

DESCRIPTION**TITRE : HUILE DE BASE LUBRIFIANTE SYNTHETISEE A PARTIR D'ESTERS DE POLYOLS ET D'ACIDES GRAS BIOSOURCES**5 Domaine de l'invention

La présente invention concerne des esters de polyols et d'un mélange d'acides gras, leur utilisation comme base lubrifiante ainsi que leur procédé de fabrication.

Arrière-plan technique

10 Actuellement, le marché des bases lubrifiantes est dominé par les huiles minérales d'origine pétrolière. En 2008, la production européenne de lubrifiants s'élevait à 4,5 millions de tonnes par an. Ces bases lubrifiantes sont utilisées dans diverses industries en tant qu'huile de moteurs, huile de coupes pour chaînes de tronçonneuse, huile de forage de pétrole en mer, huile hydraulique pour les engins de
15 travaux publics et les machines agricoles, etc.

Ces huiles minérales, une fois utilisées, ne sont pas toujours recyclées et entraînent des nuisances environnementales dues au rejet sur le sol, dans les égouts, dans les lacs et les rivières. Au vu de l'impact potentiel de ces huiles lubrifiantes sur l'environnement, le développement de bases lubrifiantes écologiques et
20 biodégradables est essentiel, en particulier pour les applications dans lesquelles le lubrifiant est susceptible de s'échapper dans l'environnement.

L'utilisation d'huiles végétales et animales est connue depuis plusieurs années. Ces huiles présentent l'avantage d'être écologique. Cependant, elles possèdent une faible stabilité thermique, une faible résistance à l'oxydation par rapport aux huiles
25 minérales et sont susceptibles de s'hydrolyser en présence d'eau.

Des compositions lubrifiantes biodégradables comprenant des produits dérivés de l'huile de palme et des polyols tels que le néopentylglycol ou le triméthylolpropane sont décrites dans la demande de brevet EP1533360. Toutefois, de telles compositions ne sont adaptées que pour des températures allant de 15 à 40°C.

30 Dans ce contexte, il reste donc nécessaire de développer des esters de polyols dont la structure peut dériver d'ingrédients de préférence d'origines renouvelables, possédant d'excellentes propriétés de lubrification ainsi qu'une innocuité vis-à-vis de l'homme et de l'environnement.

Résumé de l'invention

Dans le cadre de l'invention, il a été observé que des esters d'au moins un polyol et d'un mélange d'acides gras comprenant au moins un acide gras saturé en C₅-C₁₂ et au moins un acide gras insaturé en C₁₀-C₁₂ présentent d'excellentes propriétés pour des applications dans les lubrifiants.

La présente invention découle de la mise en évidence inattendue, par les inventeurs, que des esters d'au moins un polyol et d'un mélange d'acides gras dans lesquels les acides sont un mélange d'acide 10-undécylénique et d'acide n-heptanoïque issus de ressources renouvelables présentent d'excellentes propriétés pour des applications dans les lubrifiants.

Ainsi, la présente invention concerne des esters d'au moins un polyol et d'un mélange d'acides gras comprenant au moins un acide gras saturé en C₅-C₁₂ et au moins un acide gras insaturé en C₁₀-C₁₂.

La présente invention concerne également l'utilisation d'esters d'au moins un polyol et d'un mélange d'acides gras linéaires comprenant au moins un acide gras saturé en C₅-C₁₂ et au moins un acide gras insaturé en C₁₀-C₁₂ tels que définis ci-dessus comme base lubrifiante.

La présente invention concerne également une composition de base lubrifiante comprenant des esters d'au moins un polyol et d'un mélange d'acides gras linéaires comprenant au moins un acide gras saturé en C₅-C₁₂ et au moins un acide gras insaturé en C₁₀-C₁₂ tel que défini ci-dessus.

La présente invention concerne aussi un procédé de préparation d'esters comprenant l'estérification d'un mélange d'acides gras linéaires comprenant au moins un acide gras saturé en C₅-C₁₂ et au moins un acide gras insaturé en C₁₀-C₁₂ avec au moins un polyol, éventuellement en présence d'un catalyseur.

La présente invention concerne également des esters d'au moins un polyol et d'un mélange d'acides gras linéaires comprenant au moins un acide gras saturé en C₅-C₁₂ et au moins un acide gras insaturé en C₁₀-C₁₂ obtenus par le procédé défini ci-dessus.

Description détaillée de l'invention

Les compositions de base lubrifiante selon l'invention synthétisées à partir d'esters d'au moins un polyol et d'un mélange d'acides gras d'origine renouvelable, tel que par exemple l'érythritol et le mélange d'acides gras dans lesquels les acides

sont un mélange d'acide n-heptanoïque et d'acide 10-undécylénique (e.g. un mélange d'Oleris® C7 et C11 :1 d'Arkema), permettent d'atteindre des propriétés en termes de stabilité thermique, de stabilité à l'oxydation, ainsi qu'un indice de viscosité, supérieurs aux esters usuels dont l'alcool est non biosourcé, tel que par exemple le

5 triméthylolpropane, comme cela est détaillé dans les exemples ci-après.

Ainsi, la présente invention propose une composition de base lubrifiante particulière qui offre une bonne stabilité thermique, une meilleure stabilité vis-à-vis de l'oxydation et très bonnes propriétés lubrifiantes. Le terme « biodégradable » est employé ici pour désigner un composé formé de molécules qui peuvent être

10 transformées en molécules plus petites et moins polluantes par exemple par des micro-organismes vivants dans le milieu naturel, tels que les bactéries, les champignons et les algues. Le résultat final de cette dégradation est en général composé d'eau, de dioxyde de carbone ou de méthane.

On entend par matières, composés ou ingrédients « issus de ressources renouvelables » ou « biosourcés », des matières, composés ou ingrédients naturels renouvelables dont le stock peut se reconstituer sur une période courte à l'échelle humaine. Il s'agit en particulier de matières premières d'origine animale ou d'origine végétale. Par matières premières d'origine renouvelable ou matières premières bio-ressourcées, on entend des matériaux qui comprennent du carbone bio-ressourcé ou

20 carbone d'origine renouvelable. En effet, à la différence des matériaux issus de matières fossiles, les matériaux composés de matières premières renouvelables contiennent du carbone 14 (^{14}C). La « teneur en carbone d'origine renouvelable » ou « teneur en carbone bio-ressourcé » est déterminée en application des normes ASTM D 6866 (ASTM D 6866-06) et ASTM D 7026 (ASTM D 7026-04).

25

La viscosité d'un fluide s'entend de la résistance qu'il oppose au glissement interne de ses molécules au cours de son écoulement. La viscosité est donnée pour une température de référence. La viscosité cinématique exprimée est m^2/s , est calculée grâce à la formule suivante : $\nu = \eta/\rho$, où

30 η est la viscosité dynamique en $\text{Pa}\cdot\text{s}$; et

ρ est la masse volumique du fluide en kg/m^3

La viscosité cinématique s'exprime aussi en Stokes (St) ou en centistokes (cSt).

La viscosité cinématique est mesurée selon la norme ISO 3104.

La stabilité à l'oxydation peut être déterminée via deux mesures : le temps d'induction à l'oxygène et la température d'induction à l'oxygène. Le temps d'induction à l'oxygène et la température d'induction à l'oxygène peuvent être mesurés dans un calorimètre à balayage différentiel (DSC - *Differential scanning calorimetry*) selon la norme ISO 11357-6 :2018.

Le point d'écoulement d'un produit est la température minimale à laquelle le produit s'écoule encore. Le point d'écoulement est mesuré selon la norme ISO 3016.

L'indice de viscosité (VI) (sans unité) indique le taux de variation de la viscosité d'une huile dans une plage de température donnée, habituellement entre 40°C et 100°C. L'indice de viscosité peut être défini comme le gradient de viscosité cinématique d'un matériau, entre 40 et 100°C. Lorsque l'indice de viscosité est faible (inférieur à 100) le fluide montre une variation relativement importante de viscosité avec la température. Lorsque l'indice de viscosité est élevé (supérieur à 150), le fluide présente relativement peu de changement de viscosité avec la température. Dans une variété d'applications, un indice de viscosité élevé ou très élevé est préférable. L'indice de viscosité est mesuré selon la méthode d'essai décrit dans la norme ASTM D 2270.

Esters

Les esters selon l'invention sont formés à partir d'au moins un polyol et d'un mélange d'acides gras comprenant au moins un acide gras saturé en C₅-C₁₂ et au moins un acide gras insaturé en C₁₀-C₁₂.

Selon un mode de réalisation, les esters selon la présente invention peuvent être des mono-, di-, tri-, et tétraester.

Le mélange d'acide gras selon l'invention est de préférence issu de ressources renouvelables. Le mélange d'acide gras selon l'invention est de préférence d'origine végétale ou animale, linéaire ou ramifié.

Le mélange d'acides gras selon l'invention est de préférence constitué majoritairement d'acides gras linéaires. De préférence, le mélange d'acides gras selon l'invention est constitué d'au moins 50% en masse, plus préféablement de 50% à 70% en masse, encore plus préféablement d'au moins 70% en masse d'acides gras linéaires par rapport à la masse du mélange d'acides gras. Plus préféablement, le mélange d'acide gras est constitué de 100% d'acides gras linéaires.

De préférence, les acides gras linéaires permettent d'augmenter l'indice de viscosité des bases lubrifiantes synthétisées, d'en améliorer la stabilité thermique et sont plus facilement biodégradables que les acides ramifiés, principalement issus de l'industrie pétrolière.

5 Le mélange d'acide gras selon l'invention est de préférence issu de l'huile de ricin, de l'huile de coco, de l'huile coton, de l'huile ricin déshydraté, de l'huile soja, de l'huile de tall, de l'huile de colza, de l'huile de tournesol, de l'huile lin, de l'huile de palme, de l'huile de tung, de l'huile d'oiticica, de l'huile de carthame, de l'huile d'olive, de bois, de maïs, de courge, de pépins de raisin, de l'huile jojoba, de sésame,
10 de noix, de noisette, d'amande, de karité, de macadamia, de luzerne, de seigle, d'arachide, de coprah, ou de l'huile d'argan.

On entend par l'acide gras ou le mélange d'acide gras « issu(s) de l'huile », un acide gras présent dans l'huile et/ou des acides gras pouvant être obtenus à l'issue d'une transformation chimique. Par exemple, on peut obtenir l'acide heptanoïque
15 et/ou l'acide 10-undécylénique à partir de l'huile de ricin, typiquement, par l'étape de craquage thermique du ricinoléate de méthyle qui provient de la transestérification de l'huile de ricin.

De préférence, l'acide gras saturé en C₅-C₁₂ selon l'invention est sélectionné dans le groupe constitué de l'acide pentanoïque, l'acide isovalérique, l'acide
20 caproïque, l'acide heptanoïque, l'acide n-heptanoïque, l'acide caprylique, l'acide pélargonique, l'acide caprique, l'acide citrique, l'acide tétrahydrofuranne 2,5 dicarboxylique, l'acide tétrahydrofuranne 3,5 dicarboxylique, l'acide azélaïque, l'acide undécanedioïque, et l'acide dodécanedioïque

De préférence, l'acide gras saturé en C₅-C₁₂ selon l'invention est l'acide n-
25 heptanoïque, plus préférablement l'acide n-Heptanoïque Oleris® (ARKEMA).

De préférence, l'acide n-heptanoïque est issu de l'huile de ricin.

De préférence, l'acide gras insaturé en C₁₀-C₁₂ selon l'invention est sélectionné dans le groupe constitué de l'acide 10-undécylénique, et l'acide dodéc-2-
ènedioïque.

30 De préférence, l'acide gras insaturé en C₁₀-C₁₂ selon l'invention est l'acide 10-undécylénique, plus préférablement undécylénique Oleris® (ARKEMA).

De préférence, l'acide 10-undécylénique est issu de l'huile de ricin.

Le rapport massique de l'acide gras saturé en C₅-C₁₂ sur l'acide gras insaturé en C₁₀-C₁₂ selon l'invention est de 1:10 à 10:1, de préférence de 8:2 à 2:8, plus préférablement de 7:3.

Le polyol selon l'invention peut être choisi parmi n'importe quel polyol bien
5 connu de l'homme du métier. Le polyol selon l'invention peut être d'origine pétrochimique ou issu de ressources renouvelables.

De préférence, le polyol selon l'invention est un composé organique contenant plusieurs groupes hydroxyles.

Selon un mode de réalisation, les polyols ne font pas référence à des composés
10 qui contiennent des groupes fonctionnels autres qu'hydroxyles.

Le polyol selon l'invention est de préférence sélectionné dans le groupe constitué du triméthylolpropane, du triméthyloléthane, du pentaérythritol, du dipentaérythritol, du tripentaérythritol, du tetrapentaérythritol et du neopentyl glycol, ou de leurs mélanges.

15 Le polyol issu de ressources renouvelables selon l'invention est, de préférence, biodégradable. Le polyol issu de ressources renouvelables selon l'invention peut être un polyol de sucre. Typiquement, le polyol de sucre est un composé répondant à la formule chimique générale C_nH_{2n+2}O_n et possédant au moins deux groupes hydroxyles.

De préférence, le polyol de sucre est sélectionné dans le groupe constitué de
20 monosaccharides, de disaccharides et de trisaccharides.

De préférence, le monosaccharide selon l'invention est sélectionné dans le groupe constitué de l'érythritol, du xylose, de l'arabinose, du ribose, du sorbitol, du sorbitane, du glucose, du sorbose, du fructose, du xylitol et du mannitol, plus
25 préférentiellement, dans le groupe constitué du xylose, de l'arabinose, du ribose, du glucose, du sorbose et du fructose.

De préférence, le disaccharide selon l'invention est sélectionné dans le groupe constitué du maltose, du lactose, et du saccharose.

Le trisaccharide selon l'invention est de préférence sélectionné dans le groupe constitué du raffinose, du maltotriose, et d'hydrolysats hydrogénés de l'amidon.

30 Plus préférablement, le polyol de sucre selon l'invention est l'érythritol.

Le polyol selon l'invention est, de préférence, sélectionné dans le groupe constitué de l'érythritol, du xylitol, du mannitol, du triméthylolpropane, du triméthyloléthane, du pentaérythritol, du dipentaérythritol, du tripentaérythritol, du tetrapentaérythritol, du maltose, du lactose, du saccharose, du raffinose, du

maltotriose et du néopentyl glycol ou de leurs mélanges, plus préférablement, dans le groupe constitué de l'érythritol, du xylitol, du mannitol, du triméthylolpropane, du triméthyloléthane, du pentaérythritol, du dipentaérythritol, du tripentaérythritol, du tetrapentaérythritol, et du néopentyl glycol ou de leurs mélanges.

- 5 Selon un mode de réalisation, le polyol de sucre selon l'invention est obtenu par hydrogénation d'un sucre.

De préférence, le rapport massique du polyol sur le mélange d'acides gras est compris dans la plage allant de 1:4 à 1:10. Plus préférablement, le rapport massique du polyol sur le mélange d'acides gras est d'environ 1:5.

- 10 De préférence, l'ester selon l'invention possède un temps d'induction à l'oxygène mesuré dans un calorimètre à balayage différentiel à 150°C supérieur à 2 heures.

De préférence, l'ester selon l'invention possède une température d'induction à l'oxygène mesuré dans un calorimètre à balayage différentiel supérieure à 200°C.

- 15 De préférence, l'ester selon l'invention a une viscosité cinématique de 14 à 30 mm²/s à 40°C, et/ou inférieure à 6 mm²/s à 100°C, laquelle est mesurée selon la norme ISO 3104.

De préférence, l'ester selon l'invention a un point d'écoulement inférieur à -20°C.

20

Procédé

De préférence, le procédé d'estérification selon l'invention comprend une étape d'estérification d'au moins un polyol selon l'invention en présence d'un mélange d'acides gras en excès comprenant au moins un acide gras saturé en C₅-C₁₂ et au moins un acide gras insaturé en C₁₀-C₁₂ selon l'invention, avec ou sans catalyseur.

- 25 L'étape d'estérification selon l'invention est de préférence réalisée à une température comprise entre 140°C et 250°C pendant une période de 0,5 à 12 heures, de préférence, de 1 à 10 heures, plus préférablement de 2 à 8 heures.

- 30 L'étape d'estérification selon l'invention est de préférence réalisée sous atmosphère inerte.

L'étape d'estérification selon l'invention est de préférence réalisée dans une plage de pression allant de 30 mm Hg à 760 mm Hg.

Le procédé d'estérification selon l'invention peut comprendre une étape d'ajout d'un absorbant tel que l'alumine, le gel de silice, les zéolithes, le charbon actif, et l'argile.

Le procédé selon l'invention peut en outre comprendre une étape d'addition
5 d'eau et de base pour neutraliser simultanément les acides organiques et minéraux résiduels et/ou hydrolyser le catalyseur. Dans ce cas, le procédé selon l'invention peut comprendre une étape d'élimination de l'eau utilisée par chauffage et mise sous vide.

Le procédé selon l'invention peut également comprendre une étape de filtration des solides du mélange d'esters contenant la majeure partie du mélange
10 d'acide en excès utilisé dans la réaction d'estérification.

Le procédé selon l'invention peut comprendre une étape d'élimination des acides en excès par extraction à la vapeur ou par toute autre méthode de distillation et de recyclage du polyol dans le récipient de réaction. De préférence, le composé obtenu par le procédé selon l'invention est purifié par distillation à pression réduite de
15 l'acide n'ayant pas réagi. La distillation est, de préférence, effectuée sous vide pendant 15 à 60 minutes. La distillation est en outre, de préférence, effectuée à une température comprise entre 140°C et 180°C. La quantité d'acide libre restant après l'étape de distillation peut être réduite par un traitement avec des esters époxy, par neutralisation avec n'importe quel matériau alcalin approprié tel que la chaux, les
20 hydroxydes de métal alcalin, les carbonates de métal alcalin ou l'alumine basique. Lorsqu'un traitement avec des esters époxy est effectué, une deuxième distillation sous pression réduite peut être effectuée pour éliminer l'ester époxy en excès. Lorsqu'un traitement alcalin est effectué un lavage à l'eau peut être réalisé pour éliminer le matériau alcalin en excès n'ayant pas réagi.

Le procédé selon l'invention peut comprendre une étape d'élimination de
25 toute matière solide résiduelle de l'ester extrait lors d'une filtration finale.

De préférence, le mélange d'acide gras selon l'invention est présent dans la réaction pour former l'ester selon l'invention dans un excès d'environ 10 à 50% en moles, de préférence d'environ 10 à 30% en moles, par rapport à la quantité de polyol
30 utilisée.

Le procédé selon l'invention peut être réalisé en présence d'un catalyseur. Le catalyseur peut être n'importe quel catalyseur bien connu de l'homme du métier pour les réactions d'estérification. De préférence, le catalyseur est sélectionné dans le groupe constitué de chlorure d'étain, d'acide sulfurique, d'acide p-toluène

sulfonique, d'acide méthane sulfonique, d'acide sulfosuccinique, d'acide chloridrique, d'acide phosphorique, des catalyseurs à base de zinc, de cuivre, de d'étain, de titane, de zirconium ou de tungstène ; des sels de métaux alcalins tels que l'hydroxyde de sodium ou de potassium, le carbonate de sodium ou de potassium, l'éthoxyde de sodium ou de potassium, le méthoxyde de sodium ou de potassium, les zéolithes et des échangeurs d'ions acides, ou des mélanges de ceux-ci.

Utilisation

Les esters selon l'invention sont, de préférence, utilisés en tant que tels comme base lubrifiante ou huile de base lubrifiante.

Les esters selon l'invention peuvent en outre être utilisés en mélange avec d'autres huiles de base, telles que des huiles minérales, des huiles minérales hautement raffinées, des polyalphaoléfinés (PAO), des polyalkylèneglycols (PAG), les esters de phosphate, les huiles de silicone, les diesters, les polyisobutylènes et des esters de polyol.

En particulier, les ester selon l'invention sont utiles pour la préparation d'une composition de base lubrifiante. La composition de base lubrifiante selon l'invention peut être utilisée dans tous types d'industries, notamment comme lubrifiants automobiles, comme huiles de travail des métaux, comme huiles hydrauliques, comme huiles de turbines, ou encore comme huiles pour les avions.

De préférence, la composition selon l'invention peut comprendre un taux en tétraesters supérieur ou égal à 80% en masse par rapport à la quantité totale d'ester. Plus préférablement, la composition peut comprendre taux en tétraesters supérieur ou égale à 93% en masse par rapport à la quantité totale d'ester.

La composition selon l'invention peut comprendre en plus des esters selon l'invention, un ou plusieurs additifs. De préférence, les additifs sont sélectionnés dans le groupe constitué d'antioxydants, d'agents améliorant la stabilité thermique, d'inhibiteurs de corrosion, de désactivateurs de métaux, d'additifs lubrifiants, d'agents améliorant l'indice de viscosité, de dépresseurs de point d'écoulement, de détergents, d'agents dispersants, d'agents antimousses, d'agents anti-usures, et d'additifs résistant à des pressions extrêmes.

De préférence, la quantité d'additifs dans la composition selon l'invention ne dépasse pas 10% en poids, de préférence 8% en poids, plus préférablement 5% en poids par rapport au poids total de la composition de base lubrifiante.

De préférence, la quantité d'antioxydants utilisée est comprise entre 0,01% et 5% par rapport au poids total de la composition de base lubrifiante.

De préférence, la quantité d'inhibiteurs de corrosion est comprise entre 0,01% et 5% en poids par rapport au poids total de la composition de base lubrifiante.

5 De préférence, la quantité de désactivateurs de métaux est comprise entre 0,001% et 0,5% en poids par rapport au poids total de la composition de base lubrifiante.

De préférence, la quantité d'additifs lubrifiants est comprise entre 0,5% et 5% en poids par rapport au poids total de la composition de base lubrifiante.

10 De préférence, la quantité d'agents améliorant l'indice de viscosité est comprise entre 0,01% et 2% en poids par rapport au poids total de la composition de base lubrifiante.

De préférence, la quantité de dépresseurs de point d'écoulement est comprise entre 0,01% et 2% en poids par rapport au poids total de la composition de base
15 lubrifiante.

De préférence, la quantité de détergents est comprise entre 0,1% et 5% en poids par rapport au poids total de la composition de base lubrifiante.

De préférence, la quantité d'agents dispersants est comprise entre 0,1% et 5% en poids par rapport au poids total de la composition de base lubrifiante.

20 De préférence, la quantité d'agents antimousses est comprise entre 0,01% et 2% en poids par rapport au poids total de la composition de base lubrifiante.

De préférence, la quantité d'agents anti-usures est comprise entre 0,01% et 2% en poids par rapport au poids total de la composition de base lubrifiante.

De préférence, la quantité d'additifs résistant à des pressions extrêmes est
25 comprise entre 0,1% et 2% en poids par rapport au poids total de la composition de base lubrifiante.

Les antioxydants et les agents améliorant la stabilité thermique peuvent être choisis parmi n'importe quels agents antioxydants et agents améliorant la stabilité thermique bien connus de l'homme du métier. A titre d'exemple, l'agent antioxydant
30 et l'agent améliorant la stabilité thermique peuvent être sélectionnés dans le groupe constitué de :

- diphényle-amine, dinaphthyl-amine, phénylnaphthylamine, dans lequel le groupe phényle ou le groupe naphthyl peuvent être substitué, par exemple par les groupe N,N'-diphényl phénylènediamine, p-octyldiphénylamine, p,

p-dioctyldiphénylamine, N-phényll-naphthyl amine, N-phényl-2-naphthyl amine, N-(p-dodécyl)phényl-2-naphthyl amine, di-l-naphthylamine, et di-2-naphthylamine ;

- phénothazines, telles que N-alkylphénothiazines ;
- 5 - imino(bisbenzyl) ; et
- les phénols encombrés tels que le 6-(t-butyl) phénol, 2, 6-di-(t-butyl) phénol, 4-méthyl-2, 6- di-(t-butyl) phénol, 4,4'-méthylènebis(-2,6-di-(t-butyl) phénol).

Les désactivateurs de métaux peuvent être choisis parmi n'importe quels désactivateurs de métaux bien connus de l'homme du métier. A titre d'exemple, les désactivateurs de métaux peuvent être sélectionnés dans le groupe constitué d'imidazole, de benzamidazole, 2-mercaptobenzthiazole, 2,5-di-mercaptothiadiazone, salicylidine-propylènediamine, pyrazole, benzotriazole, tolutriazole, 2-méthylbenzamidazole, 3,5-diméthyl pyrazole, et méthylène bis-
15 benzotriazole. D'autres exemples de désactivateurs de métaux ou d'inhibiteurs de corrosion comprennent :

- les acides organiques et leurs esters, sels métalliques et anhydrides, tels que N-oléyl-sarcosine, monooléate de sorbitan, naphténate de plomb, acide dodécényl-succinique et ses esters et amides partiels, et acide 4-nonylphénoxyacétique ;
- 20 - les amines primaires, secondaires et tertiaires alines et cycloaliphatiques et les sels d'amines d'acides organiques et inorganiques, tels que les carboxylates d'alkylammonium solubles dans l'huile ;
- les composés hétérocycliques contenant de l'azote, tels que des thiadiazoles, des imidazolines substituées et des oxazolines ;
- 25 - les quinoléines, les quinones et les anthraquinones ;
- le gallate de propyle ;
- le dinonylnaphtalènesulfonate de baryum ;
- les dérivés d'esters et d'amides d'anhydrides ou d'acides alcénysucciniques, les dithiocarbamates, les dithiophosphates ;
- 30 - les sels d'aminés de phosphates d'alkylacides et leurs dérivés.

Les additifs lubrifiants peuvent être choisis parmi n'importe quels additifs lubrifiants bien connus de l'homme du métier. A titre, d'exemple d'additifs lubrifiants,

on peut citer les dérivés à longue chaîne d'acides gras et d'huiles naturelles, tels que les esters, les amines, les amides, les imidazolines et les borates.

Les agents améliorant l'indice de viscosité peuvent être choisis parmi n'importe quels agents améliorant l'indice de viscosité bien connus de l'homme du métier. A titre d'exemple d'agents améliorant l'indice de viscosité, on peut citer les polyméthacrylates, les copolymères de vinylpyrrolidone et de méthacrylates, les polybutènes et les copolymères styrène-acrylate.

Les dépresseurs de point d'écoulement peuvent être choisis parmi n'importe quels dépresseurs de point d'écoulement bien connus de l'homme du métier. A titre d'exemple de dépresseurs de point d'écoulement on peut citer les polyméthacrylates tels que les terpolymères de méthacrylate d'éthylène-acétate de vinyle ; les dérivés de naphthalène alkylés ; et les produits de condensation de Friedel-Crafts catalysée par de l'urée avec du naphthalène ou des phénols.

Les agents détergents et dispersants peuvent être choisis parmi n'importe quels agents détergents et dispersants bien connus de l'homme du métier. A titre d'exemple d'agents détergents et dispersants, on peut citer les amides d'acide polybuténysuccinique ; les dérivés d'acide polybuténylphosphonique ; les acides sulfoniques aromatiques substitués par un alkyle à longue chaîne et leurs sels ; et les sels métalliques d'alkylsulfures, d'alkylphénols et de produits de condensation d'alkylphénols et d'aldéhydes.

Les agents antimoissants peuvent être sélectionnés parmi n'importe quels agents anti-moussants bien connus de l'homme du métier. A titre d'exemple d'agent antimoissant, on peut citer les polymères de silicone et certains acrylates.

Les agents anti-usures et les additifs résistant à des pressions extrêmes peuvent être choisis parmi n'importe quels agents anti-usures et additifs résistant à des pressions extrêmes. A titre d'exemple d'agents anti-usures et d'additifs résistant à des pressions extrêmes on peut citer :

- les acides gras sulfurés et esters d'acides gras, tels que l'octyl tallate sulfuré ;
- les terpènes sulfurés ;
- les oléfines sulfurées ;
- les organopolysulfures ;
- les dérivés organo-phosphorés comprenant les phosphates d'amine, les phosphates d'alkylacides, les phosphates de dialkyle, les aminedithiophosphates, les phosphorothionates de trialkyle et de triaryle, les

- phosphines de trialkyle et de triaryle, et les phosphites de dialkyle tels que les sels d'aminés d'ester monohexylique d'acide phosphorique, les sels d'aminés de dinonylnaphtalènesulfonate, le phosphate de triphényle, le phosphate de trinaphtyle, le diphénylcrésyle et les phosphates de phénylphényle, le phosphate de naphtyldiphényle, le triphénylphosphorothionate ;
- des dithiocarbamates, tels qu'un dialkyldithiocarbamate d'antimoine ;
 - les hydrocarbures chlorés et/ou fluorés et les xanthates.

10 L'invention sera davantage explicitée à l'aide des Exemples non limitatifs qui suivent.

Exemples

Les inventeurs ont étudié les propriétés d'un ester selon la présente invention pour l'application dans les lubrifiants.

15

1. Préparation de l'ester

5 échantillons sont testés :

- ester d'érythritol et d'un mélange d'acide n-heptanoïque et d'acide 10-undécylénique (ester selon l'invention) ;
- 20 - ester de triméthylolpropane et d'acide n-heptanoïque (exemple comparatif 1) ;
- ester de triméthylolpropane de l'acide 10-undécylénique (exemple comparatif 2) ;
- ester de triméthylolpropane et d'acides gras insaturés (exemple comparatif 3-produit commercial PRIOLUBE 2044® de CRODA) ;
- 25 - ester de pentaérythritol et d'acides gras linéaires (exemple comparatif 4-produit commercial NYCOBASE® 8410 de NYCO) ;
- ester de pentaérythritol et d'acides gras ramifiés (exemple comparatif 5-produit commercial NYCOBASE® 1060X de NYCO).

30

Ester selon l'invention: Synthèse d'un tétraester d'érythritol et d'un mélange d'acides heptanoïque et undécylénique avec un excès molaire en acide

L'érythritol (16,4g, 0,13mol), l'acide n-heptanoïque (64,3g, 0,49mol) et l'acide 10-undécylénique (27,8g, 0,15 mol) avec un ratio massique 70/30 sont chargés dans un

tricol de 250ml équipé d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un réfrigérant et d'une entrée pour l'azote.

Le mélange réactionnel a été chauffé à 210°C sous atmosphère d'azote pendant une durée de 5h, jusqu'à ce que la quantité d'eau théorique soit stable. Le

- 5 tetrabutanolate de zirconium (1.35g, à 80% dans le butanol, 1% massique/masse totale des réactifs) est ensuite ajouté en batch dans le réacteur. Le montage est progressivement mis sous vide maximal à 190°C pendant 2h30 pour distiller l'excès d'acide n'ayant pas réagi et conduit à 82.8g de produit.

- 10 Un traitement aval avec de l'alumine basique activée est réalisé sur le brut réactionnel et conduit à une huile avec un indice d'acidité de 0.02mgKOH/g.

Les viscosités cinématiques, l'indice de viscosité (VI.) et le point d'écoulement du produit sont évalués et reportés dans le tableau N°2.

La composition chimique du produit a été établie par chromatographie gazeuse comme suit : 93.6% de tetraesters, 4.8% d'anhydroesters et 0.1% de triesters.

- 15 Exemple comparatif 1 : Synthèse d'un ester de triméthylolpropane et d'acide n-heptanoïque avec un excès molaire en acide

- Le triméthylolpropane (53.8g, 0.4 mol) et l'acide n-heptanoïque (181.5g, 1.38mol) sont chargés dans un tricol de 500ml équipé d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un réfrigérant et d'une entrée pour l'azote. Le mélange réactionnel a été chauffé à
- 20 185°C sous atmosphère d'azote pendant une durée de 3h, jusqu'à ce que la quantité d'eau théorique soit recueillie. Le tetrabutanolate de zirconium (1.5g, à 80% dans le butanol, 0,5% massique/masse totale des réactifs) est ensuite ajouté en batch dans le réacteur. Le montage est progressivement mis sous vide maximal à 185°C pendant 3h30 pour distiller l'excès d'acide n'ayant pas réagi et conduit à
- 25 187.4g de produit. Un traitement aval avec de l'alumine basique activée est réalisé sur le brut réactionnel et conduit à une huile avec un indice d'acidité de 0.1mgKOH/g. La composition chimique du produit a été établie par chromatographie gazeuse comme suit : 98.8% de triheptanoate de triméthylol propane et 0.03% de diheptanoate de triméthylol propane.

- 30 Exemple comparatif 2 : Synthèse d'un ester de triméthylolpropane de l'acide 10-undécylénique avec un excès molaire en acide

- Le trimethylolpropane (40.4g, 0.30 mol) et l'acide 10-undécylénique (218g, 1.17mol) sont chargés dans un tricol de 500ml équipé d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un réfrigérant et d'une entrée pour l'azote. Le mélange réactionnel a été chauffé à 185°C sous atmosphère d'azote pendant une durée de 3h, jusqu'à ce que la
- 5 quantité d'eau théorique soit recueillie. Le tetrabutanolate de zirconium (3.2g, à 80% dans le butanol, 1% massique/masse totale des réactifs) est ensuite ajouté en batch dans le réacteur. Le montage est progressivement mis sous vide maximal à 185°C pendant 3h30 pour distiller l'excès d'acide n'ayant pas réagi et conduit à 195.3g de produit.
- 10 Un traitement aval avec de l'alumine basique activée est réalisé sur le brut réactionnel et conduit à une huile avec un indice d'acidité de 1.8 mgKOH/g. La composition chimique du produit a été établie par chromatographie gazeuse comme suit : 98.3% de triundecylenate de trimethylol propane et 0.99% de diundecylenate de trimethylol propane.
- 15 2. Mesure de la tenue à l'oxydation
- La stabilité à l'oxydation est déterminée via deux mesures : le temps d'induction à l'oxygène et la température d'induction à l'oxygène. Le temps d'induction à l'oxygène et la température d'induction à l'oxygène sont mesurés dans un calorimètre à balayage différentiel (DSC - *Differential scanning calorimetry*).
- 20 Pour la mesure du temps d'induction à l'oxygène, l'échantillon est chauffé à 150°C puis maintenu à température constante. Il est ensuite exposé à une atmosphère oxydante. Le temps entre le contact avec l'oxygène et le début de l'oxydation est le temps d'induction à l'oxygène.
- 25 Pour la mesure de la température d'induction à l'oxygène, l'échantillon est chauffé avec une vitesse de chauffage constante sous atmosphère oxydante jusqu'à ce que la réaction commence. La température d'induction à l'oxygène est la température à laquelle la réaction d'oxydation commence.
- 30 Les résultats sont présentés dans le tableau 1 ci-dessous :

[Tableaux 1]

Produit	Ester d'érythritol et d'un mélange d'acide n-heptanoïque et d'acide 10-undécylénique	Exemple comparatif 1 : ester de triméthylolpropane et d'acide n-heptanoïque	Exemple comparatif 2 : ester de triméthylolpropane de l'acide 10-undécylénique
Temps d'induction à l'oxygène à 150°C	> 2 heures	> 2 heures	> 2 heures
Température d'induction à l'oxygène (°C)	203	196	182

Tableau 1 : mesure de la tenue à l'oxydation

Les mesures montrent que le temps d'induction à l'oxygène à 150°C des trois échantillons sont similaires. L'ester selon l'invention présente une température d'induction à l'oxygène plus élevée que les exemples comparatifs 1 et 2. Par conséquent, l'ester selon l'invention présente de meilleures propriétés de tenue à l'oxydation que les ester usuels synthétisés à partir d'un alcool non biosourcé.

3. Mesure de la viscosité cinématique

La viscosité cinématique a été mesurée à 40°C et à 100°C selon la norme ISO 3104. Les résultats, exprimés en mm²/s, sont présentés dans le tableau 2 ci-dessous.

4. Mesure de l'indice de viscosité

L'indice de viscosité (sans unité) est mesuré selon la méthode d'essai décrite dans la norme ASTM D 2270. Les résultats sont présentés dans le tableau 2 ci-dessous.

5. Mesure du point d'écoulement

Le point d'écoulement, exprimé en °C, est mesuré selon la norme ISO 3016. Les résultats sont présentés dans le tableau 2 ci-dessous.

[Tableaux 2]

Désignation	Ester d'érythritol et d'un mélange d'acide n-heptanoïque et d'acide 10-undécylénique	Exemple comparatif 3 : ester de triméthylolpropane et d'acides gras insaturés	Exemple comparatif 4 : ester de pentaérythritol et d'acides gras linéaires	Exemple comparatif 5 : ester de pentaérythritol et d'acides gras ramifiés
Viscosité cinématique à 40°C (mm ² /s) ISO 3104	23.9	85	29.1	250
Viscosité cinématique à 100°C (mm ² /s) ISO 3104	5.2	12.4	5.8	20
Indice de viscosité (VI) ASTM D2270	154	142	147	92
Point d'écoulement (°C) ISO 3016	-27	-3	-6	-25

Tableau 2 : mesure de la viscosité cinématique, de l'indice de viscosité et du point d'écoulement.

5

Ces exemples montrent que l'ester selon l'invention synthétisé à partir de substances d'origine renouvelable présente les plus faibles viscosités cinématiques à 40°C et 100°C ainsi que l'indice de viscosité le plus élevé, ce qui signifie que la base lubrifiante selon l'invention a une viscosité stable en fonction de la température.

10

La base lubrifiante de l'invention affiche le point d'écoulement le plus bas, comparativement à ceux des exemples comparatifs synthétisés à partir d'alcools issus de l'industrie pétrolière et d'acides gras insaturés, ou linéaires ou encore branchés.

REVENDEICATIONS

[Revendication 1] Esters d'au moins un polyol et d'un mélange d'acides gras comprenant au moins un acide gras saturé en C₅-C₁₂ et au moins un acide gras insaturé en C₁₀-C₁₂.

[Revendication 2] Esters selon la revendication 1, dans lequel le mélange est constitué majoritairement d'acides gras linéaires.

[Revendication 3] Esters selon la revendication 1 ou 2, dans lequel l'acide gras saturé en C₅-C₁₂ est l'acide n-heptanoïque.

[Revendication 4] Esters selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel l'acide gras insaturé en C₁₀-C₁₂ est l'acide 10-undécylénique.

[Revendication 5] Esters selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le rapport massique de l'acide gras saturé en C₅-C₁₂ sur l'acide gras insaturé en C₁₀-C₁₂ est de 1 :10 à 10 :1.

[Revendication 6] Esters selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le rapport massique de l'acide gras saturé en C₅-C₁₂ sur l'acide gras insaturé en C₁₀-C₁₂ est de 8 :2 à 2 :8.

[Revendication 7] Esters selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le rapport massique de l'acide gras saturé en C₅-C₁₂ sur l'acide gras insaturé en C₁₀-C₁₂ est de 7 :3.

[Revendication 8] Esters selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le rapport massique du polyol sur le mélange d'acides gras est d'au moins 1 :5.

[Revendication 9] Esters selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel l'acide gras saturé en C₅-C₁₂ et l'acide gras insaturé en C₁₀-C₁₂ sont issus de ressources renouvelables.

[Revendication 10] Esters selon l'une quelconque des revendications 3 à 4, dans lequel l'acide gras saturé en C₅-C₁₂ et l'acide gras insaturé en C₁₀-C₁₂ sont issus de l'huile de ricin.

- 5 [Revendication 11] Esters selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel le polyol est sélectionné dans le groupe constitué du sorbitol, de l'érythritol, du xylitol, du mannitol, du triméthylolpropane, du triméthyloléthane, du pentaérythritol, du dipentaérythritol, du tripentaérythritol, du tetrapentaérythritol, du maltose, du lactose, du saccharose, du raffinose, du maltotriose, et du neopentyl glycol ou de
10 leurs mélanges.

[Revendication 12] Esters selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel le polyol est issu de ressource renouvelable.

- 15 [Revendication 13] Utilisation de l'ester d'au moins un polyol et d'un mélange d'acides gras comprenant au moins un acide gras saturé en C₅-C₁₂ et au moins un acide gras insaturé en C₁₀-C₁₂ tel que défini dans l'une des revendications 1 à 12 comme base lubrifiante.
- 20 [Revendication 14] Composition d'une base lubrifiante comprenant un ester d'au moins un polyol et d'un mélange d'acides gras comprenant au moins un acide gras saturé en C₅-C₁₂ et au moins un acide gras insaturé en C₁₀-C₁₂ tel que défini dans l'une des revendications 1 à 12.
- 25 [Revendication 15] Procédé de préparation d'un ester comprenant l'estérification d'un mélange d'acides gras comprenant au moins un acide gras saturé en C₅-C₁₂ et au moins un acide gras insaturé en C₁₀-C₁₂ avec au moins un polyol, éventuellement en présence d'un catalyseur.
- 30 [Revendication 16] Esters d'au moins un polyol et d'un mélange d'acides gras comprenant au moins un acide gras saturé en C₅-C₁₂ et au moins un acide gras insaturé en C₁₀-C₁₂ obtenu par le procédé selon la revendication 15.