention, un « estolide » désigne le produit issu de la réaction d'addition d'une double liaison carbone-carbone d'un composé insaturé de type acide ou ester 35 avec une fonction acide carboxylique. Le terme « estolide » dans la présente invention désignera à la fois un « monoestolide » et un « polyestolide ».

Au sens de la présente invention, un « monoestolide » désigne un estolide issu d'une unique réaction d'addition entre une fonction oléfinique d'un acide ou ester insaturé avec une fonction acide d'un acide gras saturé. Le monoestolide peut se présenter sous forme acide ou sous forme ester en fonction de la forme acide ou ester du composé insaturé. Le
5 monoestolide sous forme acide peut ensuite être estérifié afin d'obtenir un monoestolide ester entrant dans le cadre de la présente invention.

Au sens de la présente invention, un « polyestolide » désigne le produit issu de la réaction entre au moins deux composés insaturés (sous forme acide ou ester) éventuellement suivie de la réaction avec un acide saturé. Le polyestolide peut se présenter sous forme acide
10 ou sous forme ester en fonction de la forme acide ou ester du composé insaturé. Le polyestolide sous forme acide peut ensuite être estérifié afin d'obtenir un polyestolide ester entrant dans le cadre de la présente invention.

Le procédé de l'invention ne comprend pas d'étape de distillation sous vide permettant
15 de séparer les monoestolides produits des polyestolides produits. En particulier, le procédé de l'invention ne comprend pas de distillation sous vide de type Myers permettant de séparer les monoestolides des polyestolides.

En effet, le procédé de l'invention présente une sélectivité élevée en faveur des monoestolides, de sorte qu'il permet de s'affranchir d'une telle étape de distillation.

20 Il conviendra de noter que le procédé de l'invention peut comprendre une ou plusieurs opérations permettant de séparer l'acide saturé et/ou le composé insaturé, réactif de départ du procédé de l'invention, ou ester insaturé éventuellement produit in situ lors d'une étape d'estérification in situ des estolides. Ces opérations peuvent être des étapes de sous-tirage (« stripping » en anglais) ou des opérations de distillation, étant entendu que ces opérations
25 de distillation se distinguent des étapes de distillation séparant les monoestolides des polyestolides.

Le procédé selon l'invention peut également comprendre une ou plusieurs opérations de lavage pour séparer le catalyseur homogène du produit issu du procédé de l'invention ou une ou plusieurs étapes de filtration pour séparer le catalyseur hétérogène du produit issu du
30 procédé de l'invention.

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

Ester insaturé ou acide gras insaturé

35 Le procédé de l'invention met en œuvre au moins un acide gras insaturé et/ou un de ses esters (dit « composé insaturé ») en tant que réactif pour la réaction avec l'acide gras saturé.

L'acide gras insaturé peut être un acide gras linéaire ou ramifié comportant une ou plusieurs insaturations, de préférence une unique insaturation.

De préférence, l'acide gras insaturé est un acide gras linéaire comportant une unique insaturation.

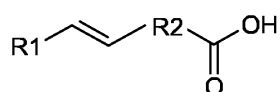
5 De préférence, l'acide gras insaturé est un monoacide qui ne comprend pas de fonction autre que la fonction acide et la double liaison carbone-carbone.

De préférence, l'acide gras ou son ester est un monoacide gras monoinsaturé ou un monoester monoinsaturé.

De préférence, l'acide gras insaturé comporte de 11 à 18 atomes de carbone.

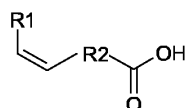
10 Selon un mode de réalisation, l'acide gras insaturé répond à la formule (2) :

[Chem 2]



ou à la formule (3) :

[Chem 3]



15

dans lesquelles :

R1 représente un atome d'hydrogène ou un radical monovalent alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 16 atomes de carbone, de préférence de 4 à 14 atomes de carbone, avantageusement R1 représente un atome d'hydrogène ou un alkyle linéaire comportant de
20 5 à 12 atomes de carbone,

R2 représente un radical divalent alkylène, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 16 atomes de carbone, de préférence un alkylène linéaire ou ramifié comportant de 3 à 13 atomes de carbone, avantageusement un alkylène linéaire comportant de 4 à 9 atomes de carbone,

25 étant entendu que la somme des atomes de carbone de R1 et R2 va de 7 à 17, de préférence de 8 à 17.

Il conviendra de noter que les deux isomères cis/trans, illustrés par exemple par les formules (2) et (3) peuvent se trouver en équilibre dans le milieu de réaction. Il conviendra également de noter que des isomères de position peuvent être présents dans le milieu de
30 réaction.

L'acide insaturé mis en œuvre dans le procédé de l'invention peut être un mélange d'au moins deux acides insaturés différents. Au sens de la présente invention, deux composés sont dits « différents » s'ils n'ont pas la même formule brute. A titre d'exemple, deux isomères

cis/trans ou deux isomères de position ne sont pas des composés différents au sens de la présente invention. Deux isomères de position diffèrent par la position de la double liaison carbone-carbone sur la chaîne hydrocarbonée.

Si le procédé met en œuvre un mélange d'au moins deux acides insaturés différents, ledit mélange comporte de préférence au moins 70% en poids, de préférence encore au moins 80% en poids, avantageusement au moins 85% en poids, d'un même acide et/ou de son isomère, par rapport au poids total du mélange d'au moins deux acides insaturés différents.

Selon un mode de réalisation, l'acide gras insaturé est l'acide oléique et/ou son isomère trans. En fonction de la source naturelle ou synthétique du composé insaturé, ledit composé insaturé peut se présenter sous sa forme cis et/ou sous sa forme trans lorsqu'il est mis en œuvre dans le procédé de l'invention.

Selon un autre mode de réalisation, la réaction avec l'acide gras saturé est mise en œuvre avec un ester de l'acide gras insaturé tel que défini ci-dessus.

L'ester insaturé pouvant être mis en œuvre comme réactif est de préférence un ester d'au moins un acide gras insaturé tel que défini ci-dessus et d'au moins un alcool comportant de 1 à 16 atomes de carbone.

De préférence, l'ester insaturé mis en œuvre dans le procédé de l'invention ne comprend pas de fonction autre que la fonction ester et la double liaison carbone-carbone.

Selon un mode de réalisation, l'alcool éventuellement utilisé pour estérifier l'acide gras insaturé répond à la formule (4) :

[Chem 4]

R3—OH

dans laquelle R3 représente un radical monovalent alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 16 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, avantageusement de 1 à 10 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation, l'alcool est un alcool primaire ou secondaire comportant de 1 à 16 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, avantageusement de 1 à 10 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation, l'ester insaturé n'est pas l'oléate de 2-éthylhexyle.

Selon un mode de réalisation de l'invention, l'ester insaturé mis en œuvre dans l'invention est un ester d'au moins un acide gras insaturé linéaire comportant de 11 à 18 atomes de carbone et d'au moins un alcool saturé linéaire comportant de 1 à 10 atomes de carbone.

L'ester insaturé mis en œuvre dans le procédé de l'invention peut être un mélange d'au moins deux esters insaturés différents.

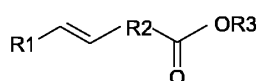
Si le procédé met en œuvre un mélange d'au moins deux esters insaturés différents, ledit mélange comporte de préférence au moins 70% en poids, de préférence encore au moins

80% en poids, avantageusement au moins 85% en poids, d'un même ester et/ou de son isomère, par rapport au poids total du mélange d'au moins deux esters insaturés différents.

Si le procédé met en œuvre un ester d'acide gras insaturé, l'acide gras insaturé peut être estérifié au préalable selon tout procédé d'estérification bien connu de l'homme du métier.

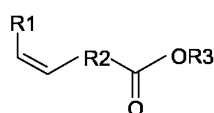
- 5 L'ester insaturé peut ainsi être représenté par la formule (5) ou la formule (6) lorsqu'il est obtenu en faisant réagir un acide de formule (2) ou un acide de formule (3) avec un alcool de formule (4), telles que définies ci-dessus :

[Chem 5]



10

[Chem 6]



Ces deux esters insaturés peuvent être utilisés à titre de réactifs pour la réaction de l'invention en équilibre cis/trans.

- 15 Le composé insaturé mis en œuvre dans le procédé de l'invention peut être d'origine synthétique ou naturelle, de préférence d'origine naturelle, de type végétale ou animale. L'alcool éventuellement utilisé pour estérifier le composé insaturé lorsqu'il est sous forme acide peut également être d'origine naturelle.

- 20 Selon un mode de réalisation, l'acide gras ou son ester mis en œuvre comme réactif dans le procédé de l'invention est disponible commercialement sous la forme d'huile végétale ou animale comprenant, par rapport au poids total de l'huile végétale ou animale, de préférence moins de 8% en poids d'acides polyinsaturés, de préférence moins de 5% en poids, voire moins de 3% en poids d'acides polyinsaturés.

- 25 Selon un mode particulier de l'invention, l'acide gras mis en œuvre comme réactif dans le procédé de l'invention provient d'une huile riche en composés(s) monoinsaturé(s), de préférence, le procédé de l'invention met en œuvre une composition de composés insaturés substantiellement ou totalement exempte de composés polyinsaturés. Parmi les composés insaturés d'origine végétale, on pourra choisir les acides ou esters des huiles de pin (tall oil en anglais), de colza, de tournesol, de ricin, d'arachide, de lin, de coprah, d'olive, de palme, de coton, de maïs, de suif, de saindoux, de palmiste, de soja, de courge, de pépin de raisin, 30 d'argan, de jojoba, de sésame, de noix, de noisette, de bois de chine, de riz ainsi que les huiles de même type issues d'espèces hybrides ou génétiquement modifiées.

Parmi les composés insaturés d'origine animale, on peut citer les acides et esters de graisses d'animaux marins, poissons ou mammifères marins et les graisses d'animaux terrestres telles que les graisses de cheval, de bœuf, de porc.

On préfère aussi les triglycérides et autres esters d'huile de tournesol, de ricin, de soja et de colza, y compris de leurs hybrides ou espèces génétiquement modifiées. L'huile peut être traitée, par exemple hydrocraquée, afin d'obtenir les longueurs de chaîne souhaitées.

Le procédé selon l'invention peut éventuellement comprendre une étape préliminaire
 5 de mise à disposition du composé insaturé consistant en une huile végétale ou animale éventuellement hydrocraquée, comprenant, par rapport au poids total de l'huile végétale ou animale, de préférence moins de 8% en poids d'acides polyinsaturés, de préférence moins de 5% en poids, voire moins de 3% en poids d'acides polyinsaturés.

10 Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, les composés insaturés mis en œuvre dans le procédé comprennent au moins un acide gras monoinsaturé, de préférence les acides gras monoinsaturés représentent au moins 70% en poids, de préférence encore au moins 80% en poids, voire au moins 85% en poids, du poids total de composés insaturés mis en œuvre comme réactif dans le procédé. Selon un mode de réalisation, le composé
 15 insaturé est choisi parmi les acides gras insaturés comportant 11 atomes de carbone ayant une double liaison en position terminale et les acides gras insaturés comportant de 13 à 18 atomes de carbone.

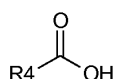
Acide gras saturé

20 Le procédé de l'invention met en œuvre au moins un acide gras saturé comportant de 4 à 18 atomes de carbone, en tant que réactif afin de réagir sur la double liaison carbone-carbone de l'acide gras insaturé ou de son ester.

De préférence, l'acide gras saturé est un monoacide gras saturé.

Selon un mode de réalisation, l'acide gras saturé répond à la formule (7) :

25 [Chem 7]



dans laquelle R4 représente un radical monovalent alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 5 à 17 atomes de carbone, de préférence un alkyle linéaire ou ramifié comportant de 6 à 12 atomes de carbone, avantageusement un alkyle linéaire comportant de
 30 7 à 12 atomes de carbone.

L'acide gras saturé peut être un acide gras linéaire ou ramifié, de préférence linéaire.

De préférence, l'acide gras saturé comporte de 7 à 12 atomes de carbone. Cette longueur de chaîne permet d'optimiser encore davantage les propriétés à froid de la composition d'estolides issue du procédé.

Selon un mode de réalisation, l'acide gras saturé mis en œuvre dans l'invention est choisi parmi l'acide octanoïque, l'acide nonanoïque, l'acide décanoïque, l'acide undécanoïque, l'acide laurique et leur mélange, de préférence parmi l'acide octanoïque, l'acide nonanoïque, l'acide décanoïque, l'acide undécanoïque et leur mélange.

- 5 Le procédé selon l'invention peut mettre en œuvre un unique acide gras saturé ou un mélange de plusieurs acides gras saturés. De préférence, le procédé selon l'invention met en œuvre un unique acide gras saturé.

- On peut également envisager de mettre en œuvre un mélange d'au moins deux acides gras saturés différents. Les proportions peuvent être ajustées en fonction des propriétés
10 recherchées pour la composition d'estolides.

L'acide gras saturé est largement disponible commercialement et peut être d'origine naturelle ou synthétique, de préférence d'origine naturelle.

Catalyseur

- 15 Le procédé de l'invention met en œuvre au moins un catalyseur comprenant une ou plusieurs fonctions acide sulphonique.

Au sens de la présente invention, la fonction acide sulphonique se distingue d'une fonction sulphonate.

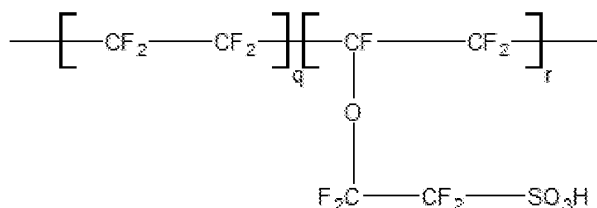
- 20 Le catalyseur mis en œuvre dans l'invention peut en outre comprendre un ou plusieurs atomes de fluor.

- De préférence, l'atome de soufre de la fonction acide sulphonique du catalyseur mis en œuvre dans l'invention n'est pas lié à un atome de carbone aromatique, en particulier selon un mode de réalisation préféré, l'atome de soufre de la fonction acide sulphonique du
25 catalyseur n'est pas lié à un atome de carbone d'un cycle de type naphthalène.

Selon un mode de réalisation, le catalyseur est choisi parmi :

- un catalyseur de formule RSO_3H , éventuellement supporté, où R est un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique présentant de 1 à 18 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs hétéroatomes, par exemple de type
30 azote, fluor, oxygène, soufre, silicium, le support du catalyseur pouvant être choisi parmi la silice, l'alumine, de préférence la silice, et
- un catalyseur sous forme d'un polymère de formule (1) :

[Chem 1]



dans laquelle q et r représentent indépendamment l'un de l'autre un nombre non nul allant de 1 à 15.

- 5 Selon un mode de réalisation, dans la formule (1) ci-dessus, q représente un entier allant de 2 à 10, de préférence de 3 à 8, et r représente un entier allant de 1 à 3,

- Selon un mode de réalisation, dans la formule RSO_3H ci-dessus, R représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou alkenyle linéaire ou ramifié, un radical cycloalkyle, lesdits radicaux présentant de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, lesdits radicaux étant
10 éventuellement substitués par un ou plusieurs atomes de fluor et/ou atomes d'oxygène.

- Selon un mode de réalisation, le catalyseur mis en œuvre dans l'invention comporte une unique fonction acide sulphonique, de 1 à 4 atomes de carbone et de 2 à 9 atomes de fluor. Selon un mode de réalisation préféré, le catalyseur mis en œuvre dans l'invention est l'acide triflique (acide trifluorométhanesulfonique), éventuellement supporté, par exemple sur
15 de la silice ou de l'alumine, de préférence de la silice.

- Un catalyseur supporté, par exemple sur silice ou alumine, présente l'avantage de pouvoir être recyclé à l'issue du procédé, par exemple après filtration (par exemple sur fritté), rinçage (avec un solvant par exemple de type 1,2-dichloroéthane), et séchage (par exemple sous atmosphère d'azote). Le catalyseur ainsi recyclé peut être utilisé pour catalyser une autre
20 réaction.

- Selon un mode de réalisation particulier, le catalyseur mis en œuvre dans l'invention est choisi parmi l'acide triflique, l'acide triflique supporté sur de la silice, l'acide p-toluènesulfonique, l'acide méthanesulfonique, l'acide nonafluorobutanesulfonique ou un catalyseur de formule (1) dans laquelle q va de 3 à 8 et r de 1 à 2.

- 25 Les catalyseurs pouvant être mis en œuvre dans l'invention peuvent être disponibles commercialement.

Le catalyseur mis en œuvre dans l'invention peut être un catalyseur homogène ou un catalyseur hétérogène.

- 30 Lorsqu'il s'agira d'un catalyseur hétérogène, il peut s'agir d'un catalyseur sous la forme d'un polymère (exemple du catalyseur de formule (1)) ou d'un catalyseur supporté sur un

matériau pouvant être choisi parmi l'alumine, la silice, etc (exemple du catalyseur de formule RSO_3H supporté).

Selon un mode de réalisation, le procédé de l'invention comprend éventuellement une étape de séparation pour séparer le catalyseur de la composition d'estolides ainsi obtenue.

5

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le procédé met en œuvre un unique catalyseur. Autrement dit, de préférence, le catalyseur comprenant au moins une fonction acide sulphonique tel que défini dans l'invention sera l'unique catalyseur du système lors de la réaction entre l'ester insaturé et l'acide gras saturé. De préférence, le catalyseur de l'invention ne comprend pas d'atome de métal, en particulier pas d'atomes de fer, de nickel, de cobalt ou de bismuth.

10

Selon un mode de réalisation particulier, le catalyseur n'est pas un catalyseur triflate et/ou le catalyseur ne comprend pas de triflate.

15 Mise en œuvre du procédé

Le procédé selon l'invention comprend la réaction de l'ester et/ou l'acide insaturé avec l'acide gras saturé. Le procédé conduit typiquement à une réaction d'addition entre la fonction acide de l'acide gras saturé et la double liaison carbone-carbone du composé insaturé sous forme acide ou ester afin de former au moins un estolide.

20

Le procédé de l'invention permet notamment d'obtenir à l'issue de la réaction entre le composé insaturé et l'acide gras saturé, une composition d'estolides comprenant majoritairement des monoestolides, en particulier, la composition d'estolides obtenue à l'issue du procédé de l'invention comprend typiquement au moins 80% en poids, avantageusement au moins 90% en poids de monoestolides, par rapport au poids total de la composition issue du procédé.

25

Typiquement, le procédé selon l'invention conduit à un mélange d'au moins deux isomères de position de monoestolides. En effet, l'acide gras saturé peut réagir sur l'un ou l'autre des atomes de carbone de la double liaison carbone-carbone du composé insaturé, ce qui conduit alors à deux isomères de position de monoestolides. En outre, une partie des composés insaturés peut être isomérisée, de sorte que la double liaison carbone-carbone peut changer de position pour une partie des composés insaturés. Il conviendra de noter que dans le cas où la double liaison carbone-carbone est en position terminale, l'acide gras saturé réagira en majorité sur l'atome de carbone qui ne sera pas en position terminale, mais il pourra y avoir une isomérisation d'une partie des composés insaturés, ce qui conduira également à des isomères de position.

30

Les monoestolides obtenus à l'issue du procédé peuvent être sous forme de monoestolide acide (par exemple lorsque le réactif insaturé est sous forme d'un acide

insaturé) et/ou de monoestolide ester (par exemple lorsque le réactif insaturé est sous forme d'un ester d'acide insaturé). De préférence, le composé insaturé est un acide insaturé et les monoestolides obtenus à l'issue de la réaction d'addition de l'acide insaturé et de l'acide saturé sont alors sous forme de monoestolide acide.

- 5 De préférence, le procédé selon l'invention ne comprend pas les étapes : (i) mélange d'1 équivalent d'oléate de 2-éthylhexyle avec 6 équivalents d'acide laurique en présence de 0,25 équivalent d'acide triflique typiquement sous atmosphère d'azote dans un réacteur muni d'un agitateur puis (ii) le chauffage à 60°C pendant 24 heures du mélange de l'étape (i).

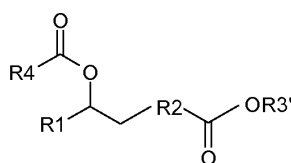
De préférence, lorsque le composé insaturé est sous forme ester, ledit ester insaturé
10 est différent de l'oléate de 2-éthylhexyle et/ou l'acide gras saturé est différent de l'acide laurique. De façon préférentielle, à la fois ledit ester insaturé est différent de l'oléate de 2-éthylhexyle et l'acide gras saturé est différent de l'acide laurique.

Le procédé selon l'invention peut éventuellement comprendre en outre une étape d'estérification pour estérifier les monoestolides acide qui seraient obtenus. Si le composé
15 insaturé au départ comprend un mélange d'acide et d'ester, la composition d'estolides obtenue à l'issue du procédé de l'invention peut comprendre un mélange d'estolides sous forme acide et sous forme d'ester. Une estérification ultérieure peut alors être utile afin d'estérifier les estolides sous forme d'acide.

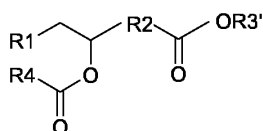
L'étape d'estérification peut être mise en œuvre selon toute méthode bien connue de
20 l'homme du métier. Typiquement, l'estérification des monoestolides acide est effectuée à l'aide d'au moins un alcool présentant de 1 à 16 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, voire de 1 à 10 atomes de carbone. De préférence, ledit alcool répond à la formule (4) définie ci-dessus.

Les monoestolides pouvant être obtenus à l'issue du procédé peuvent être
25 représentés par la formule (8) ou la formule (9) :

[Chem 8] :



[Chem 9]



30 dans lesquelles :

R1, R2 et R4 ont la même définition que dans les formules (2), (3) et (7),

R3' peut être identique à R3 défini dans la formule (4) ci-dessus ou R3' peut être un atome d'hydrogène,

ainsi que par leurs isomères de position, dans lesquels le motif –OOCR4 peut être ramifié à différentes positions sur la chaîne alkyle du composé insaturé.

5 En effet, le composé insaturé de départ peut comprendre des isomères de position des composés illustrés par les formules (2) et (3) ci-dessus. Par conséquent, les estolides obtenus peuvent également comprendre des isomères de position des composés illustrés par les formules (8) et (9) ci-dessus.

De préférence, le procédé selon l'invention ne comprend pas d'étape ultérieure
10 d'hydrogénation de la composition d'estolides obtenue à l'issue du procédé.

Les composés définis par les formules (8) et (9) sont deux isomères de position. Lorsque R3' est un atome d'hydrogène, on parlera alors de monoestolide acide et lorsque R3' est différent d'un atome d'hydrogène, par exemple est tel que défini pour R3, on parlera de monoestolide ester.

15 Selon un mode de réalisation de l'invention, le procédé selon l'invention permet d'obtenir des monoestolides de formule (8) et des monoestolides de formule (9).

Selon un mode de réalisation, dans les formules (8) et (9) :

- R4 est différent d'un groupement undécyle, et
- R3 est différent d'un groupement 2-éthylhexyle, et
- 20 - R2 est différent d'un groupement heptyle divalent, et
- R1 est différent d'un groupement octyle.

Par « composition issue du procédé », il convient de considérer les réactifs, les produits, ainsi que les sous-produits de la réaction. Le catalyseur n'est pas pris en
25 considération lorsqu'on désigne la composition issue du procédé. Ainsi, il conviendra généralement de séparer le catalyseur du milieu réactionnel pour obtenir la composition d'estolides issue du procédé.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la réaction entre l'acide insaturé ou son
30 ester et l'acide gras saturé est mise en œuvre à une température allant de 20 à 120°C, de préférence allant de 30 à 100°C, avantageusement allant de 40 à 90°C. Une température plus élevée pourra favoriser la conversion mais si la température est trop élevée alors la sélectivité de la réaction en faveur des monoestolides pourra être dégradée.

35 Le procédé peut être mis en œuvre de façon continue ou semi-continu ou en batch.

Selon un mode de réalisation, le procédé de l'invention met en œuvre un ajout batch du composé insaturé et de l'acide saturé (ajout simultané de la totalité des réactifs) ou fractionné (ajout d'un réactif de façon fractionnée).

Le mode de réalisation particulier avec un ajout fractionné d'un des réactifs, en particulier de l'ester insaturé, permet de réduire voire de supprimer les réactions d'oligomérisation de l'ester insaturé.

Selon un mode de réalisation, la réaction du composé insaturé avec l'acide gras saturé en présence du catalyseur est mis en œuvre suivant l'une ou plusieurs des conditions suivantes :

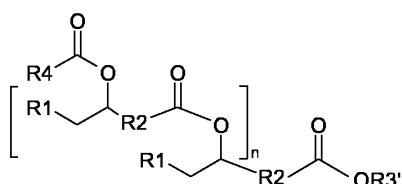
- le ratio molaire composé insaturé sur acide gras saturé va de 1/10 à 1/1, de préférence de 1/8 à 1/4 ;
- le ratio molaire composé insaturé sur catalyseur va de 1/0,1 à 1/1, de préférence de 1/0,15 à 1/0,5.

La progression de la réaction peut être suivie par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID), selon des méthodes connues de l'homme du métier.

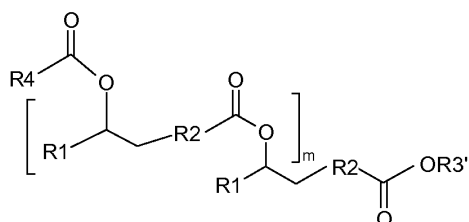
Au sens de la présente invention, la conversion désigne la quantité en pourcentage en poids de composé(s) insaturé(s) ayant réagi et la sélectivité désigne la quantité en pourcentage en poids de monoestolides formés par rapport au poids total des produits formés (le calcul de la sélectivité ne prend ainsi pas en compte ni les réactifs ni le catalyseur).

La composition d'estolides obtenue à l'issue du procédé peut également comprendre des sous-produits (dits aussi « produits secondaires »), par exemple des polyestolides de formule (10) ou de formule (11). Selon un mode de réalisation, le procédé selon l'invention permet d'obtenir des polyestolides de formule (10) et des polyestolides de formule (11). D'autres isomères de position de ces polyestolides de formule (10) et/ou (11) peuvent se former.

[Chem 10]



[Chem 11]



Dans lesquelles :

R1, R2 et R4 ont la même définition que dans les formules (2), (3) et (7),

5 R3' peut être identique à R3 défini dans la formule (4) ci-dessus ou R3' peut être un atome d'hydrogène,

n et m sont indépendant l'un de l'autre et différents de zéro, typiquement n et m peuvent aller de 1 à 4.

10 Outre la très bonne sélectivité envers les monoestolides, le procédé selon l'invention permettra d'obtenir des polyestolides avec un faible nombre de réaction d'addition. Autrement dit, au moins 50% en poids, voire au moins 70% en poids, voire encore au moins 90% en poids des polyestolides qui seront éventuellement obtenus dans le procédé de l'invention seront des polyestolides où n et m (indice d'estolides) vaut 1.

15

La composition d'estolides obtenue à l'issue du procédé présente avantageusement une viscosité cinématique à 40°C allant de 5 à 100 mm²/s, de préférence de 10 à 50 mm²/s, avantageusement de 15 à 40 mm²/s, mesurée selon la norme ASTM D7042.

20 La composition d'estolides obtenue à l'issue du procédé présente avantageusement un indice d'iode inférieur ou égal à 13 g/100g de diiode, de préférence inférieur ou égal à 12 g/100g de diiode, avantageusement inférieur ou égal à 10 g/100g de diiode. Le procédé selon l'invention est particulièrement avantageux en ce qu'il permet d'obtenir un indice d'iode faible, sans étape d'hydrogénation. L'indice d'iode peut être mesuré par exemple selon la norme NF EN ISO 3961.

25

La composition d'estolides obtenue à l'issue de la réaction de formation des estolides (réaction d'addition des acides gras saturés sur les acides gras insaturés) comprend typiquement :

- de 80 à 99,9% en poids de monoestolide(s), et
 - 30 - de 0,1 à 20% en poids de polyestolide(s),
- par rapport au poids total des estolides, les estolides incluant les monoestolides et les polyestolides.

Il conviendra de noter que la composition d'estolides peut éventuellement comprendre de 0,1 à 30% en poids de réactifs n'ayant pas réagis ou d'esters insaturés éventuellement formés *in situ* lors de la réaction d'estérification des estolides, par rapport au poids total de la composition d'estolides.

Le procédé selon l'invention peut éventuellement comprendre en outre, après la réaction de formation des estolides, une étape de séparation dans laquelle les réactifs n'ayant pas réagis de type acide gras saturé, acide gras insaturé et/ou ester d'acides gras insaturés, sont éliminés de la composition d'estolides. Au sens de la présente invention, les estolides ne sont pas des réactifs. Lorsque le composé insaturé au départ est sous forme acide et que les estolides sous forme acide sont obtenus, le procédé peut comprendre une étape ultérieure d'estérification et dans ce cas, des esters insaturés peuvent être formés *in situ*. Ces esters insaturés ne sont pas des estolides au sens de l'invention. L'étape de séparation permettant de séparer les réactifs peut également permettre de séparer ces esters insaturés éventuellement formés *in situ* lors de l'estérification des estolides.

Cette étape de séparation des acides ou esters (composés qui ne sont pas des estolides) peut déséquilibrer les proportions respectives de monoestolides et de polyestolides. Ainsi, si la composition d'estolides avant cette étape de séparation des acides ou esters comprend :

- de 80 à 99,9% en poids de monoestolide(s), et
 - de 0,1 à 20% en poids de polyestolide(s),
- par rapport au poids total des estolides,

alors la composition d'estolides après l'étape de séparation des acides ou esters peut comprendre :

- de 65 à 99% en poids de monoestolide(s), et
 - de 1 à 35% en poids de polyestolide(s),
- par rapport au poids total des estolides.

30 Composition d'estolides

La présente invention a également pour objet une composition d'estolides en tant que telle et une composition d'estolides susceptible d'être obtenue par le procédé de l'invention.

La composition d'estolides selon l'invention comprend typiquement :

- de 65 à 99,9% en poids, de préférence de 70 à 95% en poids, de préférence encore de 75 à 90% en poids, de monoestolide(s), et
- de 0,1 à 35% en poids, de préférence de 5 à 30% en poids, de préférence encore de 10 à 25% en poids, de polyestolide(s),

par rapport au poids total des estolides.

La composition d'estolides selon l'invention présente avantageusement une viscosité cinématique à 40°C allant de 5 à 100 mm²/s, de préférence de 10 à 50 mm²/s, avantageusement de 15 à 40 mm²/s, mesurée selon la norme ASTM D7042.

La composition d'estolides selon l'invention présente avantageusement un indice d'iode inférieur ou égal à 13 g/100g de diiode, de préférence inférieur ou égal à 12 g/100g de diiode, avantageusement inférieur ou égal à 10 g/100g de diiode. Le procédé selon l'invention est particulièrement avantageux en ce qu'il permet d'obtenir un indice d'iode faible, sans étape d'hydrogénation.

Selon un mode de réalisation, la composition d'estolides comprend :

- de 50 à 99,8% en poids, de préférence de 55 à 90% en poids, de préférence encore de 55 à 80% en poids, de monoestolide(s),
 - de 0,1 à 30% en poids, de préférence de 5 à 25% en poids, de préférence encore de 10 à 25% en poids, de polyestolide(s), et
 - de 0,1 à 30% en poids, de préférence de 1 à 25% en poids, de préférence encore de 5 à 25% en poids, d'ester(s) choisi(s) parmi les esters d'acide gras insaturé et les esters d'acide gras saturé pouvant résulter de la transestérification de l'ester insaturé avec l'acide gras saturé,
- par rapport au poids total de la composition d'estolides.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la composition d'estolides comprend :

- de 65 à 99,9% en poids, de préférence de 70 à 95% en poids, de préférence encore de 75 à 90% en poids, de monoestolides répondant à la formule (8) et/ou à la formule (9), et
 - de 0,1 à 35% en poids, de préférence de 5 à 30% en poids, de préférence encore de 10 à 25% en poids, de polyestolides répondant à la formule (10) et/ou à la formule (11),
- par rapport au poids total des estolides.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la composition d'estolides comprend :

- de 50 à 99,8% en poids, de préférence de 55 à 90% en poids, de préférence encore de 55 à 80% en poids, de monoestolides répondant à la formule (8) et/ou à la formule (9), et
- de 0,1 à 30% en poids, de préférence de 5 à 25% en poids, de préférence encore de 10 à 25% en poids, de polyestolides répondant à la formule (10)

et/ou à un ou plusieurs de ses isomères de position (exemple de la formule (11)), de préférence dans lesquels n vaut 1,

- de 0,1 à 30% en poids, de préférence de 1 à 25% en poids, de préférence encore de 5 à 25% en poids, d'un ester d'acide gras saturé résultant d'une réaction de transestérification d'un ester insaturé de formule (5) et/ou (6) avec un acide gras saturé de formule (7),
- par rapport au poids total de la composition d'estolides.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la composition d'estolides comprend :

- de 65 à 99,9% en poids, de préférence de 70 à 95% en poids, de préférence encore de 75 à 90% en poids, de monoestolides, lesdits monoestolides comprenant au moins des monoestolides de formule (8) et des monoestolides de formule (9), et
 - de 0,1 à 35% en poids, de préférence de 5 à 30% en poids, de préférence encore de 10 à 25% en poids, de polyestolides, lesdits polyestolides comprenant au moins des polyestolides de formule (10) et des polyestolides de formule (11),
- par rapport au poids total des estolides.

- 20 Selon un mode de réalisation préféré, les estolides de la composition d'estolides selon l'invention se présentent sous forme ester. Lorsque les estolides de la composition d'estolides selon l'invention répondent aux formules (8), (9), (10) et/ou (11) (ou à des isomères de position de ces formules), de préférence, le radical R3' est identique à R3, i.e. représente un radical monovalent alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 16 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, avantageusement de 1 à 10 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation, dans les formules (8), (9) (10) et/ou (11) :

- R4 est différent d'un groupement undécyle, et
- R3 est différent d'un groupement 2-éthylhexyle, et
- R2 est différent d'un groupement heptyle divalent, et
- R1 est différent d'un groupement octyle.

Utilisations

- Le procédé selon l'invention permet d'obtenir une composition d'estolides présentant une grande sélectivité en faveur du monoestolide. La composition d'estolides selon l'invention peut ainsi être utilisée comme huile de base dans une composition lubrifiante. La composition d'estolides peut être utilisée dans une composition lubrifiante, sans étape préalable de

distillation séparant les monoestolides des polyestolides, suite à la réaction d'addition définie dans le procédé de l'invention.

De préférence, les estolides de la composition d'estolides selon l'invention se présentent sous la forme d'ester pour leur utilisation en tant qu'huile de base dans une composition lubrifiante. Si nécessaire, une étape d'estérification de la composition d'estolides obtenue à l'issue du procédé peut être prévue pour estérifier les estolides acide. L'étape d'estérification peut être mise en œuvre selon toute méthode bien connue de l'homme du métier. Typiquement, l'estérification des monoestolides acide est effectuée à l'aide d'au moins un alcool présentant de 1 à 16 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, voire de 1 à 10 atomes de carbone. De préférence, ledit alcool répond à la formule (4) définie ci-dessus.

La composition d'estolides peut être utilisée dans une composition lubrifiante en tant qu'unique huile de base, mais avantageusement en combinaison avec une autre huile de base. Par « autre huile de base », il convient de comprendre une huile de base différente des estolides.

La composition lubrifiante comprenant la composition d'estolides selon l'invention peut être utilisée pour lubrifier les différentes pièces d'un véhicule, en particulier les différentes pièces d'un moteur ou d'une transmission de véhicule ou les différentes pièces d'un moteur marin ou d'un moteur de machine industrielle, par exemple de travaux publics.

20

Composition lubrifiante

L'invention a également pour objet une composition lubrifiante comprenant la composition d'estolides selon l'invention et au moins un additif et/ou au moins une autre huile de base, les estolides de la composition d'estolides selon l'invention étant sous la forme d'ester.

Comme décrit précédemment, une étape d'estérification de la composition d'estolides obtenue à l'issue du procédé selon l'invention peut être prévue pour estérifier les estolides acide, une telle estérification peut être prévue si le procédé de l'invention met en œuvre comme réactif un acide insaturé.

Ces autres huiles de base peuvent être choisies parmi les huiles de base conventionnellement utilisées dans le domaine des huiles lubrifiantes, telles que les huiles minérales, synthétiques ou naturelles, animales ou végétales ou leurs mélanges.

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

35

[Tableau 1]

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

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

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

Les autres huiles de bases des compositions lubrifiantes selon l'invention peuvent également être choisies parmi les huiles synthétiques, telles certains esters d'acides carboxyliques et d'alcools, les polyalphaoléfin (PAO), et les polyalkylène glycol (PAG) obtenus par polymérisation ou copolymérisation d'oxydes d'alkylène comprenant de 2 à 8 atomes de carbone, en particulier de 2 à 4 atomes de carbone.

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

Avantageusement, la ou les autres huiles de base de la composition lubrifiante selon l'invention sont choisies parmi les polyalphaoléfin (PAO), les polyalkylène glycol (PAG) et les esters d'acides carboxyliques et d'alcools.

Selon un mode de réalisation alternatif, la ou les autres huiles de base de la composition lubrifiante selon l'invention peuvent être choisies parmi les huiles de base du groupe II ou III.

Il appartient à l'homme du métier d'ajuster la teneur en huile de base à mettre en œuvre dans une composition lubrifiante.

Selon un mode de réalisation, la composition lubrifiante selon l'invention comprend :

- de 5 à 95% en poids, de préférence de 10 à 70% en poids, avantageusement de 15 à 50% en poids, de la composition d'estolides selon l'invention, et
- de 5 à 95% en poids, de préférence de 30 à 90% en poids, avantageusement de 50 à 85% en poids, d'une ou plusieurs autres huiles de base, par rapport au poids total de la composition lubrifiante selon l'invention.

10 Selon un mode de réalisation, le ou les additifs de la composition lubrifiante sont choisis parmi les modificateurs de frottements, les détergents, les additifs anti usure, les additifs extrême-pression, les dispersants, les antioxydants, les abaisseurs du point d'écoulement, les agents anti-mousse et leurs mélanges. Ces additifs sont bien connus de l'homme du métier dans le domaine de la lubrification de pièces mécaniques.

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

20 Une composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre au moins un additif modificateur de frottement. L'additif modificateur de frottement peut être choisi parmi un composé apportant des éléments métalliques et un composé exempt de cendres. Parmi les composés apportant des éléments métalliques, on peut citer les complexes de métaux de transition tels que Mo, Sb, Sn, Fe, Cu, Zn dont les ligands peuvent être des composés hydrocarbonés comprenant des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre ou de phosphore. Les additifs modificateurs de frottement exempt de cendres sont généralement d'origine organique et peuvent être choisis parmi les monoesters d'acides gras et de polyols, les amines alcoylées, les amines grasses alcoylées, les époxydes gras, les époxydes gras de borate ; les amines grasses ou les esters de glycérol d'acide gras. Selon l'invention, les composés gras comprennent au moins un groupement hydrocarboné comprenant de 10 à 24 atomes de carbone.

30 Une composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre de 0,01 à 2 % en poids ou de 0,01 à 5 % en poids, préférentiellement de 0,1 à 1,5 % en poids ou de 0,1 à 2 % en poids d'additif modificateur de frottement, par rapport au poids total de la composition lubrifiante.

35 Une composition lubrifiante mise en œuvre selon l'invention peut comprendre au moins un additif antioxydant.

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

Les additifs antioxydants agissent notamment comme inhibiteurs radicalaires ou destructeurs d'hydroperoxydes. Parmi les additifs antioxydants couramment employés, on peut citer les additifs antioxydants de type phénolique, les additifs antioxydants de type aminé, les additifs antioxydants phosphosoufrés. Certains de ces additifs antioxydants, par exemple les additifs antioxydants phosphosoufrés, peuvent être générateurs de cendres. Les additifs antioxydants phénoliques peuvent être exempt de cendres ou bien être sous forme de sels métalliques neutres ou basiques. Les additifs antioxydants peuvent notamment être choisis parmi les phénols stériquement encombrés, les esters de phénol stériquement encombrés et les phénols stériquement encombrés comprenant un pont thioéther, les diphenylamines, les diphenylamines substituées par au moins un groupement alkyle en C1-C12, les N,N'-dialkyl-aryle-diamines et leurs mélanges.

De préférence selon l'invention, les phénols stériquement encombrés sont choisis parmi les composés comprenant un groupement phénol dont au moins un carbone vicinal du carbone portant la fonction alcool est substitué par au moins un groupement alkyle en C1-C10, de préférence un groupement alkyle en C1-C6, de préférence un groupement alkyle en C4, de préférence par le groupement tert-butyle.

Les composés aminés sont une autre classe d'additifs antioxydants pouvant être utilisés, éventuellement en combinaison avec les additifs antioxydants phénoliques. Des exemples de composés aminés sont les amines aromatiques, par exemple les amines aromatiques de formule NQ1Q2Q3 dans laquelle Q1 représente un groupement aliphatique ou un groupement aromatique, éventuellement substitué, Q2 représente un groupement aromatique, éventuellement substitué, Q3 représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, un groupement aryle ou un groupement de formule Q4S(O)ZQ5 dans laquelle Q4 représente un groupement alkylène ou un groupement alkenylène, Q5 représente un groupement alkyle, un groupement alcényle ou un groupement aryle et z représente 0, 1 ou 2.

Des alkyl phénols sulfurisés ou leurs sels de métaux alcalins et alcalino-terreux peuvent également être utilisés comme additifs antioxydants.

Une autre classe d'additifs antioxydants est celle des composés cuivrés, par exemples les thio- ou dithio-phosphates de cuivre, les sels de cuivre et d'acides carboxyliques, les dithiocarbamates, les sulphonates, les phénates, les acétylacétonates de cuivre. Les sels de cuivre I et II, les sels d'acide ou d'anhydride succiniques peuvent également être utilisés.

Une composition lubrifiante selon l'invention peut contenir tous types d'additifs antioxydants connus de l'homme du métier.

De manière avantageuse, une composition lubrifiante selon l'invention comprend au moins un additif antioxydant exempt de cendres.

Une composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre de 0,5 à 2 % en poids d'au moins un additif antioxydant, par rapport au poids total de la composition.

5

Une composition lubrifiante selon l'invention peut également comprendre au moins un additif détergent.

Les additifs détergents permettent généralement de réduire la formation de dépôts à la surface des pièces métalliques par dissolution des produits secondaires d'oxydation et de combustion.

10

Les additifs détergents utilisables dans une composition lubrifiante selon l'invention sont généralement connus de l'homme de métier. Les additifs détergents peuvent être des composés anioniques comprenant une longue chaîne hydrocarbonée lipophile et une tête hydrophile. Le cation associé peut être un cation métallique d'un métal alcalin ou alcalino-terreux.

15

Les additifs détergents sont préférentiellement choisis parmi les sels de métaux alcalins ou de métaux alcalino-terreux d'acides carboxyliques, les sulfonates, les salicylates, les naphénates, ainsi que les sels de phénates. Les métaux alcalins et alcalino-terreux sont préférentiellement le calcium, le magnésium, le sodium ou le baryum.

20

Ces sels métalliques comprennent généralement le métal en quantité stœchiométrique ou bien en excès, donc en quantité supérieure à la quantité stœchiométrique. Il s'agit alors d'additifs détergents surbasés ; le métal en excès apportant le caractère surbasé à l'additif détergent est alors généralement sous la forme d'un sel métallique insoluble dans l'huile, par exemple un carbonate, un hydroxyde, un oxalate, un acétate, un glutamate, préférentiellement un carbonate.

25

Une composition lubrifiante selon l'invention peut par exemple comprendre de 2 à 4 % en poids d'additif détergent, par rapport au poids total de la composition.

Également, une composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre au moins un agent dispersant, distinct des composés de type succinimide définis selon l'invention.

30

L'agent dispersant peut être choisi parmi les bases de Mannich, les succinimides, par exemple de type polyisobutylène succinimide.

Une composition lubrifiante mise en œuvre selon l'invention peut par exemple comprendre de 0,2 à 10 % en poids d'agent(s) dispersant(s) distinct(s) des composés de type succinimide définis selon l'invention, par rapport au poids total de la composition.

35

Une composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre en outre au moins un agent anti-usure et/ou extrême-pressure.

Il existe une grande variété d'additifs anti-usure. De manière préférée pour la composition lubrifiante selon l'invention, les additifs anti-usure sont choisis parmi des additifs phospho-soufrés comme les alkylthiophosphates métalliques, en particulier les alkylthiophosphates de zinc, et plus spécifiquement les dialkyldithiophosphates de zinc ou ZnDTP. Les composés préférés sont de formule $Zn((SP(S)(OQ6)(OQ7))_2$, dans laquelle Q6 et Q7, identiques ou différents, représentent indépendamment un groupement alkyle, préférentiellement un groupement alkyle comportant de 1 à 18 atomes de carbone.

Les phosphates d'aminés sont également des additifs anti-usure qui peuvent être employés dans une composition selon l'invention. Toutefois, le phosphore apporté par ces additifs peut agir comme poison des systèmes catalytiques des automobiles car ces additifs sont générateurs de cendres. On peut minimiser ces effets en substituant partiellement les phosphates d'amines par des additifs n'apportant pas de phosphore, tels que, par exemple, les polysulfures, notamment les oléfines soufrées.

Une composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre de 0,01 à 15% en poids, de préférence de 0,1 à 10% en poids, préférentiellement de 1 à 5% en poids d'agent(s) anti-usure, par rapport au poids total de la composition.

Une composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre en outre au moins un agent antimousse.

L'agent antimousse peut être choisi parmi les polyacrylates, les polysiloxanes ou leurs hybrides.

Une composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre de 0,01 à 2 % massique ou de 0,01 à 5 % massique, préférentiellement de 0,1 à 1,5 % massique ou de 0,1 à 2 % massique d'agent antimousse, par rapport au poids total de la composition.

Une composition lubrifiante convenant à l'invention peut également comprendre au moins un additif abaisseur du point d'écoulement, (dits encore agents « PPD » pour « Pour Point Depressant » en langue anglaise).

En ralentissant la formation de cristaux de paraffine, les additifs abaisseurs de point d'écoulement améliorent généralement le comportement à froid de la composition. Comme exemple d'additifs abaisseurs de point d'écoulement, on peut citer les polyméthacrylates d'alkyle, les polyacrylates, les polyarylamides, les polyalkylphénols, les polyalkylnaphtalènes, les polystyrènes alkylés.

La composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre :

- de 5 à 94,9% en poids, de préférence de 10 à 70% en poids, avantageusement de 15 à 50% en poids, de la composition d'estolides selon l'invention, et

- de 5 à 94,9% en poids, de préférence de 30 à 90% en poids, avantageusement de 50 à 85% en poids, d'une ou plusieurs autres huiles de base,
- de 0,1 à 15% en poids, de préférence de 0,5 à 10% en poids, avantageusement de 1 à 5% en poids d'un ou plusieurs additifs choisis parmi les modificateurs de frottements, les modificateurs d'indice de viscosité, les détergents, les dispersants, les additifs anti-usure et/ou extrême-pression, les antioxydants, les abaisseurs du point d'écoulement, les agents anti-mousse et leurs mélanges,

par rapport au poids total de la composition lubrifiante selon l'invention.

La composition lubrifiante selon l'invention peut être obtenue par mélange des constituants de la composition lubrifiante. La présente invention concerne également un procédé de préparation d'une composition lubrifiante comprenant les étapes :

- préparation d'une composition d'estolides selon le procédé décrit ci-dessus, et
- mélange d'au moins une autre huile de base et/ou d'au moins un additif avec la composition d'estolides.

De préférence, le procédé de préparation d'une composition lubrifiante selon l'invention ne comprend pas d'étape intermédiaire de séparation des produits formés lors de l'étape de préparation de la composition d'estolides, avant l'étape de mélange. De préférence, le procédé de préparation d'une composition lubrifiante selon l'invention ne comprend pas d'étape d'hydrogénation, en particulier d'hydrogénation de la composition d'estolides obtenus à l'issue de l'étape de préparation de la composition d'estolides.

La ou les autres huiles de base et le ou les additifs mis en œuvre dans le procédé de préparation de la composition lubrifiante peuvent présenter une ou plusieurs des caractéristiques décrites précédemment dans le cadre de la composition lubrifiante de l'invention.

La composition lubrifiante obtenue par ce procédé de préparation peut présenter une ou plusieurs des caractéristiques décrites ci-dessus dans le cadre de la composition lubrifiante selon l'invention.

EXEMPLES

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

La conversion correspond à la proportion en pourcentage en poids du composé insaturé de départ ayant réagi.

La sélectivité en monoestolide correspond à la proportion en pourcentage en poids de monoestolides obtenue dans la composition d'estolides issu du procédé.

Exemple 1 : Mise en œuvre d'un procédé selon l'invention

Dans cet exemple, la réaction d'addition est effectuée entre un acide oléique (composé insaturé) et l'acide nonanoïque (acide gras saturé). L'acide oléique provient d'une huile végétale possédant une teneur en acide oléique supérieure à 80% en poids et une teneur en composés polyinsaturés inférieure à 1% en poids.

Le procédé est mis en œuvre pendant 8 heures au total, après un ajout batch (non-fractionné) des deux réactifs.

La température et le ratio molaire composé insaturé/acide saturé/catalyseur sont indiqués dans le tableau 2 ci-dessous.

Plusieurs catalyseurs ont été testés :

- cata.1 : catalyseur, de la gamme Aquivion® disponible commercialement, sous forme d'un polymère de formule (8) dans laquelle q représente un entier allant de 3 à 8, et r est un entier allant de 1 à 2,
- cata.2 : acide triflique (catalyseur disponible commercialement).

Les résultats en termes de conversion du composé insaturé et sélectivité envers les monoestolides sont indiquées dans le tableau 2 ci-dessous.

[Tableau 2]

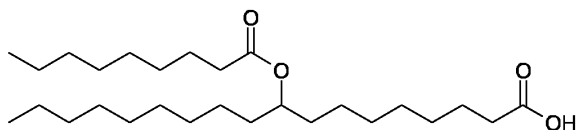
	Catalyseur	Ratio molaire composé insaturé/acide saturé/catalyseur	T (°C)	Conversion composé insaturé	Sélectivité monoestolide
CI1	Cata.1	1/6/0,25	80	61%	95%
CI2	Cata.1	1/6/0,1	80	60%	95%
CI3	Cata.2	1/6/0,05	60	64%	91%
CI4	Cata.2	1/6/0,1	60	73%	91%
CI5	Cata.2	1/6/0,15	60	75%	93%
CI6	Cata.2	1/6/0,2	60	78%	91%
CI7	Cata.2	1/6/0,25	60	77%	89%
CI8	Cata.2	1/3/0,25	60	72%	84%
CI9	Cata.2	1/4/0,15	60	72%	89%

20

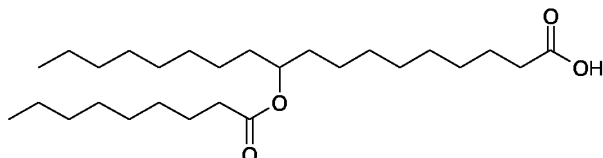
Ces exemples montrent que le procédé selon l'invention permet d'obtenir à la fois une très bonne sélectivité envers les monoestolides et une très bonne conversion.

Le monoestolide acide majoritairement obtenu répond à la formule (12) et/ou à la formule (13) :

[Chem 12]



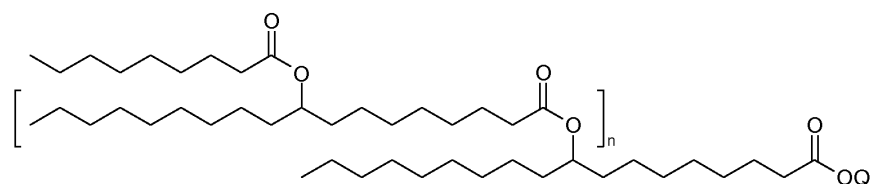
[Chem 13]



- 5 Parmi les monoestolides acide pouvant se former, on peut également avoir des isomères de position de ces deux formules (12) et (13). En effet, l'acide nonanoïque peut être ramifié sur un autre atome de carbone de la chaîne hydrocarbonée de l'acide oléique.

- 10 Les polyestolides majoritairement formés répondent à la formule (14). D'autres polyestolides peuvent se former et correspondent alors à des isomères de position de la formule (14).

[Chem 14]



- 15 où Q est un atome d'hydrogène puisque le composé insaturé était sous forme acide et où n va de 1 à 2 avec une grande majorité de n qui vaut 1 (au moins 90% en poids des polyestolides sont des polyestolides où n vaut 1, autrement dit des polyestolides obtenus par deux réactions d'addition).

- 20 La composition d'estolides Cl7 comprend, à l'issue de la réaction d'addition (avant toute étape de séparation) :

- 63% en poids de monoestolides sous forme acide,
 - 12% en poids de polyestolides sous forme acide,
 - 25% en poids de réactifs n'ayant pas réagis (type acide oléique ou oléate)
- par rapport au poids total de la composition d'estolides.

25

La progression de la réaction peut être suivie par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID), par exemple avec une colonne DB5-

HT, selon des méthodes bien connues de l'homme du métier. La conversion et la sélectivité peuvent ainsi être déterminée.

Exemple 2 : Mise en œuvre d'un autre procédé selon l'invention

5 Dans cet exemple, la réaction d'addition est effectuée entre un ester méthylique d'acide oléique (composé insaturé) et l'acide nonanoïque (acide gras saturé). L'ester méthylique d'acide oléique provient d'une huile végétale possédant une teneur en acide oléique supérieure à 80% en poids et une teneur en composés polyinsaturés inférieure à 1% en poids.

10 Le procédé est mis en œuvre pendant 8 heures au total, après un ajout batch (non-fractionné) des deux réactifs.

La température et le ratio molaire composé insaturé/acide saturé/catalyseur sont indiqués dans le tableau 2 ci-dessous.

15 Le catalyseur testé ici est l'acide triflique (catalyseur disponible commercialement), nommé cata.2 dans le tableau 3.

Les résultats en termes de conversion du composé insaturé et sélectivité envers les monoestolides sont indiquées dans le tableau 3 ci-dessous.

[Tableau 3]

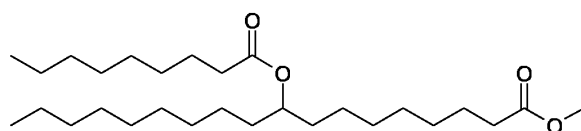
	catalyseur	Ratio molaire composé insaturé/acide saturé/catalyseur	T (°C)	Conversion composé insaturé	Sélectivité monoestolide
CI10	Cata.2	1/6/0,5	60	81%	77%
CI11	Cata.2	1/6/1	60	83%	76%

20

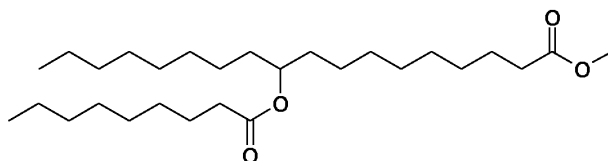
Ces deux exemples montrent que le procédé de l'invention permet d'obtenir à la fois une bonne sélectivité envers les monoestolides et une bonne conversion.

25 Dans cet exemple, on obtient notamment des monoestolides sous forme ester, répondant à la formule (15) et/ou à la formule (16)

[Chem 15]



[Chem 16]



Parmi les monoestolides ester pouvant se former, on peut également avoir des isomères de position de ces deux formules (15) et (16). En effet, l'acide nonanoïque peut être ramifié sur un autre atome de carbone de la chaîne hydrocarboné de l'ester d'acide oléique.

Exemple 3 : Catalyseurs comparatifs

Des expériences similaires à celle de l'exemple 2 ont été mises en œuvre mais avec d'autres catalyseurs disponibles commercialement, et dans des conditions détaillées dans le tableau 4 ci-dessous.

Le tableau 4 ci-dessous rassemble les conditions et les résultats des essais réalisés avec le catalyseur triflate de cuivre $\text{Cu}(\text{OTf})_2$, triflate de fer $\text{Fe}(\text{OTf})_3$, triflate de bismuth $\text{Bi}(\text{OTf})_3$, et acide perchlorique. Ces quatre catalyseurs ont été mis en œuvre dans des conditions correspondant à leur meilleure condition de mise en œuvre.

[Tableau 4]

	Catalyseur	T (°C)	ratio molaire ester insaturé/acide saturé/catalyseur	Conversion composé insaturé	Sélectivité monoestolide
CC1	$\text{Cu}(\text{OTf})_2$	80	1/1/0,25	36%	3%
CC2	$\text{Fe}(\text{OTf})_3$	80	1/2/0,25	66%	2%
CC3	$\text{Bi}(\text{OTf})_3$	80	1/2/0,25	63%	4%
CC4	Acide perchlorique*	60	1/2/0,05	93%	17%

* pour ce catalyseur, l'acide saturé utilisé était un acide en C12

Comme illustré dans le tableau 4, ces trois catalyseurs ne sont pas sélectifs envers la réaction d'addition de l'acide saturé sur la double liaison de l'ester insaturé puisque la sélectivité envers le monoestolide est très faible (inférieur à 5%).

Il a été observé qu'en présence de ces catalyseurs triflate (hors de l'invention), la réaction de transestérification est majoritaire au détriment de la réaction de formation des estolides.

En ce qui concerne l'exemple avec un catalyseur de type acide perchlorique, la conversion est bonne mais la sélectivité n'est pas satisfaisante : la réaction conduit à des

polyestolides en très grande majorité et en particulier il est observé l'obtention de polyestolides présentant un EN de 3,1. L'indice d'estolide EN peut être déterminé par exemple par RMN ¹H.

5 Exemple 4 : Mise en œuvre d'un autre procédé selon l'invention

Dans cet exemple, la réaction d'addition est effectuée entre un monoacide gras monoinsaturé en C11 (composé insaturé) ayant une insaturation en position terminale et l'acide nonanoïque (acide gras saturé). L'acide gras provient d'une huile végétale hydrocraquée.

10 Le procédé est mis en œuvre pendant 8 heures au total, après un ajout batch (non-fractionné) des deux réactifs.

La température et le ratio molaire composé insaturé/acide saturé/catalyseur sont indiqués dans le tableau 2 ci-dessous.

Plusieurs catalyseurs ont été testés :

- 15
- cata.1 : catalyseur, de la gamme Aquivion® disponible commercialement, sous forme d'un polymère de formule (8) dans laquelle q représente un entier allant de 3 à 8, et r est un entier allant de 1 à 2.
 - cata.2 : acide triflique (catalyseur disponible commercialement).

20 Les résultats en termes de conversion du composé insaturé et sélectivité envers les monoestolides sont indiquées dans le tableau 5 ci-dessous.

[Tableau 5]

	catalyseur	Ratio molaire composé insaturé/acide saturé/catalyseur	T (°C)	Conversion composé insaturé	Sélectivité monoestolide
CI12	Cata.1	1/6/0,2	80	53%	83%
CI13	Cata.2	1/6/0,25	60	81%	91%

25 Ces deux exemples montrent que le procédé selon l'invention permet d'obtenir un très bon compromis entre la sélectivité et la conversion.

Exemple 5 : Mise en œuvre d'un autre procédé selon l'invention

Dans cet exemple, la réaction d'addition est effectuée entre un monoacide gras monoinsaturé en C18 (composé insaturé) et un acide gras saturé. L'acide gras provient d'une
30 huile de tournesol à haute teneur en oléique (type HOSO) possédant une teneur en acide

oléique supérieure ou égale à 80% en poids et une teneur en composés polyinsaturés d'environ 3 à 5% en poids.

Le procédé est mis en œuvre pendant 8 heures au total, après un ajout batch (non-fractionné) des deux réactifs.

- 5 La température et le ratio molaire composé insaturé/acide saturé/catalyseur sont indiqués dans le tableau 2 ci-dessous.

L'acide triflique (disponible commercialement) a été utilisé comme catalyseur (cata.2).

- 10 Les résultats en termes de conversion du composé insaturé et sélectivité envers les monoestolides sont indiquées dans le tableau 6 ci-dessous.

[Tableau 6]

	Acide gras saturé	Ratio molaire composé insaturé/acide saturé/catalyseur	T (°C)	Conversion composé insaturé	Sélectivité monoestolide
CI14	Acide nonanoïque	1/4/0,25	60	75%	74%
CI15	Acide dodécanoïque	1/4/0,25	60	71%	75%
CI16	Acide heptanoïque	1/4/0,25	60	78%	71%

Cet exemple montre que le procédé selon l'invention permet d'obtenir un très bon compromis entre la sélectivité et la conversion.

- 15 La composition d'estolides CI14 comprend, à l'issue de la réaction d'addition (avant toute séparation) :

- 56% en poids de monoestolides sous forme acide,
- 20% en poids de polyestolides sous forme acide,
- 24% en poids de réactifs n'ayant pas réagis de type acide oléique ou ester d'acide oléique,

- 20 par rapport au poids total de la composition d'estolides issue du procédé.

- 25 Les proportions des ingrédients de la composition d'estolides peuvent être déterminées par chromatographie gazeuse, selon des méthodes connues de l'homme du métier.

Exemple 6 : Mise en œuvre d'un autre mode de réalisation de l'invention

Dans cet exemple, la réaction d'addition est effectuée entre un ester d'acide oléique (composé insaturé) et l'acide nonanoïque (acide gras saturé). L'ester d'acide oléique provient

d'une huile végétale possédant une teneur en acide oléique supérieure à 80% en poids et une teneur en composés polyinsaturés inférieure à 1% en poids.

Le procédé est mis en œuvre pendant 8 heures au total, après un ajout fractionné de l'ester insaturé, toutes les 30 minutes sur une durée de 7 heures, sur un mélange contenant le catalyseur et l'acide gras saturé.

Le catalyseur testé ici est l'acide triflique (catalyseur disponible commercialement). La température mise en œuvre était de 60°C et le ratio molaire composé insaturé/acide saturé/catalyseur était de 1/6/0,25.

Deux esters ont été testés, comme indiqué dans le tableau 7.

[Tableau 7]

	nature de l'ester insaturé	Conversion (%)	Sélectivité (%)
CI17	oléate de méthyle	60	83
CI18	oléate d'isoamyle	53	85

Comme illustré dans le tableau 7, la conversion est moins importante lorsque la partie alkyle (provenant de l'alcool) de l'ester insaturé est plus encombrée, néanmoins elle reste très convenable et surtout la sélectivité reste très satisfaisante, même lorsque l'ester insaturé est encombré, avec une partie alkyle (provenant de l'alcool) plus longue.

Exemple 7 : Mise en œuvre d'un autre mode de réalisation de l'invention

Dans cet exemple, la réaction d'addition est effectuée entre un monoacide gras monoinsaturé en C18 (composé insaturé) et l'acide nonanoïque (acide gras saturé). L'acide gras provient d'une huile de tournesol à haute teneur en oléique (type HOSO) possédant une teneur en acide oléique supérieure ou égale à 80% en poids et une teneur en composés polyinsaturés d'environ 3 à 5% en poids.

Le catalyseur utilisé est un acide triflique supporté sur de la silice. Ce catalyseur supporté a été préparé de la façon suivante :

- Mise en suspension de 90,6 g de SiO₂ dans 315 mL de MTBE & Addition de 7,4 g d'acide triflique
- Le mélange est agité une heure à température ambiante, environ 25°C (coloration rose)
- Concentration puis séchage prolongé sous pression réduite 10 heures à 70°C (obtention d'une poudre)

La teneur catalytique de ce catalyseur supporté est de 0,50 mmol/g.

Le procédé est mis en œuvre pendant 8 heures au total, après un ajout batch (non-fractionné) des deux réactifs.

Les résultats en termes de conversion du composé insaturé et sélectivité envers les monoestolides sont indiquées dans le tableau 8 ci-dessous.

5 [Tableau 8]

	Ratio molaire composé insaturé/acide saturé/catalyseur	T (°C)	Conversion composé insaturé	Sélectivité monoestolide
CI22	1/4/0,25	80	64%	78%
CI23	1/4/0,05	80	57%	84%
CI24	1/4/0,15	80	60%	84%
CI25	1/2/0,15	80	67%	54%
CI26	1/6/0,15	80	60%	91%
CI30 ⁽¹⁾	1/6/0,15	80	69%	80%

(1) Dans cet essai, la teneur catalytique de ce catalyseur supporté est de 2 mmol/g (au lieu de 0,50 mmol/g)

Cet exemple montre que le procédé selon l'invention permet d'obtenir un très bon
10 compromis entre la sélectivité et la conversion.

Exemple 8 : Modification de l'acide gras saturé

Le protocole de l'exemple 7 a été repris en remplaçant l'acide nonanoïque par l'acide butyrique.

15 Les résultats en termes de conversion du composé insaturé et sélectivité envers les monoestolides sont indiquées dans le tableau 9 ci-dessous.

[Tableau 9]

	Ratio molaire composé insaturé/acide saturé/catalyseur	T (°C)	Conversion composé insaturé	Sélectivité monoestolide
CI27 ⁽¹⁾	1/6/0,15	80	60%	84%
CI28 ⁽¹⁾	1/6/0,15	80	61%	89%
CI29 ⁽¹⁾	1/6/0,15	80	60%	81%

Cet exemple montre que le procédé selon l'invention permet d'obtenir un très bon
20 compromis entre la sélectivité et la conversion.

Exemple 9 : Mise en œuvre d'un autre mode de réalisation de l'invention

Dans cet exemple, la réaction d'addition est effectuée entre un composé insaturé (acide oléique ou oléate de méthyle) et l'acide nonanoïque (acide gras saturé). L'acide gras provient d'une huile de tournesol à haute teneur en oléique (type HOSO) possédant une teneur en acide oléique supérieure ou égale à 80% en poids et une teneur en composés

5 polyinsaturés d'environ 3 à 5% en poids.

Le procédé est mis en œuvre pendant 24 heures au total, après un ajout batch (non-fractionné) des deux réactifs.

La température et le ratio molaire composé insaturé/acide saturé/catalyseur sont indiqués dans le tableau 10 ci-dessous.

10 Le catalyseur utilisé est un acide nonafluorobutanesulfonique (cata.4). Ce catalyseur est disponible commercialement.

Les résultats en termes de conversion du composé insaturé et sélectivité envers les monoestolides sont indiquées dans le tableau 10 ci-dessous.

15 [Tableau 10]

	Composé insaturé	Ratio molaire composé insaturé/acide saturé/catalyseur	T (°C)	Conversion composé insaturé	Sélectivité* monoestolide
CI20	Oléate de méthyle	1/6/0,25	60°C	69,51	94,76
CI21	Acide oléique	1/6/0,25	60°C	75,91	84,20

* sélectivité déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (GPC) : 4 colonnes de 4,6 mm de diamètre (HRE, HR3, HR2, HR1) + précolonne, débit 0,2 mL/mn, détection RI

20 Cet exemple montre que le procédé selon l'invention permet d'obtenir un très bon compromis entre la sélectivité et la conversion.

Exemple 10 : Propriétés lubrifiantes des compositions d'estolides obtenues par le procédé de l'invention

25 Les propriétés suivantes, permettant d'évaluer les performances des huiles de base des compositions lubrifiantes, ont été déterminées :

- La viscosité cinématique à 40°C (KV40) et à 100°C (KV100) a été mesurée selon la norme ASTM D7042.
- La volatilité Noack a été mesurée selon la norme ASTM D6375.
- 30 - Le point d'écoulement (PE) a été déterminé selon la norme ASTM D7346.

Les compositions d'estolides CI7, CI14, CI15 et CI16 ont ensuite été estérifiées avec le 2-éthylhexanol, dans des conditions classiques afin d'obtenir des estolides sous forme ester (CI7 ester, CI14 ester, CI15 ester et CI16 ester).

Les résultats sont indiqués dans le tableau 11 ci-dessous.

5 [Tableau 11]

	CI7 ester	CI14 ester	CI15 ester	CI16 ester
KV40 (mm ² /s)	21,28	26,61	30,71	25,59
KV100 (mm ² /s)	4,87	5,756	6,351	5,592
Noack (%)	8,12	4,1	1,9	3,2
PE (°C)	-27	-18	-30	-21

Des tests sur tribomètre rotatif bille-disque de type Mini Traction Machine, également appelé MTM ont été effectués. Ils permettent d'évaluer les performances de lubrifiants en termes de frottement en régime mixte/hydrodynamique.

10 Ce test consiste à mettre en mouvement relatif une bille d'acier et un plan en acier, à des vitesses différentes, permettant de définir le %SRR (Ratio vitesse de glissement/vitesse d'entraînement ou Slide-to-Roll Ratio) qui correspond à la vitesse de glissement/vitesse d'entraînement.

15 Ces tests ont été réalisés sur la composition d'estolides CI7 Ester, à trois températures différentes (40°C, 100°C et 150°C), avec une charge de 1 GPa, en faisant varier le %SSR. Les résultats en termes de coefficient de frottement sont indiqués dans le tableau 12 ci-dessous.

[Tableau 12]

%SRR	40°C	100°C	150°C
5	0,01020	0,00450	0,01107
10	0,01567	0,00683	0,01283
20	0,02223	0,01063	0,01527
40	0,02850	0,01587	0,01937
60	0,03130	0,01940	0,02233
80	0,03263	0,02230	0,02470
100	0,03313	0,02387	0,02677
120	0,03323	0,02500	0,02800
150	0,03263	0,02620	0,02957

20 La composition d'estolides selon l'invention présente de bonnes propriétés pour être utilisée comme huile de base dans une composition lubrifiante.