

DESCRIPTION**TITRE : PROCEDE DE PREPARATION DE DIESTERS A PARTIR D'ALCOOL GRAS
INSATURES ET DIESTERS AINSI OBTENUS****DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION**

5 L'invention concerne un procédé de préparation de diesters à partir d'alcool(s) gras insaturé(s).

L'invention concerne également une composition de diester(s) susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'invention et pouvant être utilisée dans des compositions lubrifiantes ou des compositions cosmétiques ou pharmaceutiques.

10 ETAT DE LA TECHNIQUE

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.

15 Lorsque la composition lubrifiante est soumise à de fortes contraintes (i.e. fortes 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 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 30 tels que les antioxydants, les inhibiteurs de corrosion, les agents dispersants, les agents antimousse, les désactivateurs de métaux et d'autres additifs pouvant être utilisés dans les formulations de lubrifiants, peuvent être ajoutés en quantités efficaces 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 35 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 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 marchés de la cosmétique, de la dermatologie ou encore de la pharmacie sont de plus en plus demandeurs d'ingrédient d'origine biologique pour la formulation de leur produit. Alors que les actifs, les émulsifiants et les huiles végétales biosourcés ont été fortement développés ces dernières années et sont maintenant largement disponibles sur le marché, les émoullients d'origine 100% biologique restent encore rares.

Les émoullients actuellement utilisés en cosmétique sont soit des isoparaffines issues de la pétrochimie (principalement l'isododécane et l'isohexadécane), des huiles blanches, des huiles silicones ou des huiles à base d'esters (synthétiques ou naturelles). Les isoparaffines, les huiles blanches et les huiles silicones sont largement diffusées car elles sont très stables et sans odeur mais ne sont pas issues de ressource renouvelable. Bien que les silicones volatiles telles que la cyclométhicone aient été longtemps considérées comme des émoullients et solvants inoffensifs pour la peau (International Journal of Toxicology, Vol. 10, n°1, pp. 9-19, 1991), des craintes se sont exprimées ces dernières années concernant leurs potentiels effets délétères sur l'environnement, voire sur la santé humaine (en particulier en ce qui concerne l'octaméthylcyclotérasiloxane).

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 ou d'émoullient. En particulier, ces huiles d'origine végétale ou animale peuvent être transformées en acide ou en ester par des procédés classiques. Ces acides peuvent ensuite être transformés en alcools insaturés par exemple à partir d'huile triglycérides, par une ou plusieurs étapes d'hydrogénation des acides gras ou des esters méthyliques.

Le document US 2010/120642 divulgue des compositions lubrifiantes à base de diesters obtenus via un intermédiaire époxy. Le document US 5,008,126 divulgue des diesters de diol, dans lesquels les fonctions esters sont séparées par un ou deux groupements méthylène. Ces diesters de diol sont utilisés comme substitut de matières grasses dans l'alimentation.

L'invention vise ainsi à fournir une composition de diesters avec une grande sélectivité envers les diesters et en particulier envers un diester spécifiquement visé, et ce avec une grande conversion. Cette composition de diesters peut en outre être obtenue à partir de matières premières d'origine végétale ou animale.

35

RESUME DE L'INVENTION

L'invention concerne un procédé de préparation d'une composition de diesters comprenant au moins une réaction d'addition d'une fonction acide d'au moins un acide gras saturé comportant de 2 à 18 atomes de carbone sur une double liaison carbone-carbone d'au moins un composé insaturé choisi parmi un alcool insaturé comportant de 11 à 20 atomes de carbone, un ester d'acide gras saturé comportant de 2 à 18 atomes de carbone et d'alcool insaturé comportant de 11 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange, en présence d'au moins un catalyseur acide.

Selon un mode de réalisation, l'alcool insaturé est un monoalcool monoinsaturé comportant de 11 à 18 atomes de carbone, de préférence de 14 à 18 atomes de carbone et/ou l'acide gras saturé, mis en œuvre pour la réaction d'addition et/ou de la partie acide du composé insaturé sous forme ester, est un monoacide gras comportant de 2 à 16 atomes de carbone, de préférence de 7 à 12 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation, le composé insaturé comprend au moins un alcool insaturé, ledit procédé comprenant les deux réactions suivantes :

a) Réaction d'estérification d'au moins un alcool insaturé comportant de 11 à 20 atomes de carbone avec au moins un acide gras saturé linéaire ou ramifié, de préférence ramifié, comportant de 2 à 18 atomes de carbone, afin d'obtenir au moins un ester de l'alcool insaturé, et

b) Réaction d'addition d'au moins un acide gras saturé linéaire ou ramifié, de préférence linéaire, comportant de 2 à 18 atomes de carbone sur la double liaison carbone-carbone du ou des esters d'alcool(s) insaturé(s) obtenu(s) à l'issue de l'étape a).

Selon un mode de réalisation, la réaction d'addition de l'acide gras saturé sur le composé insaturé, de préférence l'ester de l'alcool insaturé, est mise en œuvre selon une ou plusieurs des conditions suivantes :

- une température allant de 20 à 90°C, de préférence de 30 à 85°C, de préférence encore de 40 à 80°C, et/ou
- à une pression atmosphérique ou sous vide, de préférence à pression atmosphérique, et/ou
- un ratio molaire composé insaturé/acide gras saturé allant de 1/10 à 1/1, de préférence de 1/8 à 1/2, de préférence encore allant de 1/7 à 1/3, et/ou
- un ratio molaire composé insaturé /catalyseur allant de 1/0,05 à 1/1, de préférence de 1/0,1 à 1/0,8, de préférence encore de 1/0,15 à 1/0,5.

Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention, le composé insaturé est un alcool insaturé, ledit procédé étant mis en œuvre :

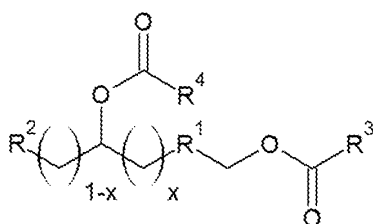
- en une étape batch avec introduction de la totalité des acides gras saturés mis en œuvre ; ou
- en deux étapes, incluant une première étape d'introduction d'une partie des acides gras, afin de réaliser l'estérification du ou des alcools insaturés, suivi d'une seconde étape

d'introduction du reste des acides gras saturés, afin de réaliser la réaction d'addition, de préférence ces deux étapes sont mises en œuvre de façon séquentielle sans séparation des esters obtenus à l'issue de la réaction d'estérification.

L'invention concerne également une composition de diesters susceptible d'être
5 obtenue par le procédé selon l'invention.

Selon un mode de réalisation, la composition de diesters comprend au moins un composé de formule (1) :

[Chem 1]



10 dans laquelle :

R¹ est un radical alkylène ou alkénylène linéaire ou ramifié comportant de 3 à 15 atomes de carbone,

R² est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou alkényle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 16 atomes de carbone,

15 R³ et R⁴ sont indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 17 atomes de carbone,

x est un entier égal à 0 ou 1,

étant entendu que la somme des atomes de carbone des radicaux R¹ et R² va de 8 à
17.

20 De préférence, dans le composé de formule (1) :

R¹ est un radical alkylène linéaire comportant de 3 à 15 atomes de carbone,

R² est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire comportant de 2 à 12 atomes de carbone,

25 étant entendu que la somme des atomes de carbone des radicaux R¹ et R² va de 8 à 16 atomes de carbone,

R³ est un radical alkyle ramifié comportant de 3 à 9 atomes de carbone,

R⁴ est un radical alkyle linéaire comportant de 3 à 17 atomes de carbone,

x est un entier égal à 0 ou 1.

30 L'invention concerne également l'utilisation de la composition de diesters selon l'invention, comme huile de base dans une composition lubrifiante ou comme émollient dans une composition cosmétique ou pharmaceutique.

L'invention a également pour objet une composition lubrifiante comprenant la composition de diesters selon l'invention et au moins une huile de base et/ou au moins un additif, ladite huile de base et ledit additif étant différents des diesters selon l'invention.

Enfin, l'invention concerne une composition cosmétique ou pharmaceutique
5 comprenant la composition de diesters selon l'invention et au moins un corps gras et/ou au moins un additif, ledit corps gras et ledit additif étant différents des diesters selon l'invention.

Le procédé de l'invention permet d'obtenir de nouveaux diesters à partir d'une matière première de type alcools insaturés, lesdits alcools insaturés pouvant être obtenus à partir de produits biosourcés et biodégradables.

10 Les nouveaux diesters présentent en outre des propriétés satisfaisantes en termes de comportement rhéologique, propriétés physico-chimiques et performances (friction, compatibilité matériau, viscosité, stabilité au stockage et à l'oxydation, anti-corrosion) pour des applications lubrifiantes.

Les nouveaux diesters présentent également des propriétés sensorielles améliorées
15 (toucher, brillance), convenant pour des applications topiques, en particulier pour des applications cosmétiques, dermatologiques, ou pharmaceutiques, sur la peau, les ongles, les lèvres, le cuir-chevelu ou les cheveux.

La composition de diesters selon l'invention permet de disposer d'une composition non-irritante et biodégradable.

20 La composition de diesters selon l'invention permet d'obtenir des compositions topiques stables.

La composition de diesters selon l'invention présente par ailleurs un caractère émollient ayant un fini (toucher) doux et nourrissant.

La composition de diesters selon l'invention permet de remplacer les ingrédients de
25 type silicone tels que les diméthicone ou les polyisobutènes, dans les compositions topiques.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

L'invention concerne un procédé de préparation d'une composition de diesters comprenant au moins une réaction d'addition d'une fonction acide d'au moins un acide gras
30 saturé comportant de 4 à 18 atomes de carbone sur une double liaison carbone-carbone d'au moins un composé insaturé choisi parmi un alcool insaturé comportant de 11 à 20 atomes de carbone, un ester d'acide gras saturé comportant de 4 à 18 atomes de carbone et d'alcool insaturé comportant de 11 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange, en présence d'au moins un catalyseur acide.

35

Le procédé de préparation selon l'invention peut comprendre les étapes suivantes :

- a) Estérification d'un alcool insaturé comportant de 11 à 20 atomes de carbone avec au moins un acide gras saturé comportant de 4 à 18 atomes de carbone,
- b) Réaction d'addition d'une fonction acide d'au moins un acide gras saturé comportant de 4 à 18 atomes de carbone sur une double liaison carbone-carbone
- 5 du ou des esters d'acide(s) gras saturé(s) comportant de 4 à 18 atomes de carbone et d'alcool insaturé comportant de 11 à 20 atomes de carbone obtenu à l'étape a).

Les deux étapes a) et b) détaillées ci-dessus peuvent être mise en œuvre simultanément avec un ajout batch de l'ensemble des acides gras saturés des étapes a) et

10 b), ou séquentiellement avec un ajout séquentiel avec i) ajout des acides gras saturés pour la mise en œuvre de l'étape a) et ii) ajout des acides gras saturés pour la mise en œuvre de l'étape b). Alternativement, les étapes a) et b) peuvent être mises en œuvre de façon distinctes (deux étapes batch) avec séparation/isolation de l'ester d'alcool insaturé formé à l'issue de l'étape a).

15 Le procédé de préparation d'une composition de diesters selon l'invention comprend notamment la réaction entre une fonction oléfinique (double liaison carbone-carbone) d'un composé insaturé de type alcool insaturé ou son ester et une fonction acide carboxylique d'un acide gras saturé. Cette réaction est aussi appelée réaction d'addition de l'acide gras sur le composé insaturé.

20 Il conviendra de noter que le procédé de l'invention peut comprendre une ou plusieurs étapes de distillation permettant de séparer l'acide saturé et/ou le composé insaturé, réactif de départ du procédé de l'invention, de la composition de diesters.

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

25 ou plusieurs étapes de séparations, par exemple par filtration, pour séparer le catalyseur hétérogène du produit issu du 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.

30 Alcool insaturé ou son ester

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

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

35 De préférence, l'alcool insaturé est un alcool linéaire comportant une unique insaturation.

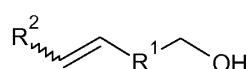
De préférence, l'alcool insaturé est un monoalcool qui ne comprend pas de fonction autre que la fonction alcool et la double liaison carbone-carbone. Autrement dit, de préférence, ledit au moins un alcool insaturé est un monoalcool monoinsaturé.

Typiquement, l'alcool insaturé est un alcool insaturé primaire, i.e. incluant une structure de type $-\text{CH}_2\text{-OH}$. De préférence, la double liaison carbone-carbone ne se situe ni en position alpha ni en position beta de la fonction alcool. Autrement dit, selon un mode de réalisation préféré, l'alcool insaturé comporte la structure $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$.

De préférence, l'alcool insaturé comporte de 11 à 18 atomes de carbone, de préférence de 14 à 18 atomes de carbone.

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

[Chem 2]



dans laquelle :

R^1 est un radical alkylène ou alkénylène linéaire ou ramifié comportant de 3 à 15 atomes de carbone, de préférence un radical alkylène linéaire ou ramifié comportant de 3 à 15 atomes de carbone, de préférence encore un radical alkylène linéaire comportant de 5 à 12 atomes de carbone,

R^2 est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou alkényle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 16 atomes de carbone, de préférence un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire comportant de 2 à 12 atomes de carbone, de préférence encore un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire comportant de 4 à 10 atomes de carbone.

étant entendu que la somme des atomes de carbone des radicaux R^1 et R^2 va de 8 à 17 atomes de carbone, de préférence de 8 à 16 atomes de carbone, de préférence encore de 11 à 16 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation préféré, dans la formule (2) ci-dessus :

R^1 est un radical alkylène linéaire comportant de 5 à 12 atomes de carbone, et

R^2 est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire comportant de 2 à 12 atomes de carbone,

étant entendu que dans ce mode de réalisation particulier, la somme des atomes de carbone des radicaux R^1 et R^2 va de 11 à 16 atomes de carbone.

Des isomères de position peuvent également être mis en œuvre mais dans ce cas, l'alcool insaturé de formule (2) sera de préférence l'isomère de position majoritaire, typiquement en une proportion d'au moins 50% en poids, par rapport au poids total des isomères de position de l'alcool insaturé.

Il conviendra de noter que les isomères cis/trans de l'alcool insaturé peuvent se trouver en équilibre dans le milieu de réaction pendant le procédé de l'invention.

L'alcool insaturé mis en œuvre dans le procédé de l'invention peut être un mélange d'au moins deux alcools insaturés différents. Au sens de la présente invention, deux
5 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 alcools insaturés différents,
10 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 alcool et/ou de son isomère (isomère cis/trans ou de position), par rapport au poids total du mélange d'au moins deux alcools insaturés différents.

Typiquement, l'alcool insaturé est ajouté via une composition d'alcools comprenant au
15 moins 70% en poids d'un même alcool insaturé et/ou de ses isomères (incluant isomères cis/trans et isomères de position), de préférence au moins 75% en poids d'un même alcool insaturé et/ou de ses isomères, de préférence encore au moins 80% en poids d'un même alcool insaturé et/ou de ses isomères, par rapport au poids total de la composition d'alcools.

Selon un mode de réalisation, l'alcool insaturé est choisi parmi l'alcool oléique et/ou
20 son isomère trans, le 10-undécénol, de préférence, l'alcool insaturé est l'alcool oléique et/ou son isomère trans, étant entendu que, selon ce mode de réalisation, l'alcool oléique peut être utilisé via une composition d'alcools comprenant au moins 70% en poids d'alcool oléique et/ou de ses isomères (incluant isomères cis/trans et isomères de position de l'alcool oléique), de préférence au moins 75% en poids d'alcool oléique et/ou de ses isomères, de préférence
25 encore au moins 80% en poids d'alcool oléique et/ou de ses isomères, par rapport au poids total de la composition d'alcools.

En fonction de la source naturelle ou synthétique du composé insaturé, ledit alcool 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.

30

Selon un autre mode de réalisation, le composé insaturé mis à réagir avec un acide gras saturé selon le procédé de l'invention est mis en œuvre avec un ester de l'alcool insaturé tel que défini ci-dessus. Dans ce cas, le procédé de l'invention peut éventuellement comprendre une étape préalable de formation de l'ester insaturé, par estérification de l'alcool
35 insaturé tel que défini ci-dessus.

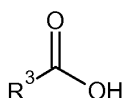
L'ester insaturé pouvant être mis en œuvre comme réactif est de préférence un ester d'au moins un alcool insaturé tel que défini ci-dessus et d'au moins un acide gras saturé

comportant de 4 à 18 atomes de carbone. Selon un mode de réalisation, l'acide gras utilisé pour l'estérification de l'alcool insaturé comporte de 4 à 16 atomes de carbone, de préférence de 4 à 12 atomes de carbone.

De préférence, l'ester insaturé mis en œuvre comme réactif 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'acide gras saturé éventuellement utilisé pour estérifier l'alcool insaturé répond à la formule (3) :

[Chem 3]



dans laquelle R^3 représente un radical monovalent alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 17 atomes de carbone, de préférence un alkyle linéaire ou ramifié comportant de 3 à 15 atomes de carbone, avantageusement un alkyle ramifié comportant de 5 à 11 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation de l'invention, l'ester insaturé mis en œuvre dans l'invention est un ester d'au moins un alcool insaturé linéaire primaire comportant de 11 à 18 atomes de carbone et d'au moins un acide gras saturé ramifié comportant de 4 à 11 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation de l'invention, l'ester insaturé mis en œuvre dans l'invention est un ester d'au moins un alcool insaturé linéaire primaire comportant de 14 à 18 atomes de carbone et d'au moins un acide gras saturé ramifié comportant de 4 à 11 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.

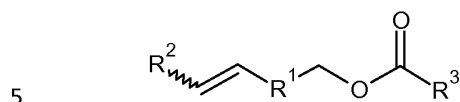
Si le procédé met en œuvre un mélange d'au moins deux esters insaturés différents, ledit mélange comporte de préférence au moins 70% en poids, de préférence encore au moins 80% en poids, avantageusement au moins 85% en poids, d'un même ester et/ou de son isomère, par rapport au poids total du mélange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

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

Dans ce cas, le catalyseur de l'estérification peut être identique ou différent du catalyseur acide mis en œuvre pour la réaction du composé insaturé et de l'acide gras pour la formation des diesters.

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

[Chem 4]



dans laquelle R¹, R² et R³ ont les mêmes définitions que ci-dessus pour les formules (2) et (3).

Des isomères cis/trans de ce composé de formule (4) peuvent être mis en œuvre lors de la réaction de formation des diesters. Des isomères de position peuvent également être mis en œuvre mais dans ce cas, le composé insaturé de formule (4) sera de préférence l'isomère de position majoritaire, typiquement en une proportion d'au moins 50% en poids, par rapport au poids total des isomères de position.

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

Selon un mode de réalisation, l'alcool insaturé ou son ester mis en œuvre comme réactif dans le procédé de l'invention est dérivé d'huile végétale ou animale. Il pourra s'agir de 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.

De tels alcools insaturés sont disponibles commercialement.

Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, les composés insaturés mis en œuvre dans le procédé comprennent au moins un alcool monoinsaturé primaire, de préférence les alcools monoinsaturés primaires 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, de préférence des alcools insaturés, mis en œuvre comme réactif dans le procédé.

Acide gras saturé

Le procédé de l'invention met en œuvre au moins un acide gras saturé comportant de 2 à 18 atomes de carbone, en tant que réactif afin de réagir sur la double liaison carbone-carbone du composé insaturé pour former les diesters.

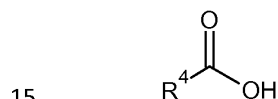
Il conviendra de noter que l'acide gras saturé mis à réagir pour la réaction d'addition sur le composé insaturé peut être identique ou différent de l'acide gras saturé utilisé pour estérifier l'alcool insaturé.

5 Ainsi, lorsque le composé insaturé est un alcool insaturé, et qu'on le met en contact avec un acide gras saturé, la réaction d'estérification de l'alcool insaturé sera généralement effectuée en premier et la réaction d'addition sur la double liaison carbone-carbone sera généralement effectuée en deuxième, puisque la fonction alcool est généralement plus réactive que la double liaison carbone-carbone.

10 Selon un mode de réalisation de l'invention, l'acide gras saturé est un monoacide gras saturé, comportant de 4 à 17 atomes de carbone, de préférence encore de 6 à 16 atomes de carbone, avantageusement de 7 à 12 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation, l'acide gras saturé pour la réaction d'addition selon le procédé répond à la formule (5) :

[Chem 5]



dans laquelle R^4 représente un radical monovalent alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 17 atomes de carbone, de préférence un alkyle linéaire ou ramifié comportant de 6 à 16 atomes de carbone, et avantageusement un alkyle linéaire comportant de 5 à 15 atomes de carbone, voire de 6 à 11 atomes de carbone.

20 L'acide gras saturé pour la réaction d'addition selon l'invention peut être un acide gras linéaire ou ramifié, de préférence linéaire.

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

25 Selon un mode de réalisation particulier, lorsque l'alcool insaturé mis en œuvre dans l'invention comprend de 11 à 14 atomes de carbone, de préférence l'acide gras saturé mis en œuvre comprendra de 9 à 18 atomes de carbone, de préférence de 9 à 14 atomes de carbone, voire de 10 à 12 atomes de carbone.

30 Selon un mode de réalisation, l'acide gras saturé mis en œuvre pour la réaction d'addition selon l'invention est choisi parmi l'acide octanoïque, l'acide nonanoïque, l'acide décanoïque, l'acide undécanoïque, l'acide laurique et leur mélange.

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 pour la réaction d'addition selon l'invention.

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 recherchées pour la composition de diesters.

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

Mise en œuvre du procédé

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

Lorsque le procédé selon l'invention met en œuvre comme réactif des alcools insaturés, généralement l'acide gras réagira en premier sur la fonction alcool afin d'estérifier l'alcool gras, puis l'acide gras réagira sur la double liaison carbone-carbone de l'ester ainsi formé, afin d'obtenir les diesters.

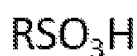
Lorsque le procédé selon l'invention met en œuvre comme réactif des esters d'alcools insaturés, l'acide gras réagira (directement) sur la double liaison carbone-carbone de l'ester pour une réaction d'addition afin d'obtenir les diesters.

Le procédé de l'invention peut être mis en œuvre en une ou plusieurs étapes, en particulier en une ou deux étapes. Lorsque le composé insaturé est un ester de l'alcool insaturé, alors le procédé sera de préférence mis en œuvre en une étape. Lorsque le composé insaturé est un alcool insaturé, en fonction de la composition de diesters désirée, on pourra privilégier un procédé en une ou deux étapes, en ajoutant un ou plusieurs acides gras saturés identiques ou différents, avec ou sans étape intermédiaire d'isolation des produits formés.

La réaction d'addition de l'acide gras saturé sur le composé insaturé, selon l'invention, est mis en œuvre en présence d'un ou plusieurs catalyseurs acides. Le catalyseur peut être choisi parmi tous catalyseurs connus pour la réaction d'addition d'une fonction acide sur une double liaison carbone-carbone. Selon un mode de réalisation, le catalyseur acide est choisi parmi :

- l'acide perchlorique,
- un catalyseur comprenant une fonction acide sulphonique ou sulphonate, typiquement de formule (6) éventuellement supporté

[Chem 6]



ou sa forme sulphonate, 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,

- les triflates (trifluorométhylsulfonate), typiquement de formule $\text{CF}_3\text{SO}_3^-\text{M}^+$ où M représente un métal choisi parmi le bismuth, le cuivre, l'argent et le fer.

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

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.

- Lorsqu'il s'agit d'un catalyseur hétérogène, il peut être supporté sur un matériau pouvant être choisi parmi l'alumine, la silice, etc. On peut citer à titre d'exemple non limitatif l'acide triflique supporté sur de la silice.

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

- Lorsque le procédé est mis en œuvre en deux étapes, incluant une réaction d'estérification et une réaction d'addition, le catalyseur acide mis en œuvre pour la réaction d'addition de l'acide gras sur la double liaison carbone-carbone peut être identique ou différent du catalyseur mis en œuvre pour la réaction d'estérification de l'alcool insaturé.

- Selon un mode de réalisation de l'invention, le procédé met en œuvre un unique catalyseur, qui permettra d'effectuer la réaction d'estérification de l'alcool insaturé et la réaction d'addition de l'acide gras saturé sur la double liaison carbone-carbone du composé insaturé. De préférence, les réactions d'estérification et d'addition sont mises en œuvre en présence du même catalyseur. Dans ce cas, ledit catalyseur sera de préférence choisi parmi l'acide triflique, éventuellement supporté, les triflates.

Lorsque le procédé est mis en œuvre en deux étapes de façon batch, alors la première étape est une réaction d'estérification qui peut être mise en œuvre dans des conditions bien connues de l'homme du métier, avec par exemple un catalyseur de type acide paratoluène sulphonique (APTS).

- Le procédé selon l'invention peut éventuellement comprendre des étapes intermédiaires et/ou des étapes ultérieures de lavage et/ou de purification.

Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre en une étape avec un mode d'introduction batch ou en deux étapes avec un mode d'introduction séquentielle ou en deux étapes avec un mode d'introduction batch.

5 Au sens de la présente invention, on entend une mise en œuvre en une étape avec un mode d'introduction batch, un procédé comprenant une unique étape d'introduction de la totalité du composé insaturé et de la totalité des acides gras saturés, afin d'obtenir les diesters. Lorsque le composé insaturé sera un ester d'alcool insaturé, ce mode de réalisation sera privilégié. Lorsque le composé insaturé sera un alcool insaturé et que les acides gras saturés
10 permettant la réaction d'addition et la réaction d'estérification seront identiques, alors ce mode de réalisation pourra être préféré. Ce mode de réalisation pourra également être envisagé lorsque le procédé fait intervenir un alcool insaturé et différents acides gras saturés, si une distribution statistique de diesters est souhaitée.

 Au sens de la présente invention, on entend une mise en œuvre en deux étapes avec
15 un mode d'introduction séquentielle, un procédé comprenant une première étape d'introduction du composé insaturé et d'une partie des acides gras saturés afin d'effectuer une première réaction, suivi d'une deuxième étape d'introduction de l'autre partie des acides gras saturés afin d'effectuer une deuxième réaction, sans étape intermédiaire d'isolation des composés obtenus à l'issue de la première réaction, avant l'ajout de l'autre partie des acides
20 gras saturés pour la deuxième réaction. Typiquement, selon ce mode de réalisation, le composé insaturé est un alcool insaturé (et non son ester) et le procédé met en œuvre deux acides gras saturés différents, un premier acide gras pour la première réaction et un deuxième acide gras pour la deuxième réaction. Généralement, la première réaction sera une réaction d'estérification et la deuxième réaction sera une réaction d'addition sur la double liaison
25 oléfinique de l'alcool insaturé. Afin d'obtenir une meilleure sélectivité envers un diester spécifique, on pourra préférer mettre en œuvre le procédé de l'invention de façon séquentielle. Ce mode de réalisation peut être envisagé si on souhaite faire réagir des acides gras différents sur l'alcool insaturé, avec un acide gras spécifique pour la réaction d'estérification et un autre acide gras spécifique pour la réaction d'addition.

30 Au sens de la présente invention, on entend une mise en œuvre en deux étapes avec un mode d'introduction batch, un procédé comprenant une première étape d'introduction du composé insaturé et d'une partie des acides gras saturés afin d'effectuer une première réaction, typiquement la réaction d'estérification, suivi d'une deuxième étape d'introduction de l'autre partie des acides gras saturés afin d'effectuer une deuxième réaction, typiquement la
35 réaction d'addition, avec au moins une étape intermédiaire d'isolation des composés obtenus à l'issue de la première réaction, avant l'ajout de l'autre partie des acides gras saturés pour la deuxième réaction. Typiquement, selon ce mode de réalisation, le composé insaturé est un

alcool insaturé (et non son ester) et le procédé met en œuvre deux acides gras saturés différents, un premier acide gras pour la première réaction et un deuxième acide gras pour la deuxième réaction. Généralement, la première réaction sera une réaction d'estérification et la deuxième réaction sera une réaction d'addition sur la double liaison oléfinique de l'alcool

5 insaturé.

Par exemple, lorsque le procédé de l'invention est mis en œuvre en deux étapes avec un mode d'introduction batch, incluant une première réaction d'estérification et une deuxième réaction d'addition, le procédé peut alors comprendre une ou plusieurs étapes intermédiaires

10 de lavage et/ou de purification. Ces étapes intermédiaires permettent de séparer les sous-produits éventuellement formés et/ou les réactifs n'ayant pas réagi.

Au contraire, lorsque le procédé de l'invention est mis en œuvre en une étape avec un mode d'introduction batch ou en deux étapes avec un mode d'introduction séquentielle à partir d'un alcool insaturé, le procédé de l'invention ne comprendra typiquement pas d'étapes

15 intermédiaires de lavage et/ou de purification, mais le procédé pourra comprendre des opérations (mises en œuvre par exemple pendant l'étape de formation des esters) de soutirage de l'eau formée lors de la réaction d'estérification. Le dispositif pourra comprendre un système de soutirage de l'eau.

Que ce soit lors d'une mise en œuvre batch ou séquentielle, en une ou plusieurs

20 étapes, le procédé de l'invention pourra éventuellement comprendre des étapes ultérieures de lavage et/ou de purification permettant de séparer les sous-produits éventuellement formés et/ou les réactifs n'ayant pas réagi.

Afin d'obtenir un meilleur rendement, on préférera éviter les étapes de traitement intermédiaires, et on préférera donc une mise en œuvre en une étape en batch ou en deux

25 étapes de façon séquentielle.

Lorsque le catalyseur acide est susceptible de se détériorer en présence d'eau, cas de l'acide triflique, on préférera mettre en œuvre la réaction d'estérification de l'alcool insaturé sous vide ou avec soutirage de l'eau formée.

De préférence, le procédé selon l'invention ne comprend pas d'étape ultérieure

30 d'hydrogénation de la composition de diesters obtenue à l'issue du procédé.

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'esters comprenant majoritairement des diesters, en particulier, la composition d'esters obtenue à l'issue du

35 procédé de l'invention comprend typiquement au moins 60% en poids, avantageusement au moins 70% en poids de diesters, par rapport au poids total de la composition issue du procédé.

Selon un mode de réalisation, le procédé comprend une étape ultérieure de séparation des réactifs ou des monoesters d'alcools insaturés de la composition issue du procédé, par exemple par stripping (distillation sous vide).

La composition de diesters obtenue après purification (i.e. séparation des réactifs ou des monoesters d'alcools insaturés) pourra comprendre par exemple au moins 80% en poids, voire au moins 90% en poids de diesters, par rapport au poids total de la composition de diesters obtenue après purification.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la réaction d'addition entre l'ester d'alcool insaturé 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.

Lorsque le procédé est mis en œuvre en une étape en batch, de préférence avec un composé insaturé de type ester d'alcool insaturé, le procédé est de préférence mis en œuvre :
- à une température allant de 20°C à 130°C, de préférence de 30 à 120°C, de préférence encore de 40 à 110°C, et/ou
- à pression atmosphérique ou sous vide.

De préférence, lorsque le procédé est mis en œuvre en une étape en batch, de préférence avec un composé insaturé de type ester d'alcool insaturé, le procédé est de préférence mis en œuvre à une température allant de 40 à 110°C et à pression atmosphérique.

Lorsque le procédé est mis en œuvre en deux étapes (en batch ou de façon séquentielle), à partir d'un composé insaturé de type alcool insaturé, le procédé comprend typiquement :

- a) Une première réaction d'estérification à une température allant de préférence de 60 à 150°C, de préférence de 65 à 130°C, de préférence encore de 80 à 110°C, et/ou à une pression atmosphérique ou sous vide, de préférence sous vide, et
- b) Une deuxième réaction d'addition de l'acide gras sur l'ester d'alcool insaturé à une température allant de préférence de 20°C à 130°C, de préférence de 30 à 120°C, de préférence encore de 40 à 110°C et/ou à pression atmosphérique ou sous vide, de préférence à pression atmosphérique.

Lorsque le procédé est mis en œuvre en deux étapes, en batch ou de façon séquentielle, on peut également envisager d'utiliser deux catalyseurs différents, un premier catalyseur pour la première réaction et un deuxième catalyseur pour la deuxième réaction.

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

- un ratio molaire composé insaturé/acide gras saturé allant de 1/10 à 1/1, de préférence de 1/8 à 1/2, de préférence encore allant de 1/7 à 1/3, et/ou
- un ratio molaire composé insaturé /catalyseur allant de 1/0,05 à 1/1, de préférence de 1/0,1 à 1/0,8, de préférence encore de 1/0,2 à 1/0,5.

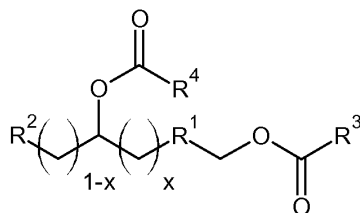
Lorsque la réaction est mise en œuvre en deux étapes, en batch ou de façon séquentielle, la première étape d'estérification est mise en œuvre dans des conditions classiques bien connues de l'homme du métier, par exemple, avec un léger excès de l'acide gras saturé, typiquement avec un ratio molaire alcool insaturé sur acide gras saturé allant de 1/10 à 1/1,01, voire de 1/5 à 1,04 ou de 1/2 à 1/1,05. Le catalyseur pour l'estérification peut être tout catalyseur bien connu pour mettre en œuvre une étape d'estérification. Par exemple, le catalyseur d'estérification peut être l'acide paratoluène sulphonique (APTS).

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 d'un diester spécifique visé par rapport au poids total des diesters formés.

Les diesters pouvant être obtenus à l'issue du procédé comprennent généralement au moins un composé de formule (1) :

[Chem 1]



dans laquelle :

R¹ est un radical alkylène ou alkénylène linéaire ou ramifié comportant de 3 à 15 atomes de carbone, de préférence un radical alkylène linéaire ou ramifié comportant de 3 à

15 atomes de carbone, de préférence encore un radical alkylène linéaire comportant de 5 à 12 atomes de carbone,

R² est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou alkényle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 16 atomes de carbone, de préférence un atome d'hydrogène ou un radical
5 alkyle linéaire ou ramifié comportant de 2 à 12 atomes de carbone, de préférence encore un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 4 à 10 atomes de carbone,

étant entendu que la somme des atomes de carbone des radicaux R¹ et R² va de 8 à 17 atomes de carbone, de préférence de 8 à 16 atomes de carbone, de préférence encore de
10 11 à 16 atomes de carbone,

R³ et R⁴ sont indépendamment l'un de l'autre, un radical monovalent alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 3 à 17 atomes de carbone, de préférence un alkyle linéaire ou ramifié comportant de 3 à 15 atomes de carbone ou de 3 à 13 atomes de carbone,

x est un entier égal à 0 ou 1.

15 La composition de diesters obtenue à l'issue du procédé comprendra typiquement un ou plusieurs composés de formule (1), notamment avec des composés où x vaut zéro et des composés où x vaut 1, mais la composition de diesters obtenue à l'issue du procédé pourra également comprendre un ou plusieurs isomères de position du composé de formule (1), dans
20 lesquels le groupement -OCOR₄ sera branché sur un atome de carbone différent d'un des deux atomes de carbone de la double liaison carbone-carbone du composé insaturé, réactif de la réaction d'addition. En effet, comme indiqué précédemment, des isomères de position du composé insaturé peuvent se former, i.e. des isomères où la double liaison carbone-carbone a changé de position sur la chaîne hydrocarbonée du composé insaturé, avant réaction d'addition selon l'invention.

25 Dans la formule (1), lorsque R₂ est un atome d'hydrogène, alors de préférence x vaut 0. Dans ce mode de réalisation, la composition de diesters obtenue à l'issue du procédé comprendra typiquement des composés de formule (1) où x vaut zéro, mais la composition de diesters obtenue à l'issue du procédé pourra également comprendre un ou plusieurs isomères de position du composé de formule (1), dans lesquels le groupement -OCOR₄ sera
30 branché sur un atome de carbone différent d'un des deux atomes de carbone de la double liaison carbone-carbone de l'alcool insaturé de départ. En effet, comme indiqué précédemment, des isomères de position du composé insaturé peuvent se former, i.e. des isomères où la double liaison carbone-carbone a changé de position sur la chaîne hydrocarbonée du composé insaturé, avant réaction d'addition selon l'invention.

35

L'invention porte également sur une composition de diesters en tant que telle, comprenant au moins un composé répondant à la formule (1) définie dans la présente invention.

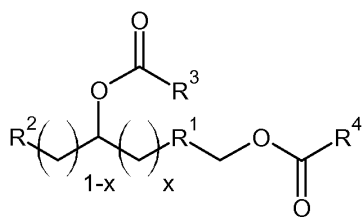
- 5 Le composé de formule (1) peut être obtenu en faisant réagir un alcool insaturé de formule (2) ou un ester d'alcool insaturé de formule (4) avec un acide gras saturé de formule (5).

- 10 Lorsque le procédé est mis en œuvre en une étape en batch à partir d'un alcool insaturé de formule (2) avec des acides saturés de formule (3) et des acides saturés de formule (5), alors typiquement, la composition de diesters selon l'invention comprendra un mélange de composés de formule (1), de composés de formule (7), de composés de formule (8) et de composés de formule (9). Bien entendu, si les acides de formule (3) et les acides de formule (5) sont identiques, alors tous ces diesters seront identiques.

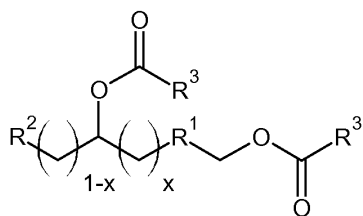
- 15 Lorsque le procédé est mis en œuvre de façon séquentielle (ou en deux étapes batch), à partir d'un alcool insaturé de formule (2) avec des acides saturés de formule (3) et des acides saturés de formule (5), alors typiquement, la composition de diesters selon l'invention comprendra au moins un diester de formule (1) et éventuellement des diesters de formule (7),
20 et/ou éventuellement des diesters de formule (8) et/ou éventuellement des diesters de formule (9).

Les formules (7), (8) et (9) sont les formules suivantes :

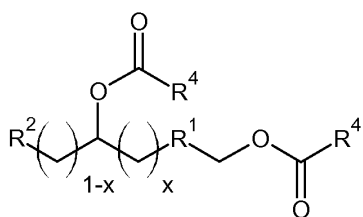
[Chem 7]



- 25 [Chem 8]



[Chem 9]



Dans lesquelles, R1, R2, R3 et R4 et x ont la même signification que dans la formule (1).

- 5 Lorsque l'on souhaite obtenir des diesters spécifiques de formule (1) dans laquelle R3 et R4 sont différents, on préférera faire intervenir des acides gras différents, pour l'estérification de l'alcool insaturé et pour la réaction d'addition sur la double liaison carbone-carbone du composé insaturé et on préférera mettre en œuvre le procédé en une étape à partir de l'ester d'alcool insaturé ou en deux étapes batch ou séquentielles à partir de l'alcool
- 10 insaturé, en faisant d'abord l'estérification de l'alcool insaturé avec un premier acide puis la réaction d'addition d'un deuxième acide sur la double liaison carbone-carbone de l'ester insaturé ainsi obtenu.

15 Selon un mode de réalisation où l'acide gras saturé mis en œuvre pour la réaction d'addition est différent de l'acide gras saturé de la partie acide de l'ester insaturé, la composition de diesters obtenue à l'issue du procédé comprend au moins des diesters de formule (1) et au moins des diesters de formule (9).

De préférence, la composition de diesters obtenue à l'issue du procédé comprend :

- de 40 à 99% en poids de diesters de formule (1) et leurs isomères de position, de
- 20 préférence de 50 à 95% en poids de diesters de formule (1) et leurs isomères de position, de préférence encore de 60 à 90% en poids de diesters de formule (1) et leurs isomères de position, et
- de 1 à 60% en poids de diesters de formule (9) et leurs isomères de position, de
- préférence de 5 à 50% en poids de diesters de formule (9) et leurs isomères de position, de
- 25 préférence encore de 10 à 40% en poids de diesters de formule (9) et leurs isomères de position,

Par rapport au poids total de la composition de diesters.

30 Dans les formules (1) et (7) mais aussi dans les formules (8) et (9), de préférence, les radicaux sont tels que :

R¹ est un radical alkylène linéaire ou ramifié comportant de 3 à 15 atomes de carbone, de préférence encore un radical alkylène linéaire comportant de 5 à 12 atomes de carbone,

R^2 est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 4 à 10 atomes de carbone,

étant entendu que la somme des atomes de carbone des radicaux R^1 et R^2 va de 8 à 16 atomes de carbone, de préférence encore de 11 à 16 atomes de carbone,

5 R^3 est un radical alkyle monovalent linéaire ou ramifié, de préférence ramifié, comportant de 3 à 9 atomes de carbone, de préférence de 4 à 8 atomes de carbone,

R^4 est un radical monovalent alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire, comportant de 3 à 17 atomes de carbone, de préférence de 3 à 15 atomes de carbone.

10 Dans un mode de réalisation où le procédé met en œuvre un acide gras saturé de formule (3) où R^3 est un radical alkyle monovalent ramifié et un acide gras saturé de formule (5) où R^4 est un radical monovalent alkyle linéaire, la composition de diesters obtenue comprendra majoritairement un diester de formule (1) par rapport aux diesters de formule (1), (7), (8) et (9). En particulier, après éventuelle purification finale, la composition de diesters
15 comprendra typiquement au moins 50% en poids du diester de formule (1), de préférence au moins 55% en poids du diester de formule (1), de préférence au moins 60% en poids du diester de formule (1), par rapport au poids total de la composition de diesters.

Un composé sera dit majoritaire par rapport à un autre composé dans une composition s'il est présent en une proportion massique plus élevée que l'autre composé dans ladite
20 composition.

Dans un mode de réalisation où le procédé met en œuvre un acide gras saturé de formule (3) où R^3 est un radical alkyle monovalent ramifié et un acide gras saturé de formule (5) où R^4 est un radical monovalent alkyle linéaire et où le procédé est mis en œuvre en deux étapes (batch ou séquentielle), la composition de diesters obtenue comprendra
25 majoritairement un diester de formule (1) par rapport aux diesters de formule (1), (7), (8) et (9). En particulier, après éventuelle purification finale, la composition de diesters comprendra typiquement au moins 65% en poids du diester de formule (1), de préférence au moins 70% en poids du diester de formule (1), de préférence encore au moins 75% en poids du diester de formule (1), par rapport au poids total de la composition de diesters.

30 La composition de diesters obtenue à l'issue du procédé peut également comprendre des sous-produits (dits aussi « produits secondaires »), par exemple des monoesters d'alcools insaturés.

Il conviendra de noter que le composé insaturé de départ peut comprendre des
35 isomères de position des composés insaturés illustrés par la formule (2) ou la formule (4) ci-dessus. Par conséquent, la composition de diesters obtenus peut également comprendre en outre des isomères de position des composés illustrés par la formule (1).

La composition de diesters obtenue à l'issue du procédé présente avantageusement une viscosité cinématique à 40°C allant de 5 à 100 mm²/s, de préférence de 6 à 50 mm²/s, de préférence encore de 7 à 40 mm²/s, mesurée par exemple selon la norme ASTM D7042.

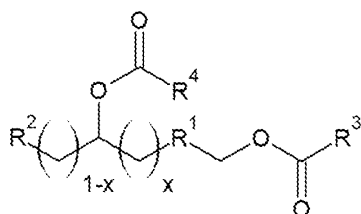
- 5 La composition de diesters obtenue à l'issue du procédé présente avantageusement une viscosité cinématique à 100°C allant de 1 à 20 mm²/s, de préférence de 2 à 15 mm²/s, de préférence encore de 2 à 10 mm²/s, mesurée par exemple selon la norme ASTM D7042.

Composition de diesters

- 10 La présente invention a également pour objet une composition de diesters susceptible d'être obtenue par le procédé de l'invention.

La composition de diesters selon l'invention comprend typiquement au moins un composé de formule (1) :

[Chem 1]



15

dans laquelle :

- R¹ est un radical alkylène ou alkénylène linéaire ou ramifié comportant de 3 à 15 atomes de carbone, de préférence un radical alkylène linéaire ou ramifié comportant de 3 à 15 atomes de carbone, de préférence encore un radical alkylène linéaire comportant de 5 à 12 atomes de carbone,

- R² est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou alkényle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 16 atomes de carbone, de préférence un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 2 à 12 atomes de carbone, de préférence encore un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 4 à 10 atomes de carbone,

- étant entendu que la somme des atomes de carbone des radicaux R¹ et R² va de 8 à 17 atomes de carbone, de préférence de 8 à 16 atomes de carbone, de préférence encore de 11 à 16 atomes de carbone,

- R³ et R⁴ sont indépendamment l'un de l'autre, un radical monovalent alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 3 à 17 atomes de carbone, de préférence un alkyle linéaire ou ramifié comportant de 3 à 15 atomes de carbone,

x est un entier égal à 0 ou 1.

La composition de diesters selon l'invention comprendra typiquement un ou plusieurs composés de formule (1), notamment avec des composés où x vaut zéro et des composés où x vaut 1, mais la composition de diesters selon l'invention pourra également comprendre un ou plusieurs isomères de position du composé de formule (1), dans lesquels le groupement -OCOR⁴ sera branché sur un atome de carbone différent d'un des deux atomes de carbone de la double liaison carbone-carbone du composé insaturé, réactif de la réaction d'addition. En effet, comme indiqué précédemment, des isomères de position du composé insaturé peuvent se former, i.e. des isomères où la double liaison carbone-carbone a changé de position sur la chaîne hydrocarbonée du composé insaturé, avant réaction d'addition selon l'invention.

Dans la formule (1), lorsque R² est un atome d'hydrogène, alors de préférence x vaut 0. Dans ce mode de réalisation, la composition de diesters selon l'invention comprendra typiquement des composés de formule (1) où x vaut zéro, mais la composition de diesters selon l'invention pourra également comprendre un ou plusieurs isomères de position du composé de formule (1), dans lesquels le groupement -OCOR⁴ sera branché sur un atome de carbone différent d'un des deux atomes de carbone de la double liaison carbone-carbone de l'alcool insaturé de départ. En effet, comme indiqué précédemment, des isomères de position du composé insaturé peuvent se former, i.e. des isomères où la double liaison carbone-carbone a changé de position sur la chaîne hydrocarbonée du composé insaturé, avant réaction d'addition selon l'invention.

La composition de diesters selon l'invention peut également comprendre un mélange d'au moins deux diesters :

- un ou plusieurs diesters de formule (1) et leurs isomères de position, et
 - un ou plusieurs diesters de formule (9) et leurs isomères de position,
- étant entendu que selon ce mode de réalisation, R³ est différent de R⁴.

Selon ce mode de réalisation, la composition de diesters comprend de préférence un ratio massique diester de formule (1)/diester de formule (9) allant de 10/90 à 90/10, de préférence de 20/80 à 80/20.

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

- de 40 à 99% en poids de diesters de formule (1) et leurs isomères de position, de préférence de 50 à 95% en poids de diesters de formule (1) et leurs isomères de position, de préférence encore de 60 à 90% en poids de diesters de formule (1) et leurs isomères de position, et
- de 1 à 60% en poids de diesters de formule (9) et leurs isomères de position, de préférence de 5 à 50% en poids de diesters de formule (9) et leurs isomères de position, de

préférence encore de 10 à 40% en poids de diesters de formule (9) et leurs isomères de position,

par rapport au poids total de la composition de diesters.

- 5 L'invention porte également sur des diesters, en tant que tels, de formule (1) définie dans la présente invention.

Selon un mode de réalisation, dans la formule (1) :

- 10 R^1 est un radical alkylène ou alkénylène linéaire ou ramifié comportant de 3 à 15 atomes de carbone, de préférence encore un radical alkylène linéaire comportant de 5 à 12 atomes de carbone,

R^2 est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 2 à 12 atomes de carbone, de préférence encore un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 4 à 10 atomes de carbone,

- 15 étant entendu que la somme des atomes de carbone des radicaux R^1 et R^2 va de 8 à 16 atomes de carbone, de préférence encore de 11 à 16 atomes de carbone,

R^3 est un radical monovalent alkyle linéaire ou ramifié comportant de 3 à 9 atomes de carbone, avantageusement un alkyle ramifié comportant de 4 à 8 atomes de carbone,

- 20 R^4 est un radical monovalent alkyle linéaire ou ramifié comportant de 3 à 17 atomes de carbone, avantageusement un alkyle linéaire comportant de 3 à 15 atomes de carbone, x est un entier égal à 0 ou 1.

Dans les formules (1) et (9) mais aussi dans les formules (7) et (8), de préférence, les radicaux sont tels que :

- 25 R^1 est un radical alkylène linéaire ou ramifié comportant de 3 à 15 atomes de carbone, de préférence encore un radical alkylène linéaire comportant de 5 à 12 atomes de carbone,

R^2 est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 4 à 10 atomes de carbone,

- 30 étant entendu que la somme des atomes de carbone des radicaux R^1 et R^2 va de 8 à 16 atomes de carbone, de préférence encore de 11 à 16 atomes de carbone,

R^3 est un radical alkyle monovalent linéaire ou ramifié, de préférence ramifié, comportant de 3 à 9 atomes de carbone, de préférence de 4 à 8 atomes de carbone,

R^4 est un radical monovalent alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire, comportant de 3 à 17 atomes de carbone, de préférence de 3 à 15 atomes de carbone.

- 35 La composition de diesters selon l'invention comprend typiquement au moins 70% en poids, de préférence au moins 75% en poids, de préférence encore au moins 80% en poids

de composés répondant à la formule (1) définie dans la présente invention, par rapport au poids total de la composition de diesters.

Selon un autre mode de réalisation, la composition de diesters selon l'invention comprend des diesters de formule (1) et des diesters de formule (9) en une quantité combinée
5 d'au moins 70% en poids, de préférence au moins 75% en poids, de préférence encore au moins 80% en poids, par rapport au poids total de la composition de diesters. Selon les applications envisagées, il peut être préférable d'avoir un mélange de deux diesters obtenus en faisant intervenir deux acides gras saturés différents.

Selon ces deux modes de réalisation, de préférence, dans la formule (1) et le cas
10 échéant dans la formule (9), le radical R^3 est un radical ramifié et le radical R^4 est un radical linéaire.

Utilisations

Le procédé selon l'invention permet d'obtenir une composition de diesters avec une
15 bonne conversion et permettant d'obtenir un diester spécifique avec une grande sélectivité.

La composition de diesters peut être utilisée dans une composition lubrifiante en tant qu'une 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 diesters.

20 La composition lubrifiante comprenant la composition de diesters 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.

La composition de diesters peut également être utilisée dans une composition
25 cosmétique ou pharmaceutique en tant qu'émollient, seule ou en combinaison avec un autre corps gras. Par « autre corps gras », il convient de comprendre un corps gras différent des diesters selon l'invention.

La composition cosmétique ou pharmaceutique comprenant la composition de diesters selon l'invention peut être utilisée pour une application topique, typiquement sur la peau, les
30 ongles, les lèvres, les cheveux et le cuir chevelu.

L'invention a aussi pour objet l'utilisation cosmétique ou pharmaceutique de la composition de diesters selon l'invention comme produit de soin de la peau (sérum, crèmes, baumes, etc) comme produit d'hygiène, comme produit solaire/après-solaire, comme produit de maquillage, comme produit démaquillant, comme produit parfumé, comme produit anti-
35 transpirant.

L'invention a encore pour objet un procédé cosmétique ou pharmaceutique de traitement de la peau, des ongles, des lèvres, des cheveux ou du cuir chevelu, comprenant

au moins une étape d'application sur la peau, les ongles, les lèvres, les cheveux ou le cuir chevelu, d'une composition de diesters selon l'invention.

- Enfin, l'invention couvre aussi un procédé de traitement cosmétique comprenant au moins une étape d'application, de préférence par étalement, sur la peau, la peau, des ongles, des lèvres, des cheveux ou du cuir chevelu de la composition de diesters selon l'invention.

Composition lubrifiante

- L'invention a également pour objet une composition lubrifiante comprenant la composition de diesters selon l'invention et au moins un additif et/ou au moins une autre huile de base.

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.

[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	Polyalphaoléfines (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 polyalphaoléfines (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 polyalphaoléfinés (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 de diesters 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.

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.

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.

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
5 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.

Une composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre de 0,01 à 2 % en poids
10 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.

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

15 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
20 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
25 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'-dialkyle-aryle-diamines et leurs mélanges.

De préférence selon l'invention, les phénols stériquement encombrés sont choisis
30 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
35 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
5 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
10 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.

15 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.

20 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.

25 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.

30 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 naphtéates, ainsi que les sels de phénates. Les métaux alcalins et alcalino-terreux sont préférentiellement le calcium, le magnésium, le sodium ou le baryum.

Ces sels métalliques comprennent généralement le métal en quantité stœchiométrique
35 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.

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.

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

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

- 10 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.

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

- 15 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
20 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
25 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-
30 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.

- 35 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).

5 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.

10

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 de diesters selon l'invention, et
 - de 5 à 94,9% en poids, de préférence de 30 à 90% en poids, avantageusement de 15
 - 15 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,
 - 20 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

25 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 de diesters 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 de diesters.

30 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 la préparation de la composition de diesters, avant le mélange.

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

35 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.

5 Composition cosmétique ou pharmaceutique

L'invention a également pour objet une composition cosmétique ou pharmaceutique comprenant (i) la composition de diesters selon l'invention et (ii) au moins un corps gras et/ou (iii) au moins un additif cosmétique.

De préférence, la composition de diesters mise en œuvre dans la composition
10 cosmétique ou pharmaceutique présente une ou plusieurs des caractéristiques définies ci-dessus dans le cadre de la composition de diesters.

Outre ses propriétés physico-chimiques et sensorielles améliorées dues à la composition intrinsèque de la composition de diesters, la composition de diesters selon l'invention présente une très bonne miscibilité avec les autres corps gras classiquement
15 utilisés dans les domaines cosmétique ou pharmaceutique. En particulier, la composition de diesters selon l'invention présente une bonne miscibilité avec les corps gras choisis dans le groupe comprenant : les huiles hydrocarbonées d'origine biologique ou pétrochimique, les huiles végétales, les beurres végétaux, les éthers et alcools gras, les esters huileux (différents des diesters), les alcanes et les huiles silicones.

20

Le corps gras peut être choisi parmi les huiles hydrocarbonées d'origine biologique ou pétrochimique, les huiles végétales, les beurres végétaux, les éthers et alcools gras, les esters huileux (différents des diesters de l'invention), les alcanes et les huiles silicones.

Les huiles hydrocarbonées sont des corps gras issus de procédés pétrochimiques. A
25 titre d'exemple, on peut citer, les huiles minérales, les isoparaffines, les cires, les paraffines, les polyisobutènes ou encore les polydécènes.

Des exemples d'huiles végétales sont notamment les huiles de germe de blé, de tournesol, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'abricot, de ricin, de karité, d'avocat, d'olive, de soja, l'huile d'amande douce, de palme, de colza, de coton, de noisette, de
30 macadamia, de jojoba, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, de colza, de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ou de camélia. Les beurres végétaux sont des corps gras qui ont les mêmes propriétés que les huiles végétales. La différence entre les deux consiste dans le fait que les beurres se présentent sous forme solide à température ambiante. Aussi,
35 contrairement aux huiles végétales, la matière première dont est extrait un beurre (pulpe, graines ou amandes) est chauffée après avoir été broyée pour l'extraction de la matière grasse. Comme les huiles végétales, les beurres peuvent être raffinés pour assurer une

meilleure conservation, neutraliser les odeurs, améliorer la couleur et la consistance. Riches en antioxydants et nourrissants les propriétés cosmétiques des beurres végétaux améliorent l'élasticité de la peau, protègent des agressions extérieures en laissant un film protecteur sur l'épiderme et réduisant ainsi la déshydratation, réparent et apaisent en régénérant le film

5 hydrolipidique naturel de la peau. Des exemples de beurres végétaux sont notamment le beurre de karité, le beurre de cacao, le beurre de mangue, le beurre de shorea ou encore le beurre d'olive.

Les éthers et les alcools gras sont des substances cireuses grasses à longue chaîne et aux propriétés remarquables notamment filmogènes, émollientes, hydratantes,

10 adoucissantes et protectrices. Ils agissent comme huiles hydratantes et comme émulsifiants. Des exemples d'alcool gras ou d'éthers sont : le cetyl Alcohol, le Stearyl Alcohol, le myristyl alcohol, l'auryl alcohol, le behenyl alcohol, le cetearyl alcohol, le dicaprylyl éthers, les stearyl éthers ou l'octyldodecanol (identifiés par leur dénomination INCI).

Les esters huileux ou huiles estérifiées (distincts des diesters de l'invention) sont le

15 produit d'une réaction entre des acides gras (acides à chaînes plus longues, comme par exemple l'acide stéarique, l'acide oléique, l'acide palmitique) et des alcools (des alcools gras ou des polyols comme le glycérol). Ces huiles peuvent contenir des substances issues de la pétrochimie, comme c'est le cas pour l'Isopropyl Palmitate. Des exemples d'esters huileux sont le caprylic capric triglycérider, le coco caprylate caprate, l'oleyl erucate, l'oleyl linoleate, le

20 decyl oleate ou encore le PPG-3 benzyl éther myristate (identifiés par leur dénomination INCI).

On entend par huiles de silicones ou polysiloxanes, une huile comprenant au moins un atome de silicium, et notamment au moins un groupe Si-O. Comme huile de silicone, on peut notamment citer le phenylpropyldimethylsiloxysilicate, les diméthicones ou encore le cyclopentasiloxane (identifiés par leur dénomination INCI).

25 L'additif, distinct du corps gras et de la composition de diesters, peut être choisi parmi tout adjuvant ou additif habituellement utilisé dans les domaines considérés et notamment dans les domaines cosmétique, dermatologique ou pharmaceutique. Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir le ou les éventuels additifs de la composition selon l'invention de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition

30 émolliente conforme à l'invention ne soient pas ou substantiellement pas, altérées par l'addition envisagée. Parmi les adjuvants classiques susceptibles d'être contenus (selon le caractère hydrosoluble ou liposoluble de ces adjuvants), on peut citer notamment les tensioactifs moussants anioniques (tels que lauryl ether sulfate de sodium, alkyl phosphate de sodium, trideceth sulfate de sodium), amphotères (tels que alkyl bétaine, disodium cocoamphodiacetate) ou non ioniques de HLB supérieure à 10 (tels que POE/PPG/POE,

35 Alkylpolyglucoside, polyglyceryl-3hydroxylauryl ether) ; les conservateurs ; les séquestrants (EDTA) ; les antioxydants ; les parfums ; les matières colorantes telles que les colorants

solubles, les pigments et les nacres ; les charges matifiantes, tenseurs, blanchissantes ou exfoliantes ; les actifs cosmétiques ayant pour effet d'améliorer les propriétés cosmétiques de la peau, hydrophiles ou lipophiles ; les électrolytes ; les polymères hydrophiles ou lipophiles, anioniques, non ioniques, cationiques ou amphotères, épaississants, gélifiants ou dispersants ; les amincissants tels que la caféine ; les azurants optiques ; les antiséborrhéiques ; et leur mélange. Les quantités de ces différents adjuvants cosmétiques sont celles classiquement utilisées dans le domaine considéré, et par exemple la composition cosmétique comprend une teneur globale allant de 0,01 à 20 % en poids d'additifs par rapport au poids total de la composition.

10 Dans le cas où la composition cosmétique, dermatologique, pharmaceutique de l'invention est une composition dermatologique ou pharmaceutique, ladite composition peut comprendre un ou plusieurs principes actifs thérapeutiques. Comme actifs utilisables dans la composition dermatologique ou pharmaceutique de l'invention, on peut citer par exemple, les filtres solaires ; les vitamines hydrosolubles ou liposolubles comme la vitamine A (rétinol), la
15 vitamine E (tocophérol), la vitamine C (acide ascorbique), la vitamine B5 (panthénol), la vitamine B3 (niacinamide), les dérivés de ces vitamines (notamment esters) et leurs mélanges ; les antiseptiques ; les actifs antibactériens comme le 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxy diphényl éther (ou triclosan), le 3,4,4'-trichlorocarbanilide (ou triclocarban) ; les antimicrobiens tels que le peroxyde de benzoyle, la niacine (vit. PP) ; et leurs mélanges.

20 Cette composition cosmétique ou pharmaceutique comprend un milieu physiologiquement acceptable, c'est-à-dire qui ne présente pas d'effets secondaires délétères et en particulier qui ne produit pas de rougeurs, d'échauffements, de tiraillements ou de picotements inacceptables pour un utilisateur.

Selon un mode de réalisation la composition cosmétique, dermatologique ou
25 pharmaceutique a une teneur en composition de diesters selon l'invention allant de 0,5 à 80%, de préférence de 1 à 50% et avantageusement de 5 à 30% en poids par rapport au poids total de la composition cosmétique ou pharmaceutique.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la composition cosmétique ou pharmaceutique comprend, par rapport au poids total de la cosmétique ou pharmaceutique :

- 30
- de 0,5 à 80% en poids, de préférence de 1 à 50% en poids et avantageusement de 5 à 30% en poids, de la composition de diesters selon l'invention,
 - de 0 à 90% en poids, de préférence de 5 à 80% en poids et avantageusement de 10 à 70% en poids, de préférence de 20 à 60% en poids, et avantageusement de 30 à 50% en poids, de corps gras,
 - 35 - de 0 à 20% en poids d'additifs,
 - de 0 à 20% en poids d'actifs thérapeutiques,

étant entendu que la composition comprend au moins un additif ou au moins un corps gras.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la composition cosmétique ou pharmaceutique comprend, par rapport au poids total de la cosmétique ou pharmaceutique :

- 5 - de 0,5 à 80% en poids, de préférence de 1 à 50% en poids et avantageusement de 5 à 30% en poids, de la composition de diesters selon l'invention,
- de 0 à 90% en poids, de préférence de 5 à 80% en poids et avantageusement de 10 à 70% en poids, de préférence de 20 à 60% en poids, et avantageusement de 30 à 50% en poids, de corps gras choisi parmi les huiles
- 10 hydrocarbonées d'origine biologique ou pétrochimique, les huiles végétales, les beurres végétaux, les éthers et alcools gras, les esters huileux (différents des diesters), les alcanes et les huiles silicones,
- de 0 à 20% en poids d'additifs choisis parmi les tensioactifs moussants anioniques, amphotères ou non ioniques de HLB supérieure à 10; les
- 15 conservateurs ; les séquestrants; les antioxydants ; les parfums ; les matières colorantes ; les charges matifiantes, tenseurs, blanchissantes ou exfoliantes ; les actifs cosmétiques ayant pour effet d'améliorer les propriétés cosmétiques de la peau, hydrophiles ou lipophiles ; les électrolytes ; les polymères hydrophiles ou lipophiles, anioniques, non ioniques, cationiques ou
- 20 amphotères, épaississants, gélifiants ou dispersants ; les amincissants; les azurants optiques ; les antiséborrhéiques ; et leur mélange,
- éventuellement de 0 à 20% en poids d'actifs thérapeutiques,

étant entendu que la composition comprend au moins un additif ou au moins un corps gras.

- 25 La composition cosmétique ou pharmaceutique selon l'invention peut ainsi être une composition anhydre, une émulsion telle qu'une émulsion eau-dans-huile (E/H), une émulsion huile-dans-eau (H/E) ou une émulsion multiple (notamment E/H/E ou H/E/H), une nano-émulsion, ou encore une dispersion.

- 30 La composition cosmétique ou pharmaceutique selon l'invention se présente sous forme de crème plus ou moins souple ou d'une émulsion vaporisable, elle peut constituer par exemple une composition de démaquillage ou de nettoyage de la peau, des lèvres, une composition après-solaire, une composition pour le massage de la peau, une composition de baume soin douche, une composition anti-transpirante, une composition de masque, une composition de baume réparateur, une composition gommante et/ou exfoliante aussi bien
- 35 pour le visage que pour les mains (lorsqu'elle contient des particules exfoliantes), une composition de maquillage, une composition de rasage, une composition de baume après-

rasage, une composition parfumée, une composition pour lingettes ou encore une composition vaporisable.

La composition cosmétique ou pharmaceutique selon l'invention peut également constituer une composition solaire lorsqu'elle inclura au moins un filtre-solaire.

5 La composition cosmétique ou pharmaceutique selon l'invention est une composition cosmétique lorsqu'elle est procure uniquement un effet cosmétique. Typiquement, la composition cosmétique selon l'invention est exempte d'actifs thérapeutiques.

Au contraire, la composition cosmétique ou pharmaceutique selon l'invention est une composition dermatologique ou pharmaceutique lorsqu'elle procure un effet thérapeutique.

10 Typiquement, la composition dermatologique ou pharmaceutique selon l'invention comprend au moins un actif thérapeutique, par exemple choisi parmi les filtres solaires ; les antiseptiques ; les actifs antibactériens comme le 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxy diphényl éther (ou triclosan), le 3,4,4'-trichlorocarbanilide (ou triclocarban) ; les antimicrobiens tels que le peroxyde de benzoyle, la niacine (vit. PP) ; et leurs mélanges.

15 La composition cosmétique ou pharmaceutique de l'invention se caractérise avantageusement par le fait qu'elle présente une stabilité d'une durée supérieure ou égale à 4 semaines, avantageusement supérieure ou égale à 6 semaines, la stabilité étant évaluée après un stockage sans agitation à température ambiante, à 40°C et à 50°C et correspondant à une évaluation visuelle de la coloration et de l'aspect ainsi qu'une évaluation olfactive et/ou
20 une mesure de la viscosité.

Utilisations de la composition cosmétique, dermatologique ou pharmaceutique

L'invention a encore pour objet l'utilisation cosmétique ou pharmaceutique de la composition telle que définie ci-dessus pour une application topique, par exemple sur la peau,
25 les ongles, les lèvres, le cuir chevelu ou les cheveux.

L'invention a aussi pour objet l'utilisation cosmétique ou pharmaceutique de la composition telle que définie ci-dessus comme produit de soin de la peau (sérum, crèmes, baumes, etc) comme produit d'hygiène, comme produit solaire/après-solaire, comme produit de maquillage, comme produit démaquillant, comme produit parfumé, comme produit anti-
30 transpirant.

L'invention a encore pour objet un procédé cosmétique ou pharmaceutique de traitement de la peau, des ongles, des lèvres, du cuir chevelu ou des cheveux, comprenant au moins une étape d'application sur la peau, les ongles, les lèvres, le cuir chevelu ou les cheveux d'une composition cosmétique ou pharmaceutique telle que définie ci-dessus.

35 La composition de diesters de l'invention peut également être utilisée pour la formulation de compositions cosmétiques, de compositions dermatologiques ou de compositions pharmaceutiques comprenant d'autres composants ou d'autres phases que

ceux décrits ci-dessus. Il peut s'agir notamment de la formulation de compositions de soin, d'hygiène, de maquillage.

EXEMPLES

5 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 ayant réagi.

10 La sélectivité correspond à la proportion en pourcentage en poids d'un diester spécifique désiré (et de ses isomères de position) par rapport au poids total des diesters dans la composition issue du procédé. Dans les exemples qui suivent, le diester spécifique désiré correspond à un diester dans lequel l'acide gras saturé ramifié est localisé au niveau de la fonction alcool du composé insaturé (après réaction d'estérification si le réactif est un alcool insaturé) et l'acide gras linéaire est localisé au niveau de la double liaison carbone-carbone
15 du composé insaturé (après réaction d'addition selon l'invention). Dans la suite des exemples, lorsque le composé insaturé est un ester d'alcool insaturé, alors la partie acide de l'ester est un acide ramifié.

Dans les exemples ci-dessous :

- 20
- « undécénol » désigne le 10-undécénol.
 - « oleyl » désigne l'alcool oléïque.
 - « 2EH » désigne l'acide 2-éthylhexanoïque.
 - « C9 » désigne l'acide nonanoïque.
 - « C4 » désigne l'acide butanoïque.
- 25
- « C7 » désigne l'acide heptanoïque.
 - « C12 » désigne l'acide laurique.
 - « 3MB » désigne l'acide 3-méthylbutanoïque.
 - « Oleyl-2EH » désigne l'ester de l'acide 2-éthylhexanoïque et de l'alcool oléïque.
- 30
- « undécénol-C9 » désigne l'ester de l'acide nonanoïque et du undécénol.
 - « APTS » désigne l'acide paratoluène sulfonique.
 - « Triflique » désigne l'acide triflique.
 - « Triflique/SiO₂ » désigne un catalyseur acide triflique supporté sur de la silice.
 - « C9+2EH » désigne une composition comprenant de l'acide nonanoïque et de
35 l'acide 2-éthylhexanoïque dans une proportion molaire 2EH/C9 de 1/4.

- « C9+C12 » désigne une composition comprenant de l'acide nonanoïque et de l'acide laurique dans une proportion molaire C9/C12 de 3/3.
- « P atm » indique une pression atmosphérique.
- « Ratio » indique le ratio molaire composé insaturé/acide(s) saturé(s)/catalyseur.

Les réactifs et catalyseurs utilisés sont disponibles commercialement. Le catalyseur acide triflique supporté sur silice 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.

Dans les exemples ci-après, la progression de la réaction a été 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 déterminées.

Exemple 1 : Mise en œuvre d'un procédé selon l'invention avec une mise en œuvre en une étape en batch

Dans cet exemple, le composé insaturé et le ou les acides gras sont introduits simultanément et en totalité. Le catalyseur et les conditions opératoires sont indiqués dans le tableau 2 ci-dessous.

[Tableau 2]

	Composé insaturé	Acides gras	Catalyseur	Ratio	T (°C) et pression	Temps de réaction (h)
Ex.1	undécénol	2EH	triflique	1/6/0,25	60°C sous vide	24
Ex.2	undécénol	C9	triflique	1/6/0,25	60°C sous vide	24
Ex.3	Olel-2EH	C9	triflique	1/4/0,25	60°C à P atm	24
Ex.4	Olel-2EH	C9	triflique	1/4/0,25	60°C à P atm	7
Ex.5	Olel-2EH	C9	triflique	1/4/0,25	50°C à P atm	24
Ex.6	Undécénol-C9	C9	triflique	1/4/0,25	60°C à P atm	8
Ex.7	undécénol	C9+2EH	triflique	1/6/0,25	60°C sous vide	8
Ex.8	undécénol	C9	Al(OTf) ₃	1/4/0,02	80°C à P atm	24
Ex.9	olel	C9	Triflique/SiO ₂	1/5/0,3	83°C à P atm	72

La conversion et la sélectivité sont indiquées dans le tableau 3 ci-dessous.

[Tableau 3]

	Ex.1	Ex.2	Ex.3	Ex.4	Ex.5	Ex.6.	Ex.7	Ex.8	Ex.9
Conversion (%)	87,0	85,3	69,1	63,9	70,3	80,8	83,0	70,0	58,5
Sélectivité (%)	NA	NA	78,4	91,0	92,9	NA	63,5	NA	NA

Dans le tableau 3 ci-dessus « NA » indique « non applicable » puisque le même acide gras saturé a été utilisé pour effectuer la réaction d'estérification et la réaction d'addition. Par défaut, la sélectivité serait de 100%.

Il convient de noter que la conversion peut être augmentée en allongeant la durée de la réaction, en particulier pour le cas où un unique acide gras saturé est mis en œuvre, puisqu'il n'y a pas de problème de transestérification dans ce mode de réalisation. Le temps de la réaction peut ainsi être ajusté afin d'avoir un bon compromis entre la conversion et la sélectivité envers le diester désiré.

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

On peut noter, pour les exemples Ex.3, Ex.4 et Ex.5, une très bonne sélectivité, d'au moins 78% envers le diester désiré, c'est-à-dire le diester obtenu par addition de l'acide nonanoïque sur la double liaison carbone-carbone de l'ester d'acide 2-éthylhexanoïque et de l'alcool oléique. La sélectivité est inférieure à 100% puisque des diesters issus de réactions de transestérification peuvent se former.

L'exemple Ex.7 permet d'obtenir un mélange statistique de diesters puisque les deux acides gras introduits peuvent réagir soit sur la fonction alcool soit sur la fonction oléfinique.

Exemple 2 : Mise en œuvre d'un autre procédé selon l'invention avec une mise en œuvre en deux étapes de façon séquentielle

Dans cet exemple, le composé insaturé est mis à réagir avec un premier acide gras (acides gras 1) dans un premier temps en présence d'un catalyseur de type APTS et dans des conditions 1 (ratio 1, Température et pression 1 et temps 1) puis, sans étape d'isolation intermédiaire, un deuxième acide gras (acides gras 2) est introduit au mélange obtenu en présence d'un catalyseur de type acide triflique et dans des conditions 2 (ratio 2, Température et pression 2 et temps 2). Les réactifs et conditions 1 et 2 sont indiqués dans le tableau 4 ci-dessous.

[Tableau 4]

	Composé insaturé	Acides gras 1 / Acides gras 2	Ratio 1 - Ratio 2	T(°C) et pression 1 / T(°C) et pression 2	Temps(h) 1 / Temps(h) 2
Ex.10	oleyl	2EH / C9	1/1,1/0,02 – 1/4/0,25	90°C sous vide / 60°C à P atm	24 / 8
Ex.11	undécénol	2EH / C9	1/1,1/0,02 – 1/4/0,25	90°C sous vide / 60°C à P atm	24 / 8
Ex.12	undécénol	C9 / C9	1/1,1/0,02 – 1/4/0,25	90°C sous vide / 60°C à P atm	24 / 8

La conversion et la sélectivité sont indiquées dans le tableau 5 ci-dessous.

[Tableau 5]

	Ex.10	Ex.11	Ex.12
Conversion (%)	58,6	82,9	78,9
Sélectivité (%)	85,4	98,4	NA

5

Dans le tableau 5 ci-dessus « NA » indique « non applicable » puisque le même acide a été utilisé pour effectuer la réaction d'estérification et la réaction d'addition.

Le procédé selon l'invention permet d'obtenir un diester spécifique désiré avec une excellente sélectivité puisqu'elle est d'au moins 85% d'après les résultats du tableau 5, même sans étape intermédiaire d'isolation des acides non réagis ou des esters non désirés formés lors de la première étape.

10

Exemple 3 : Mise en œuvre d'un autre procédé selon l'invention avec une mise en œuvre en deux étapes de façon batch

15

Dans cet exemple, la première étape consiste en une étape d'estérification : 1 équivalent molaire du composé insaturé est mis à réagir avec environ 1,1 équivalent molaire d'un premier acide gras (acides gras 1) dans un premier temps en présence d'un catalyseur de type APTS (0,02 équivalent molaire) et dans des conditions d'estérification classiques (toluène avec entraînement azéotrope pour éliminer l'eau).

20

Ensuite, la composition issue de la première étape d'estérification est lavée afin d'éliminer le catalyseur, selon des techniques conventionnelles bien connue (par exemple avec de l'eau distillée et éventuellement du NaCl si les deux phases se séparent difficilement, en plusieurs étapes) puis la phase organique est séchée et filtrée. La composition lavée (phase organique) a ensuite été distillée par une distillation sous vide (stripping) afin d'éliminer

25

l'acide gras saturé en excès.

Ensuite, la composition purifiée (comprenant majoritairement des monoesters insaturés) est mise à réagir avec un acide gras saturé (acide gras 2) en présence d'un catalyseur de type acide triflique et dans des conditions décrites dans le tableau 6 ci-dessous, afin de réaliser la réaction d'addition de l'acide sur la double liaison carbone-carbone.

[Tableau 6]

	Composé insaturé	Acides gras 1 / Acides gras 2	Ratio (étape 2)	T(°C) et pression (étape 2)	Temps(h) (étape 2)
Ex.13	undécénol	2EH / C4	1/6/0,25	60°C à P atm	8
Ex.14	Undécénol	2EH / C7	1/6/0,25	60°C à P atm	8
Ex.15	Undécénol	3MB / C7	1/6/0,25	60°C à P atm	8
Ex.16	Undécénol	2EH / C12	1/6/0,25	60°C à P atm	8
Ex.17	Undécénol	3MB / C12	1/6/0,25	60°C à P atm	8
Ex.18	Undécénol	2EH / C9	1/6/0,25	60°C à P atm	8
Ex.19	Undécénol	3MB / C9	1/6/0,25	60°C à P atm	8
Ex.20	Undécénol	C9 / C9	1/6/0,25	60°C à P atm	8
Ex.21	Undécénol	3MB / (C9+C12)	1/6/0,25	60°C à P atm	8
Ex.22	Olel	2EH / C12	1/6/0,25	60°C à P atm	8
Ex.23	Olel	3MB / C12	1/6/0,25	60°C à P atm	8
Ex.24	Olel	2EH / C9	1/6/0,25	60°C à P atm	8
Ex.25	Olel	3MB / C12	1/4/0,25	60°C à P atm	8
Ex.26	Olel	2EH / C9	1/4/0,25	60°C à P atm	8

La conversion et la sélectivité sont indiquées dans les tableaux 7 et 8 ci-dessous.

[Tableau 7]

	Ex.13	Ex.14	Ex.15	Ex.16	Ex.17	Ex.18	Ex.19
Conversion (%)	85,4	82,3	83,2	86,2	81,5	79,5	81,5
Sélectivité (%)	99,5	100	98,3	99,4	100	99,6	98,5

5

[Tableau 8]

	Ex.20	Ex.21	Ex.22	Ex.23	Ex.24	Ex.25	Ex.26
Conversion (%)	80,2	78,6	62,0	63,0	62,7	64,1	62,2
Sélectivité (%)	NA	ND	91,1	89,6	95,3	92,8	95,1

Dans les tableaux 7 et 8 ci-dessus :

- « NA » indique « non applicable » puisque le même acide a été utilisé pour effectuer la réaction d'estérification et la réaction d'addition.
- « ND » indique que la sélectivité n'a pas été déterminée.

Comme illustré dans les tableaux 7 et 8, le procédé selon l'invention permet d'obtenir des diesters avec une excellente conversion et une excellente sélectivité envers le diester désiré, c'est-à-dire où l'acide gras ramifié a réagi sur la fonction alcool du composé insaturé afin d'obtenir un monoester insaturé et où l'acide gras saturé linéaire a réagi sur la double liaison carbone-carbone du monoester insaturé.

Exemple 4 : Propriétés lubrifiantes des compositions de diesters selon l'invention

Les compositions de diesters (Ex.1, Ex.11 à Ex.26) obtenues dans les exemples 1 à 3 ont été ensuite purifiées afin d'éliminer les réactifs n'ayant pas réagi ainsi que les monoesters d'alcools insaturés éventuellement formés. Cette purification a été effectuée par un stripping.

5 Les propriétés lubrifiantes de ces compositions ainsi purifiées ont été évaluées.

La viscosité cinématique en mm²/s des compositions de diesters selon l'invention a été déterminée à 40°C (KV40) et à 100°C (KV100) selon la norme ASTM D7042.

La volatilité Noack a été mesurée selon la norme ASTM D6375.

Le point d'écoulement (PE) a été déterminé selon la norme ASTM D7346.

10 Ces propriétés sont indiquées dans les tableaux 9 et 10 ci-dessous.

[Tableau 9]

	Ex.1	Ex.11	Ex.12	Ex.13	Ex.14	Ex.15	Ex.16	Ex.17	Ex.18
KV40	12,48	13,90	15,14	9,505	11,38	9,81	17,86	15,31	13,20
KV100	3,290	3,570	3,988	2,685	3,103	2,868	4,307	3,990	3,452
Noack	16,0	9,0	6,3	28,2	15,8	28,2	4,1	7,6	10,5
PE (°C)	-74	-75	-18	-81	-78	-63	-48	-21	-75

[Tableau 10]

	Ex.19	Ex.20	Ex.21	Ex.22	Ex.23	Ex.24	Ex.25	Ex.26
KV40	11,37	14,68	13,99	30,65	25,26	24,61	21,68	21,72
KV100	3,214	3,945	3,720	6,227	5,523	5,320	4,991	4,886
Noack	16,4	6,3	10,6	2,4	3,6	3,8	4,8	4,2
PE (°C)	-57	-21	-30	-27	-21	-52	-24	-51

15 Les propriétés ci-dessus montrent que les compositions de diesters selon l'invention présentent des propriétés telles qu'elles peuvent être utilisées comme huile de base dans des compositions lubrifiantes.

Exemple 5 : Evaluation des propriétés cosmétiques

20 La composition de diesters Ex.25 a été évaluée en termes de propriétés sensorielles.

Les propriétés suivantes ont été évaluées par un panel de professionnel et les résultats sont indiqués dans le tableau 11 :

- pénétration sur la peau : si le produit pénètre bien, le résultat est OK et si le produit ne pénètre pas bien, le résultat est NOK ;
- 25 - brillance: si le produit est brillant, le résultat est OK et si le produit n'est pas brillant, le résultat est NOK ;

- irritation: si le produit n'est pas irritant, le résultat est OK et si le produit est irritant, le résultat est NOK
- de sensation de gras sur la peau : si le produit ne laisse pas de sensation de gras, le résultat est OK et si le produit laisse une sensation de gras, le résultat est NOK .

5

[Tableau 11]

	pénétration	brillance	irritation	Sensation de gras
Ex.25	OK	OK	OK	OK

- 10 Les résultats du tableau 11 montrent que les compositions de diesters selon l'invention présentent de bonnes propriétés sensorielles, leurs permettant d'être utilisées dans des compositions cosmétiques ou pharmaceutiques pour des applications topiques sur la peau, les ongles, les lèvres, les cheveux ou le cuir chevelu.