



(11)

**EP 2 373 768 B1**

(12)

**FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention  
de la délivrance du brevet:  
**11.02.2015 Bulletin 2015/07**

(51) Int Cl.:  
**C10M 105/38** (2006.01) **C10M 129/74** (2006.01)  
**C10M 169/04** (2006.01) **C10N 30/10** (2006.01)  
**C10N 20/02** (2006.01) **C10N 40/25** (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **09775311.5**

(86) Numéro de dépôt international:  
**PCT/IB2009/055553**

(22) Date de dépôt: **07.12.2009**

(87) Numéro de publication internationale:  
**WO 2010/064220 (10.06.2010 Gazette 2010/23)**

(54) **HUILE LUBRIFIANTE A BASE D'ESTERS DE POLYOLS**

SCHMIERÖL BASIEREND AUF POLYOLESTERN

LUBRICATING OIL BASED ON POLYOL ESTERS

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL  
PT RO SE SI SK SM TR**

- **ALFOSS, Karine**  
**F-33600 Pessac (FR)**
- **TURELLO, Patrick**  
**F-69290 Craponne (FR)**
- **BATAILLE GRESSER, Elise**  
**Pays-Bas (NL)**

(30) Priorité: **05.12.2008 FR 0806825**

(43) Date de publication de la demande:  
**12.10.2011 Bulletin 2011/41**

(74) Mandataire: **Hirsch & Associés**  
**58, avenue Marceau**  
**75008 Paris (FR)**

(73) Titulaire: **TOTAL MARKETING SERVICES**  
**92800 Puteaux (FR)**

(56) Documents cités:  
**EP-A- 0 712 834 EP-A- 1 420 059**  
**WO-A-97/39086 GB-A- 1 310 226**  
**GB-A- 2 134 538**

(72) Inventeurs:  
• **GERMANAUD, Laurent**  
**F-38540 Heyrieux (FR)**

**EP 2 373 768 B1**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

**Description**DOMAINE TECHNIQUE

5 **[0001]** La présente invention concerne des huiles à base d'esters de polyols, pouvant être obtenues à partir de ressources renouvelables, et utilisables comme bases lubrifiantes ou additifs de lubrification, notamment dans les huiles moteur quatre temps, huiles pour hydraulique ou transmissions, ainsi que les lubrifiants industriels.

CONTEXTE TECHNIQUE/ART ANTERIEUR.

10 **[0002]** Les huiles utilisées comme bases lubrifiantes dans les moteurs ou divers organes des véhicules, ou dans l'industrie sont typiquement des huiles hydrocarbonées issues de coupes pétrolières.

**[0003]** Les huiles d'origine végétale constituent une alternative renouvelable à ces produits. Elles contiennent majoritairement des esters du glycérol ou autres polyols et d'acides gras naturels. Toutefois, les mauvaises propriétés à froid et la faible résistance à l'oxydation de ces produits en limitent l'utilisation, notamment dans les formulations d'huile

15 moteur. C'est le cas, par exemple, des huiles de colza ou des huiles de tournesol oléiques.

**[0004]** Les esters d'acides gras naturels liquides à température ambiante sont des composés insaturés et donc sensibles à l'oxydation. Par ailleurs, les esters d'acides gras naturels saturés tels que l'acide laurique, myristique, palmitique ou stéarique sont, eux, solides à température ambiante, ce qui les rend impropre à une utilisation comme base lubrifiante.

20 **[0005]** Il existe donc un besoin pour disposer de composés d'origine renouvelable possédant des propriétés de résistance à l'oxydation et une viscosité à froid leur permettant d'être utilisés dans les compositions lubrifiantes pour les véhicules, en particulier dans les moteurs à combustion ou pour des usages industriels.

**[0006]** La demande de brevet WO9739086 décrit des compositions comprenant un ester d'un polyol et d'un mélange d'acides gras, dans lequel au moins une partie (I) des acides gras estérifiés a une longueur de chaîne de 5-12 atomes de carbone et une autre partie (II) des acides gras estérifiés a une longueur de chaîne de 16-22 atomes de carbone. Ces compositions ont de bonnes propriétés à basse température, en particulier une bonne rhéologie après avoir été conservées pendant une période prolongée à basse température. Ces compositions sont appropriées pour une utilisation comme fluide hydraulique dans des applications à basses températures.

25

RESUME DE L'INVENTION.

**[0007]** La présente invention propose de résoudre ce problème en fournissant des huiles comprenant un ou plusieurs esters de polyols, dits esters « mixtes », car, dans la synthèse de ces composés, au moins une fonction alcool de chaque polyol a été estérifiée par un acide gras naturel et au moins une fonction alcool du même polyol a été estérifiée par un

35 acides gras synthétique.

**[0008]** Les acides gras synthétiques sont typiquement des acides saturés à chaîne courte (comportant typiquement moins de 12 atomes de carbone) et les acides gras naturels sont typiquement des acides insaturés à chaîne longue (comportant typiquement au moins 14 atomes de carbone).

**[0009]** Avantagusement, les acides gras synthétiques employés pour produire les huiles selon la présente invention peuvent eux même avoir été obtenus à partir de ressources renouvelables, comme par exemple l'acide heptanoïque obtenu par craquage thermique de l'huile de ricin, ou des coupes d'acides gras en C8-C10, issues du raffinage et de la distillation d'huiles naturelles telles que par exemple le Coprah.

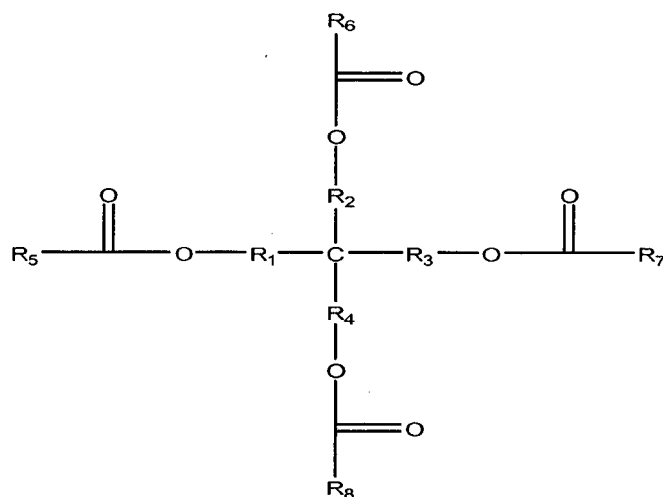
40

**[0010]** L'invention se rapporte donc à une huile comprenant au moins un tetraester répondant à la formule générale (I) :

45

50

55



(I)

où:

- les groupements R1, R2, R3, R4 sont des chaînes aliphatiques comportant de 1 à 10 atomes de carbone ;
- les groupements R5, R6, R7, R8 sont soit des chaînes paraffiniques courtes comportant de 6 à 11 atomes de carbones, soit des chaînes oléfiniques longues comportant de 13 à 21 atomes de carbone ;
- au moins un des groupements R5, R6, R7, R8 est une chaîne paraffinique courte comportant de 6 à 11 atomes de carbones et au moins un des groupements R5, R6, R7 ou R8 est une chaîne oléfinique longue comportant de 13 à 21 atomes de carbone, dans laquelle,

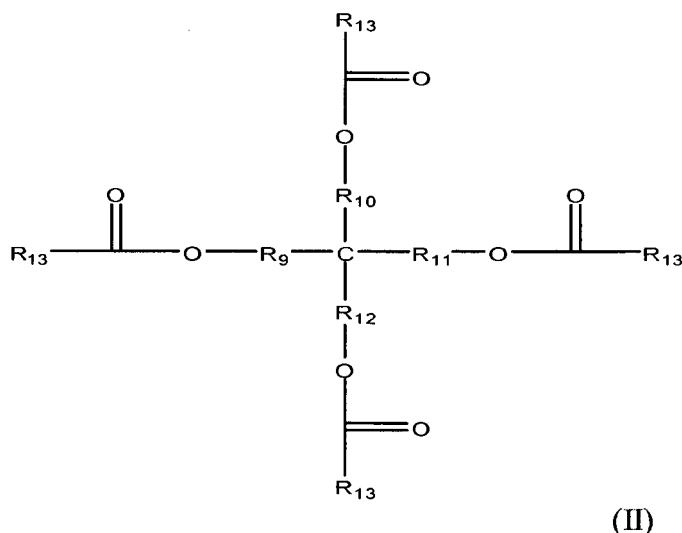
le rapport, entre le nombre de moles d'acides gras longs comprenant de 14 à 22 atomes de carbone et le nombre de moles d'acides gras courts comprenant de 7 à 12 atomes de carbone, est compris entre 0,3 et 2,5, le rapport étant déterminé sur la composition en esters méthyliques d'acide gras obtenue à partir de ladite huile par la mise en oeuvre des normes NF ISO 5509 et NF ISO 5508, et dans laquelle,

ladite huile comprend au moins 15 % en poids, préférentiellement au moins 18 % en poids de tetraester(s) de formule (I) où 2 des groupements R5, R6, R7, R8 sont des chaînes paraffiniques courtes comportant de 6 à 11 atomes de carbones, et 2 des groupements R5, R6, R7, R8 sont des chaînes oléfiniques longues comportant de 13 à 21 atomes de carbone.

**[0011]** De préférence, R1, R2, R3, R4 sont des chaînes aliphatiques comportant de 1 à 4 atomes de carbone.

**[0012]** De préférence, les esters méthyliques d'acides gras longs comprenant de 14 à 22 atomes de carbone sont majoritairement mono insaturés, dans la composition en esters méthyliques d'acides gras, obtenue à partir de ladite huile par la mise en oeuvre des normes NF ISO 5509 et NF ISO 5508, de ladite huile.

**[0013]** De préférence, l'huile comprend au moins 30% en poids, préférentiellement 35 % en poids de tetraesters de formule (I), où au moins deux des groupements R5, R6, R7, R8 sont des chaînes oléfiniques longues comportant de 13 à 21 atomes de carbone et/ou de tetraester répondant à la formule générale (II)



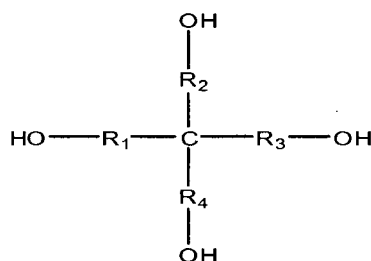
où R9, R10, R11, R12 sont des chaînes aliphatiques comportant de 1 à 10 atomes de carbone, préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone, et R13 est une chaîne oléfinique longue comportant de 13 à 21 atomes de carbone.

**[0014]** De préférence, l'huile comprend au plus 10 %, préférentiellement au plus 7% en poids de tetraesters de formule (II).

**[0015]** De préférence, l'huile comprend au plus 10 %, préférentiellement au plus 7% en poids de tetraesters de formule (II).

**[0016]** De préférence, l'huile comprend au plus 25 % en poids de tetraester de formule (I) où 3 des groupements R5, R6, R7, R8 sont des chaînes oléfiniques longues comportant de 13 à 21 atomes de carbone.

**[0017]** De préférence, l'huile comprend au moins 85% en poids d'ester(s) totaux ou partiel(s) obtenus par réaction d'un ou plusieurs polyols de formule (III)



où R1, R2, R3, R4 sont des chaînes aliphatiques comportant de 1 à 10 atomes de carbone, préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone, avec un ou plusieurs acides gras insaturés longs comprenant de 14 à 22 atomes de carbone et/ou un ou plusieurs acides gras saturés courts comprenant de 7 à 12 atomes de carbone.

**[0018]** De préférence, l'huile comprend au moins 30% en poids de tetraesters de formule (I) comportant de 40 à 70 atomes de carbone et au moins 15% en poids, préférentiellement au moins 20 % en poids de tetraesters de formule (I) comportant de 45 à 60 atomes de carbone.

**[0019]** De préférence, l'huile présente un indice d'hydroxyle, mesuré selon la norme NF T60-231, inférieur à 10 mg de KOH/g.

**[0020]** De préférence, l'huile présente un indice d'acide, mesuré selon la norme NF ISO 660, inférieur à 1 mg KOH/g.

**[0021]** De préférence, l'huile présente un indice d'iode, mesuré selon la norme NF ISO 3961, inférieur à 50, préférentiellement inférieur à 40, encore plus préférentiellement inférieur à 30g I<sub>2</sub>/100 g.

**[0022]** De préférence, le rapport, entre le nombre de moles d'acides gras longs comprenant de 14 à 22 atomes de carbone et le nombre de moles d'acides gras courts comprenant de 7 à 12 atomes de carbone, est compris entre 1,5

et 2,5, préférentiellement entre 1,6 et 2, le rapport étant déterminé sur la composition en esters méthyliques d'acide gras obtenue à partir de ladite huile par la mise en oeuvre des normes NF ISO 5509 et NF ISO 5508.

**[0023]** De préférence, le rapport, entre le nombre de moles d'acides gras longs comprenant de 14 à 22 atomes de carbone et le nombre de moles d'acides gras courts comprenant de 7 à 12 atomes de carbone, est compris entre 0,4 et 1,1, préférentiellement entre 0,42 et 1, le rapport étant déterminé sur la composition en esters méthyliques d'acide gras obtenue à partir de ladite huile par la mise en oeuvre des normes NF ISO 5509 et NF ISO 5508.

**[0024]** La présente invention a également pour objet des compositions lubrifiantes contenant lesdites huiles. Elle concerne en particulier des compositions lubrifiantes pour moteur quatre temps contenant les dites huiles et tout type d'huile de base et additifs adaptés à cette utilisation.

**[0025]** De préférence, la composition lubrifiante comprend de 10 à 99 %, ou de 10 à 70%, ou de 10 à 40%, ou encore de 10 à 50%, ou de 15 à 30%, encore plus préférentiellement 15 à 25 % d'une huile telle que définie ci dessus.

**[0026]** De préférence, la composition lubrifiante comprend en outre:

- de 0 à 70 %, ou encore de 5 à 70%, ou de 30 à 70% d'une ou plusieurs huiles de base choisies parmi les huiles minérales du groupe III et/ou les huiles synthétiques des groupes IV, V et VI
- de 0 à 30%, ou de 2 à 30 %, préférentiellement de 5 à 20 % d'un ou plusieurs polymères améliorant de VI, préférentiellement choisis parmi les polymères et copolymères de méthacrylates, d'oléfinés, de styrène ou de diènes,
- de 0,2 à 10 %, préférentiellement de 0,5 à 5%, d'un ou plusieurs additifs antioxydants, préférentiellement de type aminés et/ou phénoliques,
- de 0,01 à 5% d'un ou plusieurs additifs abaisseurs de point d'écoulement, préférentiellement choisis parmi les polymères et copolymères de méthacrylates.

**[0027]** De préférence, la composition lubrifiante comprend de 30 à 70 % d'une ou plusieurs huiles de base du groupe IV, de viscosité cinématique à 100°C comprise entre 4 et 8 cSt.

**[0028]** De préférence, la composition lubrifiante a une viscosité cinématique à 100 °C est comprise entre 5,6 et 9,3 Cst (grade 20).

**[0029]** De préférence, la composition lubrifiante a une viscosité cinématique à 100 °C est comprise entre 9,3 et 12,5 Cst (grade 30).

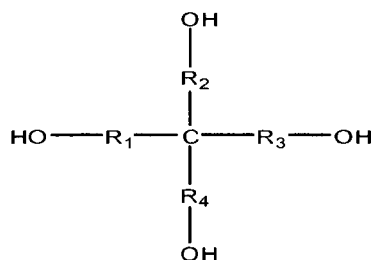
**[0030]** De préférence, la composition lubrifiante a un indice de viscosité est supérieur à 160, préférentiellement supérieur à 175.

**[0031]** La présente invention concerne également l'utilisation de ces huiles à base d'esters mixtes ou mélanges d'esters mixtes comme huile de base ou modificateur de friction dans des compositions lubrifiantes, notamment lubrifiant moteur, hydraulique, transmissions, et lubrifiants industriels. Elle concerne l'utilisation de telles huiles comme base lubrifiante unique pour moteur, hydraulique et transmission de véhicules de travaux publics ou véhicules agricoles ou encore comme lubrifiant pour moteur quatre temps, préférentiellement pour moteur de véhicules automobiles légers ou poids lourds, de préférence pour moteur essence ou Diesel.

**[0032]** Enfin, la présente invention concerne un procédé de production d'huiles à bases d'esters mixtes selon l'invention.

**[0033]** Le procédé de production d'une huile selon l'invention comprend :

- i) une première étape de transestérification, d'un polyol de formule (III) :



(III)

où les groupements R1 à R4 sont des chaînes aliphatiques comportant de 1 à 10 atomes de carbone, préférentiel-

lement de 1 à 4 atomes de carbone, par un ou plusieurs esters méthyliques d'acides gras courts saturés comportant de 7 à 12 atomes de carbone

en présence d'un catalyseur basique de transestérification homogène ou hétérogène, préférentiellement choisi parmi le méthylate de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de sodium, l'oxyde de manganèse ou l'oxyde de zinc,

préférentiellement sous débit d'azote, préférentiellement de l'ordre de 30 ml/minute à pression atmosphérique, préférentiellement dans un rapport molaire initial alcool/ ester méthyliques acides gras courts saturés compris entre 1/5 et 1/2,5 ;

Cette première étape comprend les étapes suivantes :

i.1 : introduction à une température de l'ordre de 20 à 25°C, dans le mélange réactionnel constitué par le polyol et le ou les esters méthyliques acides gras courts saturés, d'une quantité de catalyseur représentant préférentiellement entre 1 et 2 % en masse de la quantité d'esters méthyliques d'acides gras courts saturés,

i.2. montée en température du mélange réactionnel jusqu'à une température supérieure à 150°C, comprise préférentiellement entre 160 et 180°C,

i.3 de préférence soutirage continu du méthanol produit par le débit d'azote et condensation de celui-ci,

i.4 maintien à une température supérieure à 150°C de préférence comprise entre 160 et 180°C, du mélange réactionnel jusqu'à arrêt de la réaction, de préférence matérialisée par l'arrêt de la formation de condensats dans le débit d'azote.

Ladite première étape de transestérification (i) aboutissant à un produit de réaction constitué d'esters partiels de polyol,

(ii) Une deuxième étape de transestérification d'un ou plusieurs produits de réaction obtenus à la première étape (i), par un ou plusieurs esters méthyliques d'acides gras insaturés longs comprenant de 14 à 22 atomes de carbone, et comportant de préférence une seule insaturation.

Cette deuxième étape s'effectue en présence d'un catalyseur basique de transestérification homogène ou hétérogène, préférentiellement choisi parmi le méthylate de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de sodium, l'oxyde de manganèse ou l'oxyde de zinc, préférentiellement identique à celui de la première étape (i),

de préférence en présence d'un antimousse, par exemple le diméthyl polysiloxane (DMS), à une teneur d'environ 10 ppm dans le milieu réactionnel,

de préférence sous un vide moyen de l'ordre de 30 millibars.

Cette deuxième étape comprend les étapes suivantes :

ii.1 : mesure, selon la norme NF T 60-231 de l'indice d'hydroxyle du milieu de départ constitué par une quantité déterminée d'un ou plusieurs produits d'une première étape (i), et calcul du nombre de moles d'hydroxyle non estérifiées de polyol, n OH, présentes dans ledit milieu,

ii.2 : introduction, dans ledit milieu, à une température de l'ordre de 20 à 25°C, de N moles du ou des esters méthyliques d'acides gras insaturés longs, dans un rapport molaire N/nOH compris entre 0,8 et 1,2, préférentiellement égal à 1,

ii.3 : introduction, dans ledit milieu, à une température de l'ordre de 20 à 25°C, d'une quantité de catalyseur représentant entre 0,5 et 1,5 % en masse, préférentiellement de l'ordre de 0,75% en masse, de la quantité d'esters méthyliques d'acides gras insaturés longs introduits en étape ii.2,

ii.4 : éventuellement introduction, dans ledit milieu à une température de l'ordre de 20 à 25°C, d'une quantité d'agent antimousse représentant environ 10 ppm du mélange réactionnel total,

ii.5. montée en température du mélange réactionnel ainsi constitué jusqu'à une température supérieure à 150°C, comprise préférentiellement entre 160 et 170°C.

ii.6. maintien à cette température du mélange réactionnel pendant une durée de plus de 3 heures.

**[0034]** De préférence, le procédé comprend en outre une troisième étape de neutralisation par l'anhydride acétique des groupements hydroxyles n'ayant pas réagi.

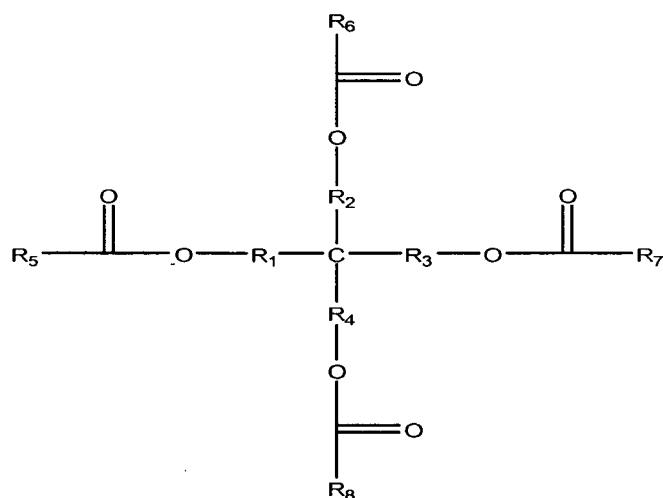
**[0035]** De préférence, le mélange d'esters méthyliques d'acides gras longs insaturés comprenant de 14 à 22 atomes de carbone utilisés dans l'étape (i) pour transestérifier le polyol comporte au moins 85%, préférentiellement au moins 90 % en poids, encore plus préférentiellement au moins 95% en poids d'esters méthyliques à chaîne grasse mono insaturée, ledit pourcentage étant déterminé par NF ISO5508.

**[0036]** De préférence, les esters méthyliques mono insaturés comprennent de 16 à 22 atomes de carbone, préférentiellement 18 atomes de carbone.

**[0037]** De préférence, les polyols sont choisis parmi le pentaerythritol et le neopentylglycol.

## DESCRIPTION DETAILLEE.

**[0038]** La présente invention a pour objet **des huiles** comprenant au moins un tetraester répondant à la formule générale (I) :



(I)

où:

- les groupements R1, R2, R3, R4 sont des chaînes aliphatiques comportant de 1 à 10 atomes de carbone
- les groupements R5, R6, R7, R8 sont soit des chaînes paraffiniques courtes comportant de 6 à 11 atomes de carbones, soit des chaînes oléfiniques longues comportant de 13 à 21 atomes de carbone
- au moins un des groupements R5, R6, R7, R8 est une chaîne paraffinique courte comportant de 6 à 11 atomes de carbones et au moins un des groupements R5, R6, R7 ou R8 est une chaîne oléfinique longue comportant de 13 à 21 atomes de carbone,

dans lesquelles,

le rapport, entre le nombre de moles d'acides gras longs comprenant de 14 à 22 atomes de carbone et le nombre de moles d'acides gras courts comprenant de 7 à 12 atomes de carbone, est compris entre 0,3 et 2,5, préférentiellement compris entre 0,4 et 2, le rapport étant déterminé sur la composition en esters méthyliques d'acide gras obtenue à partir de ladite huile par la mise en oeuvre des normes NF ISO 5509 et NF ISO 5508..

et dans lesquelles

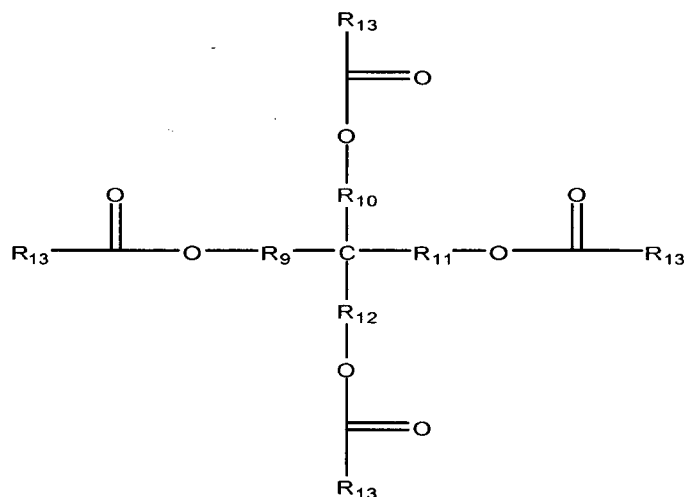
lesdites huiles comprennent au moins 15 % en poids, préférentiellement au moins 18 %, encore plus préférentiellement au moins 20 % en poids de tetraester(s) de formule (I) où 2 des groupements R5, R6, R7, R8 sont des chaînes paraffiniques courtes comportant de 6 à 11 atomes de carbones, et 2 des groupements R5, R6, R7, R8 sont des chaînes oléfiniques longues comportant de 13 à 21 atomes de carbone.

**[0039]** Les groupements R1, R2, R3, R4 sont préférentiellement des chaînes aliphatiques comportant de 1 à 4 atomes de carbone

**[0040]** Préférentiellement, les esters méthyliques d'acides gras longs comprenant de 14 à 22 atomes de carbone sont majoritairement mono insaturés, dans la composition en esters méthyliques d'acides gras, déterminée selon la norme NF ISO 5509 et NF ISO 5508, de ladite huile.

**[0041]** Les acides gras long insaturés ont, contrairement à leurs homologues saturés solides à température ambiante, des propriétés physicochimiques qui permettent aux huiles qui les contiennent d'être utilisées dans des compositions lubrifiantes. Toutefois, le fait de limiter la teneur en acide gras longs di, tri insaturés ou plus, confère auxdites huiles une meilleure résistance à l'oxydation.

**[0042]** De préférence, les huiles selon l'invention contiennent au moins 30% en poids, préférentiellement 35 %, encore plus préférentiellement au moins 40% en poids de tetraesters de formule (I), où au moins deux des groupements R5, R6, R7, R8 sont des chaînes oléfiniques longues comportant de 13 à 21 atomes de carbone et/ou de tetraester répondant à la formule générale (II)



(II)

où R9, R10, R11, R12 sont des chaînes aliphatiques comportant de 1 à 10 atomes de carbone, préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone, et R13 est une chaîne oléfinique longue comportant de 13 à 21 atomes de carbone.

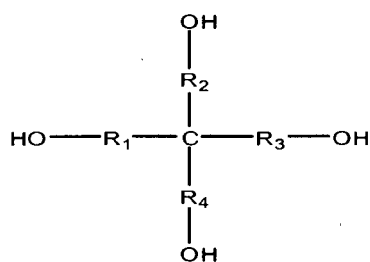
**[0043]** En effet, une teneur minimum en tetraesters de ce type confère une viscosité suffisamment élevée pour pouvoir utiliser les huiles les contenant comme composition lubrifiante, notamment pour les applications plus particulièrement visées par la présente invention, à savoir les lubrifiants industriels et les lubrifiants automobiles, en particulier moteur, hydraulique et transmissions.

**[0044]** Selon un mode de réalisation, les huiles selon l'invention contiennent au plus 10%, préférentiellement au plus 9%, préférentiellement au plus 7%, préférentiellement au plus 6%, encore plus préférentiellement au plus 5% en poids de tetraesters de formule (II).

**[0045]** En effet, ce type d'ester, s'il permet de garantir une viscosité suffisante, comporte toutefois au moins 4 insaturations. Une teneur trop élevée en ce type d'esters peut conduire à une faible résistance à l'oxydation, ce qui peut pénaliser leur utilisation dans des compositions lubrifiantes, notamment dans les lubrifiants moteur.

**[0046]** Pour les mêmes raisons, les huiles selon l'invention contiennent préférentiellement au plus 25 %, ou encore au plus 20% ou au plus 15% en poids de tetraesters de formule (I) où 3 des groupements R5, R6, R7, R8 sont des chaînes oléfiniques longues comportant de 13 à 21 atomes de carbone.

**[0047]** Les huiles selon l'invention contiennent préférentiellement au moins 85%, ou encore au moins 90% en poids d'ester(s) totaux ou partiel(s) obtenu par réaction d'un ou plusieurs polyols de formule (III).



(III)

où R1, R2, R3, R4, sont des chaînes aliphatiques comportant de 1 à 10 atomes de carbone, préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone, avec un ou plusieurs acides gras insaturés longs comprenant de 14 à 22 atomes de carbone et/ou d'acides gras saturés courts comprenant de 7 à 12 atomes de carbone.

**[0048]** La présence, en trop grande quantité, de polyols non estérifiés, et plus généralement de fonctions hydroxyle non estérifiées, dans les huiles selon l'invention, peut en effet avoir un impact négatif sur leur utilisation dans des compositions lubrifiantes. On pourrait en particulier observer une forte augmentation de la viscosité induit par la formation



de liaisons hydrogène entre les fonctions hydroxyle non estérifiées, ce qui les rendrait impropre à une utilisation dans des compositions lubrifiantes.

**[0049]** Les pourcentages massiques des différents esters et tetraesters de polyols présents dans les huiles selon l'invention sont déterminés à partir de leur analyse CPG (chromatographie en phase gazeuse).

**[0050]** De préférence, les huiles selon l'invention comprennent au moins 30% en poids de tetraesters de formule (I) comportant de 40 à 70 atomes de carbone et au moins 15% en poids, préférentiellement au moins 20 % en poids de tetraesters de formule (I) comportant de 45 à 60 atomes de carbone.

**[0051]** Le pourcentage massique de tetraesters ayant un nombre donné d'atomes de carbone est déterminé par l'analyse CPG (chromatographie en phase gazeuse) des huiles selon l'invention, selon la méthode décrite dans les exemples ci après.

**[0052]** Selon un mode préféré, les huiles selon l'invention ont un indice d'hydroxyle, mesuré selon la norme NF T60-231, inférieur à 10 mg de KOH/g. L'indice d'hydroxyle permet de quantifier les fonctions hydroxyle non estérifiées dans les huiles.

**[0053]** Une teneur limitée en de telles fonctions hydroxyles libres, corrélée à un bas indice d'hydroxyle, permet d'avoir des huiles ayant des propriétés viscosimétriques adéquates pour une utilisation dans des compositions lubrifiantes. On minimise en particulier la formation de liaison hydrogène entre les molécules, évoquées plus haut, et qui conduit à de très fortes augmentations de viscosité.

**[0054]** Préférentiellement, les huiles selon l'invention ont un indice d'acide, mesuré selon la norme NF ISO 660, inférieur à 1 mg KOH/g. L'indice d'acide en mg de KOH/gramme de produit, permet de quantifier les acides gras non réagi (plus l'indice est élevé, plus on a d'acides gras non réagi).

**[0055]** Un bas indice d'acide révèle donc également une teneur limitée en hydroxyle non réagi et permet donc d'obtenir des huiles ayant des propriétés viscosimétriques plus adaptées à une utilisation dans des compositions lubrifiantes

**[0056]** Préférentiellement, les huiles selon l'invention ont un indice d'iode, mesuré selon la norme NF ISO 3961, inférieur à 50, préférentiellement inférieur à 40, encore plus préférentiellement inférieur à 30, ou inférieur à 15, ou encore inférieur à 10, grammes de I<sub>2</sub> pour 100 grammes d'huile.

**[0057]** L'indice d'iode est lié à la présence d'insaturations et donc à la sensibilité à l'oxydation. Plus l'indice est bas, et moins on a d'insaturations, donc meilleure est la résistance à l'oxydation. Les huiles ayant un bas indice d'iode seront donc utilisables dans des applications où le paramètre de résistance à l'oxydation est important, par exemple dans les compositions lubrifiantes pour moteur.

**[0058]** Selon une variante, les huiles selon l'invention ont un rapport, entre le nombre de moles d'acides gras longs comprenant de 14 à 22 atomes de carbone et le nombre de moles d'acides gras courts comprenant de 7 à 12 atomes de carbone, compris entre 1,50 et 2,50, préférentiellement entre 1,60 et 2,00, encore plus préférentiellement entre 1,61 et 1,90. Ce rapport est déterminé sur la composition en esters méthyliques d'acide gras obtenue à partir de ladite huile par la mise en oeuvre des normes NF ISO 5509 et NF ISO 5508.

**[0059]** Les huiles selon cette variante peuvent être utilisées par exemple comme bases lubrifiantes dans les applications lubrifiants industriels.

**[0060]** Ces huiles présentent la viscosité requise pour une application dans le domaine des lubrifiants industriels, ainsi que de bonnes propriétés à froid. Toutefois, leur résistance à l'oxydation est limitée. Leur viscosité à 100°C selon ASTM D 445, est préférentiellement comprise entre 4 et 10 mm<sup>2</sup>/s, préférentiellement entre 6 et 9 mm<sup>2</sup>/s, encore plus préférentiellement entre 8 et 9 mm<sup>2</sup>/s.

**[0061]** Leur viscosité dynamique à -25 °C, mesurée selon la norme ASTM D5293 est typiquement inférieure à 4300, préférentiellement inférieure à 3500 mPa.s.

**[0062]** Selon une autre variante, les huiles selon l'invention ont un rapport, obtenu à partir de leur composition en esters méthyliques d'acide gras selon la norme NF ISO 5509 et NF ISO 5508, entre le nombre de moles d'acides gras longs comprenant de 14 à 22 atomes de carbone et le nombre de moles d'acides gras courts comprenant de 7 à 12 atomes de carbone, qui est compris entre 0,4 et 1,49, préférentiellement entre 0,4 et 1,20, encore plus préférentiellement entre 0,42 et 1,10, ou encore entre 0,42 et 1,00.

**[0063]** Ainsi les huiles présentant ces valeurs de rapport molaire acide gras longs/acide gras courts ont les propriétés thermooxydatives requises pour une application comme base lubrifiante dans les compositions lubrifiantes pour moteur. Des exemples ci après détaillent ces propriétés en essai d'oxydation haute température ICOT et essai MCT, qui quantifie la tendance à la formation de dépôts sur surface chaude.

**[0064]** La viscosité desdites huiles est également adaptée à cette utilisation, notamment pour formuler des huiles de grade 20 ou 30 selon la classification SAE (Society of Automotive Engineers).

**[0065]** Elles ont préférentiellement une viscosité cinématique à 100 °C, mesurée selon la norme ASTM D445, comprise entre 4 et 8 mm<sup>2</sup>/s, préférentiellement entre 4 et 6,5 mm<sup>2</sup>/s.

**[0066]** Leur indice de viscosité, selon la norme ASTM D2270 est préférentiellement supérieur ou égal à 150, préférentiellement supérieur ou égal à 155.

**[0067]** Leurs propriétés à froid peuvent, dans une formulation adaptée (notamment avec des additifs abaisseurs de

point d'écoulement et polymère améliorant de VI adaptés), permettre la formulation d'huiles moteur multigrades 5W voire 0W, notamment des huiles 5W30 et 0W30 selon la classification SAE.

[0068] La présente invention a également pour objet des **compositions lubrifiantes** comprenant une huile selon l'invention telle que décrite plus haut.

[0069] Plus particulièrement, elle a pour objet des compositions lubrifiantes comprenant des huiles selon l'invention qui ont un rapport entre le nombre de moles d'acides gras longs comprenant de 14 à 22 atomes de carbone et le nombre de moles d'acides gras courts comprenant de 7 à 12 atomes de carbone, est compris entre 0,4 et 1,49, préférentiellement entre 0,4 et 1,20, encore plus préférentiellement entre 0,42 et 1,10, ou encore entre 0,42 et 1,00. Ce rapport est déterminé sur la composition en esters méthyliques d'acide gras obtenue à partir de ladite huile par la mise en oeuvre des normes NF ISO 5509 et NF ISO 5508.

[0070] Lesdites compositions lubrifiantes comprennent préférentiellement de 10 à 99 %, ou de 10 à 70%, ou encore de 10 à 40%, de 10 à 50%, ou 15 à 30%, encore plus préférentiellement 15 à 25 % de telles huiles.

[0071] Elles peuvent comprendre en outre :

- de 0 à 70 %, ou encore de 5 à 70%, ou de 30 à 70% d'une ou plusieurs huiles de base choisies parmi les huiles minérales du groupe III et/ou les huiles synthétiques des groupes IV, V et VI
- de 0 à 30%, ou de 2 à 30 %, préférentiellement de 5 à 20 % d'un ou plusieurs polymères améliorant de VI, préférentiellement choisis parmi les polymères et copolymères de méthacrylates, d'oléfines, de styrène ou de diènes,
- de 0,2 à 10 %, préférentiellement de 0,5 à 5%, d'un ou plusieurs additifs antioxydants, préférentiellement de type aminés et/ou phénoliques,
- de 0,01 à 5% d'un ou plusieurs additifs abaisseurs de point d'écoulement, préférentiellement choisis parmi les polymères et copolymères de méthacrylates,

[0072] Selon un mode particulièrement préféré, lesdites compositions comprennent de 30 à 70 % d'une ou plusieurs huiles de base du groupe IV, de viscosité cinématique à 100°C comprise entre 4 et 8 mm<sup>2</sup>/s.

[0073] Selon un mode de réalisation, ces compositions ont une viscosité cinématique à 100 °C est comprise entre 5,6 et 9,3 mm<sup>2</sup>/s, ce qui correspond à des huiles de grade 20 selon la classification SAE.

[0074] Selon un autre mode de réalisation, ces composition lubrifiantes ont une viscosité cinématique à 100 °C est comprise entre 9,3 et 12,5 mm<sup>2</sup>/s, ce qui correspond à des huiles de grade 30 selon la classification SAE.

[0075] Leur indice de viscosité est préférentiellement supérieur à 160, encore plus préférentiellement supérieur à 175.

[0076] La présente invention a également pour objet **l'utilisation des huiles** décrites plus haut comme additif **modificateur de friction** et comme **base lubrifiante** dans des compositions lubrifiantes.

[0077] Elle a en particulier pour objet l'utilisation d'huiles selon l'invention, ayant un rapport, entre le nombre de moles d'acides gras longs comprenant de 14 à 22 atomes de carbone et le nombre de moles d'acides gras courts comprenant de 7 à 12 atomes de carbone, compris entre 1,50 et 2,50, préférentiellement entre 1,60 et 2,00, encore plus préférentiellement entre 1,61 et 1,90, comme base lubrifiante, pour lubrifiant hydraulique, transmissions, et pour lubrifiants industriels. Ce rapport est déterminé sur la composition en esters méthyliques d'acide gras obtenue à partir de ladite huile par la mise en oeuvre des normes NF ISO 5509 et NF ISO 5508.

[0078] Elle a également en particulier pour objet l'utilisation d'huiles selon l'invention, ayant un rapport, entre le nombre de moles d'acides gras longs comprenant de 14 à 22 atomes de carbone et le nombre de moles d'acides gras courts comprenant de 7 à 12 atomes de carbone, est compris entre 0,4 et 1,49, préférentiellement entre 0,4 et 1,20, encore plus préférentiellement entre 0,42 et 1,10, ou encore entre 0,42 et 1,00, comme base lubrifiante pour lubrifiant moteur, hydraulique, transmissions, et pour lubrifiants industriels. Ce rapport est déterminé sur la composition en esters méthyliques d'acide gras obtenue à partir de ladite huile par la mise en oeuvre des normes NF ISO 5509 et NF ISO 5508.

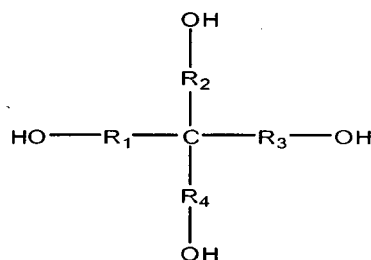
[0079] Préférentiellement, elle a pour objet l'utilisation de ces dernières huiles comme base lubrifiante pour la formulation d'un lubrifiant unique utilisable à la fois en moteur, hydraulique et transmission de véhicules de travaux publics ou véhicules agricoles

[0080] La présente invention concerne également **l'utilisation de composition lubrifiantes** telles que décrites plus haut comme **lubrifiante pour moteur quatre temps**, préférentiellement pour moteur de véhicules automobiles légers ou poids lourds.

#### PROCEDE DE PREPARATION DES HUILES.

[0081] Enfin, la présente invention a également pour objet un **procédé de production d'huiles** telle que décrites plus haut, comprenant :

- i) une première étape de transestérification, d'un polyol de formule (III) :



## (III)

où les groupements R1 à R4 sont des chaînes aliphatiques comportant de 1 à 10 atomes de carbone, préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone, par un ou plusieurs esters méthyliques d'acides gras courts saturés comportant de 7 à 12 atomes de carbone

en présence d'un catalyseur basique de transestérification homogène ou hétérogène, préférentiellement choisi parmi le méthylate de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de sodium, l'oxyde de manganèse ou l'oxyde de zinc,

sous débit d'azote, préférentiellement de l'ordre de 30 ml/min, à pression atmosphérique,

dans un rapport molaire initial polyol/ esters méthyliques d'acides gras courts saturés compris entre 1/5 et 1/2,5,

Comprenant les étapes de :

i.1 : introduction à une température de l'ordre de 20 à 25°C, dans le mélange réactionnel constitué par le polyol et le ou les esters méthyliques d'acides gras courts saturés, d'une quantité de catalyseur représentant entre 1 et 2 %, typiquement 1,4% en masse, de la quantité d'esters méthyliques d'acides gras courts saturés,

i.2. montée en température du mélange réactionnel jusqu'à une température supérieure à 150°C, de préférence comprise entre 160 et 180°C, préférentiellement de l'ordre de 170 °C i.3 de préférence, soutirage continu du méthanol produit par le débit d'azote et condensation de celui-ci,

i.4 de préférence maintien du mélange réactionnel à une température comprise entre 160 et 180°C, préférentiellement de l'ordre de 170 °C, jusqu'à arrêt de la réaction, matérialisée par l'arrêt de la formation de condensats dans le débit d'azote.

Ladite première étape de transestérification (i) aboutissant à un produit de réaction constitué d'esters partiels de polyol,

(ii) une deuxième étape de transestérification d'un ou plusieurs produits de réaction obtenus dans une première étape (i), par un ou plusieurs esters méthyliques d'acides gras insaturés longs comprenant de 14 à 22 atomes de carbone, et comportant de préférence une seule insaturation,

en présence d'un catalyseur basique de transestérification homogène ou hétérogène, préférentiellement choisi parmi le méthylate de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de sodium, l'oxyde de manganèse ou l'oxyde de zinc, préférentiellement identique à celui de la première étape (i),

de préférence en présence d'un antimousse, par exemple le diméthyl polysiloxane (DMS), à une teneur d'environ 10 ppm dans le milieu réactionnel,

de préférence sous un vide moyen de l'ordre de 30 millibars,

comprenant les étapes de :

ii.1 : mesure, selon la norme NF T 60-231 de l'indice d'hydroxyle du milieu de départ constitué par une quantité déterminée d'un ou plusieurs produits d'une première étape (i), et calcul du nombre de moles d'hydroxyle non estérifiées de polyol, n OH, présentes dans ledit milieu,

ii.2 : introduction, dans ledit milieu, à une température de l'ordre de 20 à 25°C, de N moles du ou des esters méthyliques d'acides gras insaturés longs, dans un rapport molaire N/nOH compris entre 0,8 et 1,2, préférentiellement entre 0,9 et 1,1, préférentiellement égal à 1,

ii.3 : introduction, dans ledit milieu, à une température de l'ordre de 20 à 25°C, d'une quantité de catalyseur représentant entre 0,5 et 1,5 % en masse, préférentiellement de l'ordre de 0,75% en masse, de la quantité d'esters méthyliques d'acides gras insaturés longs introduits en étape ii.2,

ii.4 : de préférence introduction, dans ledit milieu à une température de l'ordre de 20 à 25°C, d'une quantité

- d'agent antimousse représentant environ 10 ppm du mélange réactionnel total,  
 ii.5. de préférence montée en température du mélange réactionnel ainsi constitué jusqu'à une température comprise entre 160 et 170°C, préférentiellement de l'ordre de 165 °C, puis  
 ii.6 maintien à cette température du mélange réactionnel pendant une durée comprise entre 3 et 7 heures.

[0082] Selon un mode de réalisation, le procédé selon l'invention comporte en outre une troisième étape de neutralisation par de l'anhydride acétique des groupements hydroxyle n'ayant pas réagi.

[0083] Préférentiellement, dans le procédé selon l'invention, le mélange d'esters méthyliques d'acides gras longs insaturés comprenant de 14 à 22 atomes de carbone utilisés dans l'étape (i) pour transestérifier le polyol comporte au moins 85%, préférentiellement au moins 90 % en poids, encore plus préférentiellement au moins 95 % en poids d'esters méthyliques mono insaturés, ledit pourcentage étant déterminé par NF ISO5508.

[0084] Préférentiellement, le mélange d'esters méthyliques d'acides gras longs insaturés utilisé dans l'étape i pour transestérifier le polyol comporte au moins 80%, préférentiellement au moins 85%, préférentiellement au moins 90 % en poids, encore plus préférentiellement au moins 95 % en poids d'esters méthyliques mono insaturés comprenant de 16 à 22 atomes de carbone, préférentiellement 18 atomes de carbone, ledit pourcentage étant déterminé par NF ISO5508.

[0085] Préférentiellement, les polyols sont choisis parmi le pentaerythritol et le neopentylglycol

[0086] La présente invention a également pour objet des **produits susceptibles d'être obtenus** par les procédés décrits ci-dessus.

## CARACTERISATION DES HUILES.

[0087] Les **huiles** selon l'invention sont caractérisées principalement à partir de deux types d'analyses.

**1. Leur composition en esters méthyliques d'acide gras**, et plus particulièrement par le rapport entre le nombre de moles d'esters méthyliques d'acide gras à chaîne longue et le nombre de moles d'esters méthyliques d'acide gras à chaîne courte qui s'en déduit (qui est équivalent au rapport entre le nombre de moles d'acides gras longs comprenant de 14 à 22 atomes de carbone et le nombre de moles d'acides gras courts comprenant de 7 à 12 atomes de carbone).

[0088] Ce rapport est déterminé sur la composition en esters méthyliques d'acide gras obtenue à partir de ladite huile par la mise en oeuvre des normes NF ISO 5509 et NF ISO 5508 comme suit :

La composition en esters méthyliques d'acides gras d'une huile se fait en deux étapes :

- on prépare des esters méthyliques d'acides gras à partir de ladite huile selon la norme EN ISO 5509,
- on analyse ensuite le mélange d'esters méthyliques obtenu par chromatographie en phase gazeuse selon la norme EN ISO 5508.

[0089] On obtient alors le pourcentage massique des différents esters méthyliques d'acides gras dans l'huile. Connaissant la masse molaire de ces différents esters méthyliques, on peut donc calculer les rapports molaires entre ces différents esters présents dans l'huile analysée.

[0090] Les huiles selon l'invention contiennent des esters de polyols, estérifiés par deux types d'acides gras :

Les acides gras dits « longs », définis comme les acides gras comprenant de 14 à 22 atomes de carbone. Ces acides gras longs sont en principe insaturés, mais les mélanges utilisés en pratique pour synthétiser les huiles peuvent contenir des quantités minoritaires de saturés (cf exemple 1 ci après). Pour le calcul du rapport molaire caractéristique des huiles selon l'invention, on tiendra compte des esters méthyliques de tous les acides gras comprenant de 14 à 22 atomes de carbone.

[0091] Les acides gras dits « courts », définis comme les acides gras comprenant de 7 à 12 atomes de carbone. Ces acides gras courts sont en principe exclusivement saturés. Pour le calcul du rapport molaire caractéristique des huiles selon l'invention, on tiendra toutefois compte des esters méthyliques de tous les acides gras comprenant de 7 à 12 atomes de carbone.

[0092] C'est également à partir de la composition obtenue par NF ISO5509/5508 qu'on peut déterminer si les esters méthyliques d'acides gras longs comprenant de 14 à 22 atomes de carbone sont majoritairement mono insaturés les huiles selon l'invention. C'est le cas lorsqu'un ou plusieurs esters méthyliques monoinsaturés est/sont l'espèce(s) la/les plus abondante(s), en mole d'ester(s) méthylique(s) monoinsaturé(s) / mole d'espèces chromatographiables, d'après ladite composition selon NF ISO5509/5508.

**2. Leur composition massique en esters de polyol obtenue par analyse CPG** (chromatographie en phase gazeuse), et par le nombre de carbone moyen des esters de polyol qu'elles contiennent, qui s'obtient également à partir de l'analyse CPG.

**[0093]** La méthode employée, qui est détaillée dans l'exemple 1 ci après, reprend les caractéristiques de la méthode IUPAC 2.323 utilisée pour la détermination des Triglycérides.

**[0094]** La séparation des différentes espèces se fait par nombre de carbone croissant. Selon la méthode IUPAC, on calibre la colonne en passant un mélange de triglycérides de référence, de composition connue. Les esters de Polyol des huiles selon l'invention sortent au même temps de rétention que les triglycérides de même nombre de carbone.

**[0095]** Cette méthode permet de distinguer les tétraesters de polyol comportant :

- Quatre chaînes acides « longues » (ci après désignés par esters 4C18)
- Trois chaînes acides longues et une chaîne acide courte (ci après désignés par esters 3C181C8)
- Deux chaînes acides longues et deux chaînes courtes (ci après désignés par esters 2C 182C8).

**[0096]** Les termes acides longs et acides courts ayant la signification précisée plus haut.

**[0097]** Les esters dit « partiels » c'est-à-dire les esters comprenant une ou plusieurs fonctions OH non estérifiée, les tétraesters comportant trois chaînes courtes et une chaîne longue (3C81C18), les tétraesters comportant quatre chaînes courtes (4C8), ne peuvent être séparés par cette méthode, en raison de leur nombre de carbone trop voisins.

**[0098]** Les résultats sont donnés en pourcentage massique par rapport au total des espèces chromatographiables. Celles-ci comprennent :

- Les produits de réaction non réagis (polyol, esters méthyliques d'acides gras courts en C7 à C12, esters méthyliques d'acides gras longs en C 14 à C22),
- Les esters « partiels » (pour tous les produits selon l'invention, les esters partiels incluent les tétraesters à 3 chaînes courtes et une chaîne longue, ainsi que les tétraesters à quatre chaînes courtes et les esters sur lequel reste une ou plusieurs fonction OH libre),
- Les tétraesters (autres que ceux inclus dans les esters partiels).

**[0099]** Cette méthode identifie les différentes espèces présentes en fonction de leur nombre de carbone. On se servira donc de cette méthode pour calculer le pourcentage massique en esters de polyol comportant de 40 à 70 atomes de carbone, ou encore de 45 à 60 atomes de carbone, dans les huiles selon l'invention.

**[0100]** Pour cela, on calculera le pourcentage massique des espèces ayant des temps de rétention compris entre ceux des triglycérides de référence de 40 et de 70 atomes de carbone, ou de 45 et 60 atomes de carbone, par rapport au total des espèces chromatographiables.

#### COMPOSITIONS LUBRIFIANTES.

**[0101]** La présente invention a également pour objet des **compositions lubrifiantes** comprenant des huiles à base d'esters de polyols selon la présente invention, quelles que soient leur application, qu'elles soient par exemple destinées à des applications moteur, hydraulique, transmission, ou des applications industrielles.

**[0102]** Plus particulièrement, la présente invention concerne les compositions lubrifiantes pour moteur quatre temps, incluant les huiles selon la présente invention, et tout type d'additifs ou huiles de base appropriés à leur utilisation.

**[0103]** En particulier, la présente invention concerne des compositions lubrifiantes pour moteur quatre temps comprenant préférentiellement de 10 à 99 %, ou de 10 à 70%, ou encore de 10 à 40%, de 10 à 50%, ou 15 à 30%, encore plus préférentiellement 15 à 25 % de telles huiles.

**[0104]** Elles peuvent comprendre en outre :

- de 0 à 70 %, ou encore de 5 à 70%, ou de 30 à 70% d'une ou plusieurs huiles de base choisies parmi les huiles minérales du groupe III et/ou les huiles synthétiques des groupes IV, V et VI
- de 0 à 30%, ou de 2 à 30 %, préférentiellement de 5 à 20 % d'un ou plusieurs polymères améliorant de VI, préférentiellement choisis parmi les polymères et copolymères de méthacrylates, d'oléfinés, de styrène ou de diènes,
- de 0,2 à 10 %, préférentiellement de 0,5 à 5%, d'un ou plusieurs additifs antioxydants, préférentiellement de type aminés et/ou phénoliques,
- de 0,01 à 5% d'un ou plusieurs additifs abaisseurs de point d'écoulement, préférentiellement choisis parmi les polymères et copolymères de méthacrylates,

**[0105]** Selon un mode particulièrement préféré, lesdites compositions comprennent de 30 à 70 % d'une ou plusieurs

huiles de base du groupe IV, de viscosité cinématique à 100°C comprise entre 4 et 8 mm<sup>2</sup>/s.

**[0106]** Selon un mode encore plus préféré, les compositions lubrifiantes pour moteur quatre temps selon la présente invention comprennent également :

- de 0 à 45 % d'une ou plusieurs huiles de base du groupe IV, de viscosité 6 mm<sup>2</sup>/s à 100°C
- de 0 à 45 % d'une ou plusieurs huiles de base du groupe IV, de viscosité cinématique 4 mm<sup>2</sup>/s à 100°C.
- de 5 à 10 % d'un ou plusieurs polymères améliorant de VI
- de 0,2 à 5 % d'un ou plusieurs additifs antioxydants
- de 0,01 à 5 % d'un ou plusieurs additifs abaisseurs de point d'écoulement

**[0107]** Des exemples, non limitatifs, d'additifs pouvant entrer dans les compositions lubrifiantes selon l'invention sont donnés ci-dessous.

#### ADDITIFS ANTIOXYDANTS :

**[0108]** Ces additifs retardent la dégradation des huiles en service, qui peut se traduire par la formation de dépôts, la présence de sludge, ou une augmentation de la viscosité de l'huile. Ils agissent comme inhibiteurs radicalaires ou destructeurs d'hydroperoxydes. Parmi les antioxydants couramment employés on trouve les antioxydants de type phénolique, aminés. Certains de ces additifs, par exemple les phospho soufrés, peuvent être générateurs de cendres.

**[0109]** Les antioxydants phénoliques peuvent être sans cendre, ou bien être sous forme de sels métalliques neutres ou basiques. Typiquement, ce sont des composés contenant un groupement hydroxyl stériquement encombré, par exemple lorsque 2 groupements phénols sont en position o ou p l'un de l'autre, ou que le phénol est substitué par un groupe alkyl comportant au moins 6 atomes de carbone.

**[0110]** Les composés aminés sont une autre classe d'antioxydants pouvant être utilisés, éventuellement en combinaison avec les phénoliques. Des exemples typiques sont les amines aromatiques, de formule R<sub>8</sub>R<sub>9</sub>R<sub>10</sub>N, où R<sub>8</sub> est un groupement aliphatique, ou un groupement aromatique éventuellement substitué, R<sub>9</sub> est un groupement aromatique éventuellement substitué, R<sub>10</sub> est l'hydrogène, ou un groupement alkyl ou aryl, ou un groupement de formule R<sub>11</sub>S(O)xR<sub>12</sub>, où R<sub>11</sub> est un groupe alkylène, alkenylène, ou aralkylène, et x est égal à 0, 1 ou 2.

**[0111]** Des alkyl phenols sulfurisés ou leurs sels de métaux alcalins et alcalino terreux sont également utilisés comme antioxydants.

**[0112]** Les dérivés organiques du bore tels que les esters ou succinimides peuvent également être utilisés comme antioxydants.

**[0113]** Une autre classe d'antioxydants sont des composés cuivrés solubles dans l'huile, par exemples les thio ou dithiophosphates de cuivre, les sels de cuivre et d'acides carboxyliques, les dithiocarbamates, sulphonates, phenates, acetylacetonates de cuivre. Les sels de Cuivre I et II, d'acide ou d'anhydride succiniques sont utilisés.

#### LES ADDITIFS ABAISSEURS DE POINT D'ECOLEMENT

**[0114]** Ils améliorent le comportement à froid des huiles, en ralentissant la formation de cristaux de paraffine.

**[0115]** Ce sont par exemple des polyméthacrylates d'alkyle, des polyacrylates, des polymères d'esters de l'acide fumarique ou maléique et d'alcools lourds, des copolymères de différents esters de l'acide acrylique, méthacrylique, fumarique ou maléique, ou encore de copolymères d'esters de l'acide fumarique et d'esters vinyliques d'acides gras, des copolymères de fumarates, esters vinyliques d'acides carboxyliques, et d'alkylvinyl ethers, ou leur mélange.

**[0116]** Dans cette catégorie d'additifs, on trouve notamment et non limitativement des polyacrylamides, polyalkyls-phénols, des polyalkylnaphtalènes, polystyrène alkylé..., des produits de condensation de paraffines ou cires halogénées et de composés aromatiques tels que benzène, naphtalène, anthracène, phénols.

#### LES POLYMERES AMELIORANT DE VISCOSITE.

**[0117]** Ils permettent de garantir une bonne tenue à froid et une viscosité minimale à haute température, pour formuler notamment des huiles multigrades. L'introduction de ces composés dans les compositions lubrifiantes leur permet d'atteindre des valeurs d'indice de viscosité (VI) leur conférant de bonnes propriétés fuel eco ou économiseuses de carburant.

**[0118]** Ainsi, les compositions lubrifiantes selon l'invention ont des valeurs de VI, mesurées selon ASTM D2270, supérieures ou égales à 160, préférentiellement supérieures à 175, préférentiellement supérieures à 180.

**[0119]** On peut citer par exemple parmi ces composés améliorant d'indice de viscosité les esters polymères, les oléfines copolymères (OCP), les homopolymères ou copolymères du styrène, du butadiène ou de l'isoprène, les polyméthacrylates (PMA). Ils sont classiquement présents à des taux de l'ordre de 0 à 40 %, préférentiellement de 0,01 à

15 % en poids, dans les compositions lubrifiantes pour moteur quatre temps.

**[0120]** Les polymères améliorant de VI, préférés sont choisis parmi les polymères et copolymères de méthacrylates, d'oléfines, de styrène ou de diènes,

5 AUTRES ADDITIFS.

**[0121]** Les compositions lubrifiantes pour moteur selon l'invention peuvent par ailleurs contenir tous types d'additifs adaptés à leur utilisation, par exemple :

- 10
- des agents anti-usure et extrême-pressure protégeant les surfaces en frottement par réaction avec la surface métallique,
  - des additifs modificateurs de frottement, formant un film protecteur adsorbé sur les surfaces en frottement, et parmi lesquels on trouve, par exemple, des amines grasses, alcools gras, esters gras,
  - des dispersants assurant le maintien en suspension et l'évacuation des contaminants solides insolubles,
- 15
- des détergents surbasés ou non, réduisant la formation de dépôts à la surface des pièces métalliques par dissolution des produits secondaires d'oxydation et de combustion,
  - des additifs anti rouille et anti corrosion
  - des additifs anti mousse, ...

20 **[0122]** Ces additifs peuvent être introduits individuellement dans les compositions lubrifiantes ou sous forme de paquets d'additifs ou concentrés d'additifs.

**[0123]** La nature et les proportions des différentes huiles de bases et additifs dans les compositions lubrifiantes selon la présente invention seront préférentiellement ajustés de façon à ce que lesdites compositions lubrifiantes soient de grade 20 ou 30 selon la classification SAE, avec une viscosité cinématique à 100 °C comprise entre 5,6 et 9,3 ou

25

comprise entre 9,3 et 12,5 Cst, et leur indice de viscosité élevé, pouvant être supérieur ou égal à 160 pour les huiles de grade 20, et supérieur ou égal à 175 pour les huiles de grade 30..

**[0124]** Encore plus préférentiellement, ces compositions lubrifiantes sont des huiles multigrades, par exemple 5W ou 0W, par exemple de grade 5W30, ou 0W30 selon la classification SAE.

30 UTILISATION :

**[0125]** La présente invention concerne également l'utilisation d'une huile selon l'invention comme additif modificateur de friction dans des compositions lubrifiantes.

**[0126]** L'utilisation comme modificateur de friction exploite la propriété qu'ont les esters d'acides gras, tels que ceux présents dans les huiles selon l'invention, de former, à la surface des pièces en frottement, des films permettant de maintenir un régime hydrodynamique sous forte charge.

35

**[0127]** Lorsqu'elles sont utilisées comme modificateur de friction, les huiles selon l'invention sont typiquement incorporées à des teneurs inférieures à 10% ou encore inférieure à 5%, typiquement comprises entre 1 et 2%.

**[0128]** La présente invention concerne également l'utilisation d'une huile selon l'invention comme base lubrifiante, seule ou en mélange avec des huiles d'origine naturelle, animale ou végétale, minérale ou synthétiques.

40

**[0129]** En particulier, la présente invention concerne l'utilisation d'une huile selon l'invention comme base lubrifiante pour moteur, hydraulique, transmissions, et lubrifiants industriels.

**[0130]** L'utilisation d'huile selon l'invention comme base lubrifiante est particulièrement adaptée pour les applications de plein air et de loisir, tels qu'engins agricoles, de chantier, véhicules de loisir, où un caractère biodégradable est souhaité, mais les huiles selon la présente invention peuvent être utilisées dans de multiples applications, incluant les lubrifiants industriels.

45

**[0131]** Les huiles selon l'invention peuvent servir de base lubrifiante unique pour moteur, hydraulique et transmissions de véhicules, notamment pour formuler des lubrifiants pouvant être utilisés indifféremment dans le moteur, dans l'hydraulique et la transmission d'un même véhicule. Ce type de lubrifiant unique est en particulier applicable aux véhicules de travaux publics ou véhicules agricoles.

50

PROCEDE DE PRODUCTION DES HUILES :

**[0132]** Ces huiles sont typiquement obtenues par transestérification de polyols par des esters méthyliques d'acides gras synthétiques, à chaîne courte, comprenant entre 7 et 12 atomes de carbone, suivie d'une transestérification par des esters méthyliques d'acides gras naturels à chaîne longue, comprenant entre 14 et 22 atomes de carbone, en présence de catalyseurs basiques de transestérification.

55

**[0133]** Ces catalyseurs peuvent par exemple être choisis parmi les catalyseurs homogènes tels que le méthylate de

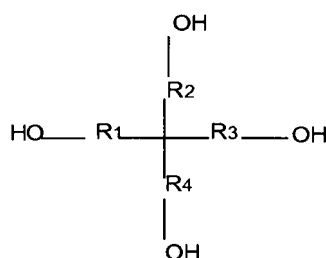
sodium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de sodium, ou hétérogènes tels que l'oxyde de manganèse ou l'oxyde de zinc.

**[0134]** Une étape supplémentaire d'estérification en présence d'anhydride acétique peut être ajoutée de manière à neutraliser les fonctions hydroxyles restantes et obtenir un meilleur rendement en tetraester, ce qui améliore les caractéristiques physiques des huiles obtenues, notamment la viscosité et le point d'écoulement.

**[0135]** Le protocole opératoire de ces synthèses est détaillé dans l'exemple 1 ci après.

#### POLYOLS.

**[0136]** Les polyols utilisés pour obtenir les composés selon l'invention sont des tetra alcools. Préférentiellement, les tetraalcools utilisés pour la préparation des huiles selon l'invention répondent à la formule (III) ci-dessous où R1, R2, R3, R4 sont des chaînes aliphatiques comportant de 1 à 10 atomes de carbone, préférentiellement 1 à 4 atomes de carbone.



(III)

**[0137]** Les tetraalcools préférés sont le pentaerythritol ( $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{R}_4=\text{C}_2\text{H}_4$ ) et le neopentylglycol ( $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{R}_4=\text{CH}_2$ ).

**[0138]** Les huiles selon la présente invention présentent la particularité de contenir des tetraesters de polyols estérifiés à la fois par des acides gras longs insaturés et des acides gras courts saturés.

#### ACIDES GRAS LONGS INSATURES :

**[0139]** On désigne ici par « longs » les acides gras comprenant entre 14 et 22 atomes de carbone. Les acides longs saturés sont solides à température ambiante et donc impropre à être utilisés dans la synthèse de lubrifiants. On utilise donc ici des acides longs insaturés.

**[0140]** De manière à conférer aux huiles selon l'invention une résistance à l'oxydation adaptée aux utilisations visées, notamment dans les lubrifiants moteur, on préférera les acides longs monoinsaturés. Les acides palmitoléique, oléique, éicosénoïque, érucique, en particulier l'acide oléique, seront préférés.

**[0141]** L'intérêt de ces acides longs est qu'ils peuvent être issus de ressources naturelles. Pour synthétiser les huiles selon l'invention, on utilise donc de préférence des acides gras longs insaturés d'origine naturelle. Ils sont présents, sous forme de leurs esters méthyliques, dans les huiles d'origine végétales ou animales telles que l'huile de palme, tournesol, de colza, l'huile d'olive, d'arachide..., pouvant être raffinées, enrichies, génétiquement modifiées, ...de façon à augmenter leur teneur en acides gras d'intérêt.

**[0142]** Pour réaliser la synthèse des composés selon l'invention, on utilisera avantageusement de l'huile de tournesol enrichie enoléate de méthyle, ou de l'huile de colza.

**[0143]** Ces matières premières naturelles sont des mélanges, qui contiennent également généralement, des quantités plus ou moins importantes d'esters méthyliques d'acides gras polyinsaturés (linoléique, linolénique par exemple), ainsi que quelques saturés (myristique, palmitique, stéarique, behénique par exemple).

#### ACIDES GRAS COURTS SATURÉS :

**[0144]** On désigne ici par « courts » les acides gras comprenant entre 7 et 12 atomes de carbone. Ces acides, saturés, présentent l'intérêt de renforcer la tenue à l'oxydation des huiles selon l'invention sans effet adverse sur leurs propriétés lubrifiantes.

**[0145]** On citera notamment les acides caproïques, heptanoïques, capryliques, pélargoniques et capriques. Les acides gras comportant 7 et 8 atomes de carbone sont particulièrement préférés.



## EP 2 373 768 B1

[0146] Toutefois, contrairement aux acides longs décrits ci-dessus, ils ne sont pas disponibles à l'état naturel. On utilise donc des acides gras courts saturés synthétiques. Ils peuvent être par exemple obtenus à partir de coupes pétrolières. L'acide heptanoïque obtenu par craquage thermique de l'huile de ricin peut être avantageusement utilisé. Des coupes en C8-C10 peuvent également être avantageusement utilisées, principalement des coupes pauvres en C10.

### Exemples :

#### Exemple 1 : synthèse et caractérisation des huiles à base d'esters mixtes

#### Procédé de préparation:

[0147] Plusieurs huiles ont été préparées en transestérifiant dans une première étape du pentaérythritol (PET) par des esters méthyliques d'acides gras C8-C10 saturés (EMHV), puis en transestérifiant dans une deuxième étape le produit résultant par des esters méthyliques d'acides gras longs insaturés (EMTO). Les huiles résultantes PET 9-1, PET 12-1, PET 25-3, PET 28-2, PET 29-1 sont des huiles selon l'invention.

#### Matières premières :

[0148] Polyol : on a utilisé comme tétraalcool du Pentaérythritol (PET), de formule  $C(CH_2OH)_4$ , à 98% de pureté, commercialisé par Aldrich (n° de CAS 115-77-5, F.G : 136).

[0149] Esters méthyliques d'acides gras courts saturés : on utilise un mélange de caprate et de caprylate de méthyle commercialisé par Oléon (EMHV), contenant 55 % en poids d'esters caprylique et 40 % en poids d'ester caprique, et de masse molaire moyenne 169 g/mol

[0150] Esters méthyliques d'acides gras longs insaturés : on utilise un mélange d'esters méthylique d'huile de tournesol oléique (EMTO), riche en oléate de méthyle monoinsaturé. Sa composition (NF ISO 5509/5508) est donnée dans le tableau ci-dessous. Sa masse molaire moyenne est de  $M = 295,5$  g/mol.

Tableau 1 : composition du mélange d'esters méthyliques d'acide gras long insaturés

Nature de l'Ester Méthylique	Composition (%)
C 14 : 0	0,0
C 16 : 0	3,8
C 16 : 1	0,1
C 18 : 0	3,2
<b>C 18 : 1</b>	<b>78,6</b>
C 18 : 2	11,0
C 18 : 3	0,7
C 20 : 0	0,3
C 20 : 1	0,4
C 22	0,9
C 24	0,3

#### Protocole Opératoire pour la première étape :

#### [0151]

- Dans un réacteur de 250ml équipé d'un montage de chauffage à reflux et d'un Dean-Stark, x éq de PET sont mélangés avec y éq d'EMHV. (x et y sont des nombres de moles calculés à partir des masses molaires moyennes des réactifs). Le mélange est placé sous débit constant de  $N_2$ , destiné à extraire au fur et à mesure le méthanol formé, et sous agitation (600 tours/min).
- Dans certains cas, on préchauffe le mélange réactionnel à une température de 145 °C, dans d'autres cas, on le maintient à une température ambiante (20 °C)
- Le bullage de  $N_2$  et l'agitation sont arrêtés afin d'introduire dans le milieu réactionnel le catalyseur MeONa (1,4% par

rapport à la masse d'EMHV initialement introduite). Une fois l'addition terminée, le bullage d' $N_2$  et l'agitation sont aussitôt relancés.

- Le mélange est ensuite porté à la température de réaction, comprise entre 145 et 170 °C
- Cette température est maintenue jusqu'à l'achèvement de la réaction, constaté par l'arrêt de production de distillat de méthanol dans l'effluent. (le temps de réaction est le temps de maintien à cette température).
- Le distillat (méthanol soutiré au fur et à mesure par le flux de  $N_2$ ) est récupéré, et le brut réactionnel est analysé.

✓ Aucune formation de mousse n'est constatée.

✓ La majorité du méthanol est distillé durant la 1<sup>ère</sup> heure de réaction.

✓ On mesure en fin de réaction l'indice d'hydroxyle IOH (mg KOH/g de produit, selon la norme NF T 60-231) sur le produit brut final afin de juger de l'avancement de la réaction. On calcule ainsi la quantité de moles d'hydroxyles non réagi du polyol de départ, nOH. Dans x grammes de produit final, on a ainsi :  $nOH = x \cdot (IOH/56100)$  moles de OH non réagi

✓ On calcule ainsi la masse y d'équivalent d'oléate de méthyle à introduire en deuxième étape, qui correspond à N mole d'équivalent oléate de méthyle

✓ on fixe  $N/nOH = 1$ , d'où  $y = M \cdot N = M \cdot x \cdot (IOH/56100)$ , avec M masse molaire moyenne (g/mol) du mélange oléate de méthyle (EMTO) utilisé pour la deuxième étape de transestérification

#### Protocole opératoire pour la deuxième étape :

##### **[0152]**

- Dans un réacteur de 250ml équipé d'un montage de distillation sous vide, x grammes d'esters de PET issus de la première étape sont mélangés avec y grammes d'EMTO préalablement séchés à 90°C sous un vide de 10 mbars pendant une heure
- Le milieu réactionnel est agité (600 tours/min) et éventuellement chauffé : dans certain cas, on préchauffe le mélange réactionnel à une température de 80 °C, dans d'autres cas, on le maintient à une température ambiante (20 °C). Le MeONa (catalyseur) et le DMPS (agent antimousse, diméthyl polysiloxane) sont alors introduits, et le milieu est placé sous un vide de 30 mbars.
- On chauffe ensuite le mélange réactionnel jusqu'à une température de réaction comprise entre 130°C (si préchauffage) et 165 °C (sans préchauffage)
- Après 2 à 6h de maintien à cette température, le vide est coupé, le chauffage et l'agitation arrêtés. (le temps de réaction est le temps de maintien à cette température).

✓ On travaille sous vide pour diminuer la température de réaction

✓ On a supprimé le bullage de  $N_2$  : en effet, si on réalise cette étape sous flux de  $N_2$ , on observe un moussage avec pour conséquence entraînement du milieu réactionnel hors du réacteur, et donc impossibilité de mener la réaction à terme,

#### Neutralisation des OH résiduels (optionnel) :

**[0153]** Des essais ont été réalisés afin de diminuer la quantité de fonctions hydroxyles non réagies présentes dans le milieu. En effet, les fonctions hydroxyles libres ont la particularité de former des liaisons hydrogènes intermoléculaires, ce qui augmente la viscosité du milieu. Afin d'éviter ce phénomène, le produit final peut être estérifié par un acide voire un anhydride acétique en fin de réaction.

#### Traitement

**[0154]** Le mélange brut réactionnel est lavé 3 fois à l'eau salée, puis à 3 fois à l'eau déminéralisée. Une centrifugation peut être nécessaire lors du 1<sup>er</sup> lavage afin d'augmenter la vitesse de décantation.

**[0155]** La phase organique est séchée à 100°C sous un vide de 10 mbar afin d'éliminer l'eau résiduelle.

**[0156]** Le tableau 2 ci-dessous regroupe les différentes conditions expérimentales dans lesquelles on a opéré pour ces deux (éventuellement trois) étapes successives.

# EP 2 373 768 B1

Tableau 2 : conditions de synthèse des esters de PET

Tableau 2	PET 9-1	PET 12-1	PET 15-3	PET 25-3	PET28-2	PET 29-1
<b>1e étape : transestérification du PET par EMHV</b>						
	PET Trans C8C10 9	PET Trans C8C10 12	PET Trans C8C10 15			
M PET (g)	138,7	160,1	45			
n PET / n EMHV (rapports molaires)	1/2,4	1/2,4	1/3.7	1/3.7	1/2.9	1/4.9
% Catalyseur MeONa (masses MeONa, par rapport à la masse d'EMHV introduite)	1,4% (m/m EMHV)	1,4% (m/m EMHV)	1,4% (m/m EMHV)	1,4% (m/m EMHV)	1,4% (m/m EMHV)	1,4% (m/m EMHV)
Introduction du Catalyseur	à 145°C	à 145°C	à 145°C	à 20°C	à 20°C	à 20°C
Température de réaction (°C)	145	175	175	170	170	170
Débit N <sub>2</sub>	~25ml/min	~25ml/min	~30ml/min	~30ml/min	~30ml/min	~30ml/min
Temps de reaction (heures)	7h	7h	6h	1h à 2h (fin distillation)	1h à 2h (fin distillation)	1h à 2h (fin distillation)
IOH final (mg KOH/g milieu réactionnel, NF T 60-231)	271,9	268,8	90,3		202,1	88,7
<b>2e étape : transestérification du produit de reaction par EMTO</b>						
n OH/n EMTO	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1
% catalyseur (MeONa) (masse MeONa, par rapport à la masse d'EMTO introduite)	0,5% m/mEMTO	0,5% m/mEMTO	0,5% m/mEMTO	0,72% m/mEMTO	0,72% m/mEMTO	0,72% m/mEMTO
T° introduction du catalyseur	à 80°C	à 80°C	à 90°C	à 20°C	à 20°C	à 20°C
% DMPS	10 ppm	10 ppm	10 ppm	10 ppm	10 ppm	10 ppm
Temperature de reaction °C	de 90 à 130°C	de 90 à 130°C	De 90 à 130°C	20 à 165°C	20 à 165°C	20 à 165°C
Pression mbar	30mbar	30mbar	47 mbars	30 mbars	30 mbars	30 mbars
Temps de reaction h	7h	7h	2h	4h	6h	3h30
IOH final (mg KOH/g milieu réactionnel, NF T 60-231)			9,4	8,9	3,1	5,6
<b>Neutralisation des OH résiduels</b>						
Nature de l'acide ajouté	Acide acétique	Anhydride acétique				
Nb moles acide/(nb moles OH libre + nb MeONa introduit dans 1e et 2e étape)	1/1	1/1				
Temps de réaction (h)	5h	1h				
Température de réaction (°C)	120°C	140°C				

(suite)

<b>Neutralisation des OH résiduels</b>						
IOH final (mg KOH/g milieu réactionnel, NF T 60-231)	37,0	3,3	9,4	8,9	3,1	5,6

**Caractérisation des échantillons :**

**[0157]** Les échantillons d'esters de PET préparés comme décrits précédemment ont été caractérisés par les méthodes suivantes :

1.1 Composition en esters méthyliques d'acides gras (EMAG) : NF ISO 5509 (préparation des esters méthyliques d'acides gras à partir des échantillons), suivie de NF ISO 5508 (analyse CPG des EMAG préparés)

**[0158]** NF ISO 5508 donne des pourcentages massiques des différents EMAG présents dans les échantillons. A partir de cette composition massique, et connaissant les masses molaires des différents EMAG, on peut calculer les pourcentages molaires respectivement n1 en ester méthyliques d'acide gras courts et n2 en ester méthyliques d'acides gras longs, par rapport au nombre total de moles d'EMAG présents dans l'échantillon.

**[0159]** On calcule ensuite le rapport entre le nombre de moles d'acides gras longs et le nombre de moles d'acides gras courts, caractéristique des huiles selon l'invention, n2/n1.

**[0160]** Un ester méthylique d'acide gras « court » sera de formule RCOO CH<sub>3</sub>, avec R chaîne oléfinique ou paraffinique comprenant de 6 à 11 atomes de carbones (désigné encore par C8-C10)

**[0161]** Un ester méthylique d'acide gras « long » sera de formule RCOO CH<sub>3</sub>, avec R chaîne oléfinique ou paraffinique comprenant de 13 à 21 atomes de carbones (désigné encore par C18).

1.2 : Composition en esters CPG : il s'agit de déterminer les pourcentages massiques, par rapport au poids total d'échantillon, des différentes catégories d'esters de polyol (ici PET) présents.

**[0162]** La méthode employée est une méthode par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG), qui reprend les caractéristiques de la méthode IUPAC 2.323 utilisée pour la détermination des Triglycérides.

**[0163]** Les caractéristiques distinctives de la méthode CPG donnant la composition en esters de PET des huiles selon l'invention sont précisées ci-dessous :

On utilise une colonne apolaire courte de type DB1 HT (longueur : 15m, diamètre interne : 0,32 mm et épaisseur du film : 0.1 µm).

**[0164]** L'injecteur est de type on-colonne et la détection FID.

**[0165]** La séparation ne se fait alors que par nombre de carbones croissant. Afin de déterminer les temps de rétention des différents esters, on passe comme référence un mélange de triglycérides de composition connue, et on identifie les composés à nombre de carbone équivalents.

**[0166]** La référence utilisée est ici un mélange : MGLA référencé par la CEE, couvrant les composés de 24 à 56 atomes de carbone.

**[0167]** Une silylation préalable est nécessaire afin de distinguer les esters partiels des esters totaux Dans les échantillons non silylés, la présence de groupements OH sur les esters partiels conduit à des traînées en amont des pics. Cette traînée disparaît une fois les échantillons silylés.

**[0168]** On effectue donc deux mesure, respectivement sur les échantillons non silylés et silylés, et les quantités respectives d'esters partiels et totaux sont obtenues par différence.

La silylation se fait dans les conditions suivantes : 10mg de l'échantillon sont mélangés avec 200 µL d'un mélange BSTFA (bis triméthyl silyl trifluoroacétamide) /TMSCl (chlorotriméthyl silyle) (80/20 en volume). Le tout est placé à l'étuve à 65°C pendant 1 heure et mélangé au vortex de temps en temps. L'échantillon est ensuite dilué dans l'iso-octane afin d'obtenir une concentration de 1mg/ml.

Les conditions d'analyses CPG sont les suivantes :

**[0170]**

✓ 50 à 370°C / min à 10°C / min, palier de 10 min.

## EP 2 373 768 B1

- ✓ injection de 1 µl
- ✓ 1,2 bars en H<sub>2</sub>

**[0171]** Cette méthode permet de distinguer les tétraesters de polyol (PET dans les exemples) comportant :

- Quatre chaînes longues (ci après désignés par 4C18 dans les exemples)
- Trois chaînes longues et une chaîne courte (ci après désignés par 3C181C8 dans les exemples)
- Deux chaînes longues et deux chaînes courtes (ci après désignés par 2C182C8 dans les exemples).

**[0172]** Les esters « partiels » qui comprennent ici à la fois les esters ayant une ou plusieurs fonctions OH non estérifiées, les tétraesters comportant trois chaînes courtes et une chaîne longue (3C81C18 dans les exemples), les tétraesters comportant quatre chaînes courtes (4C8 dans les exemples). Ces trois types de composés ne peuvent être séparés les uns des autres, en raison de leur nombre de carbone trop voisins.

**[0173]** Les résultats sont donnés en pourcentage massique par rapport au total des espèces chromatographiables. Celles-ci comprennent :

Les produits de réaction non réagis (polyol, esters méthyliques d'acides gras courts en C7 à C12, esters méthyliques d'acides gras longs en C 14 à C22)

**[0174]** Les esters partiels (pour tous les produits selon l'invention, les esters partiels incluent les tétraesters à 3 chaînes courtes et une chaîne longue, ainsi que les tétraesters à quatre chaînes courtes et les esters ayant une ou plusieurs fonctions OH non estérifiées),

**[0175]** Les tétraesters (autres que ceux inclus dans les esters partiels).

**[0176]** Les temps de rétention des différentes espèces analysées dans les exemples sont détaillés dans le tableau 3 ci-dessous). Ces temps de rétention sont susceptibles de légères variations selon l'état de la colonne. Conformément aux indications IUPAC, l'homme du métier saura tenir compte de ces évolutions en recalibrant la colonne avec un nouveau passage de la référence.

**[0177]** De même, l'homme du métier saura également, pour tout produit selon l'invention, et en fonction de la nature des matières premières utilisées (esters méthyliques et polyol), calibrer la colonne avec un mélange de triglycérides de référence adéquat et identifier les espèces par nombre de carbones équivalent.

Tableau 3 : temps de rétention des espèces chromatographiables en analyse CPG dans les échantillons

Espèces chromatographiables	Temps de rétention (min)
Esters méthyliques courts (C7H15COOCH3))	0,8
Esters méthyliques courts (C10H21COOCH3)	2,2
Pentaerythritol	5,0
Esters méthyliques longs (C15H31COOCH3)	8,0
Esters méthyliques longs (C18H37COOCH3))	De 9,5 à 10,5
Esters partiels	De 10,7 à 27,7
Tetraester 2C182C8	De 28 à 29,9
Tetraester 3C181C8	De 30,3 à 31,7
Tetraester 4C18	De 32,9 à 35,6

Les autres caractéristiques mesurées sont :

**[0178]**

- L'indice d'acide (NF EN ISO 660), en mg de KOH/gramme de produit, qui permet de quantifier les acides gras non réagi (plus l'indice est élevé, plus on a d'acides gras non réagi)
- L'indice d'iode (NF EN ISO 3961), en g I2/gramme de produit, qui est lié à la présence d'insaturation et donc à la sensibilité à l'oxydation (plus l'indice est élevé et plus on a d'insaturations, donc moins bonne est la résistance à l'oxydation ;
- L'indice d'hydroxyle (NF T 60-231), en mg de KOH/gramme de produit, qui permet de quantifier les fonctions

## EP 2 373 768 B1

hydroxyles non réagie (plus l'indice est élevé, et plus il y a de fonctions hydroxyles non réagie dans le milieu)

- Viscosité cinématique à 40 °C (KV40) et à 100 °C (KV100), (ASDTM D445), en mm<sup>2</sup>/s, calcul du VI (ASTM D2270)
- Viscosité dynamique à basse température (CCS à -25°C, ASTM D5293), en mP.

5 **[0179]** Les compositions et les caractéristiques physicochimiques des huiles préparées sont regroupées dans le tableau 4 ci-dessous.

**[0180]** Les huiles PET 9-1, PET 12-1, PET 25-3, PET 28-2, PET 29-1 sont des huiles selon l'invention. L'huile PET 15-3 est hors invention.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tableau 4 : caractéristiques et propriétés des esters de PET

Echantillon	PET 9-1	PET 12-1	PET 15-3 hors invention	PET 25-3	PET 28-2	PET 29-1
Indice d'acide (mg KOH/g)	0.38	3.32	1.30	0.74	0.48	0.20
Indice d'iode (g I <sub>2</sub> /100g)	n.d	n.d	57.1	34.0	43.0	21.0
Indice d'hydroxyle (mg KOH/g)	37.0	3.3	9.4	8.9	3.1	7.8
Composition en EMAG (% molaire), d'après NF ISO 5509/5508	n1 C8C10 "court"	38.0	49.4	61.4	50.1	70.4
	n2 C18 "long"	62.0	47.1	38.6	49.9	29.6
	n2/n1	1,63	0,95	0,63	0,99	0,42
Composition en esters (% massique) CPG	Tetraesters (total)	61.8	36.1	33.9	59.2	40.7
	2C18 2C8	21.6	6.1	22.4	26.6	20.9
	3C18 1C8	30.6	15.9	9.7	22.8	14.2
	4C18	9.6	14.1	1.8	9.8	5.6
	Esters partiels	34.2	60.5	57.8	39.2	49.2
Commentaires	OH neutralisé par l'acide acétique	OH neutralisé par l'anhydride acétique	58.9% de C18 libres			
KV 100 mm2/s	8,6	8,4	2,7	7,3	9,2	6,2
KV40 mm2/s	43,9	41,9	9,1	36,6	50,2	30,3
VI	178	184	148	167	169	159
CCS -25°C, mPa/s	4250	3300	nd	9950	10600	10180
Stabilité au stockage à 60 °C	t= 0	limpide	limpide	léger trouble	Limpide	limpide
	1 semaine	limpide	limpide	léger trouble	limpide	limpide
	1 mois	limpide Couleur inchangée	limpide Couleur inchangée	léger trouble Couleur inchangée	limpide Couleur inchangée	limpide Couleur inchangée

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

(suite)

Echantillon		PET 9-1	PET 12-1	PET 15-3 hors invention	PET 25-3	PET 28-2	PET 29-1
Stabilité au stockage à 0 °C	t= 0	limpide	limpide	limpide	léger trouble	léger trouble	léger trouble
	1 semaine	dépôt	Légère floculation	léger trouble	Légère floculation	Léger trouble	dépôt
	1 mois	dépôt	Légère floculation	Légère floculation	Légère floculation	Légère floculation	dépôt



**[0181]** Les échantillons PET 9-1 et PET 12-1, qui ont subi une étape de neutralisation des fonctions hydroxyles résiduelles par l'acide acétique ou l'anhydride acétique, ont une viscosité compatible avec une utilisation comme huiles lubrifiantes. Ils sont toutefois un peu trop visqueux pour une application moteur : leur viscosité à 100°C est comprise entre 8 et 9 cSt, alors que les mélanges d'huiles de base dans les formules de type 5W30 sont calés autour de 4 à 5 cSt. Leur viscosité est, en revanche, bien adaptée à l'application lubrifiants industriels.

**[0182]** Les propriétés à froid (CCS à -25°C) sont bonnes pour les huiles selon l'invention tandis que pour l'huile PET 15-3, ces propriétés sont tellement mauvaises qu'elles n'ont pas pu être mesurées.

**[0183]** L'échantillon PET 15-3 a une viscosité de 2.7cSt à 100°C, devenant alors trop faible par rapport aux applications moteur ou industrie.

**[0184]** Les échantillons PET 25-3, PET 28-2 et PET 29-1, sont des huiles selon l'invention. Leur viscosité à 100°C se rapproche de la cible, de 6 cSt et convient pour une application moteur.

**[0185]** On constate des propriétés à basse température sont moins bonnes que pour les échantillons PET 9-1, 12-1 et 15-3: les viscosités CCS à -25°C de PET 25-3, PET 28-2 et PET 29-1 sont comparables à celles d'huiles minérales Groupe I. Il est toutefois possible, au vu de ces valeurs, de formuler des huiles de grade viscosimétrique conforme à une utilisation moteur, en incluant dans les formules des polymères et additifs de point d'écoulement (ppd) adaptés ;

**[0186]** On peut s'attendre à ce que ces huiles présentent une faible volatilité, comme dans le cas de l'huile de colza.

#### Stabilité:

**[0187]** Les essais de stabilité sont effectués en tube à essai dans une enceinte climatique. La plupart des échantillons sont limpides et stables à l'ambiante et à 60°C. Une tendance à la formation de dépôts est observée après stockage prolongé à 0°C, résultant probablement de la présence de composés ou impuretés ayant un point d'écoulement élevé. Ce point pourrait être amélioré par une meilleure purification du produit.

#### **Exemple 2 : propriétés thermooxydatives des huiles à bases d'ester de PET.**

**[0188]** Les propriétés thermo oxydatives des esters de PET décrits dans l'exemple 1 ont été évaluées dans une formule de screening constituées de 91,9 % desdites huiles et 8,1% en poids d'un package d'additifs de performance classique pour huiles moteur, commercialisé par Lubrizol sous la référence 7819H. A titre de comparaison, on a également préparé ces formules de screening à partir de deux huiles végétales largement disponibles, l'huile de tournesol oléique à 85% en acide oléique et de l'huile de colza.

**[0189]** Cette évaluation est réalisée à partir des tests laboratoire ICOT et MCT.

#### Evaluation en ICOT :

**[0190]** Le test ICOT ((Iron Catalysed Oxydation Test) est décrit dans la norme ASTM D4871-06 (ou ASTM D4871). Il consiste à porter le lubrifiant à une température comprise entre 50 à 375 °C, en présence d'air, oxygène, azote ou autre gaz à un débit de 1,3 à 131/h, avec ou sans catalyseur au fer. On mesure ensuite la variation relative de viscosité à 40 °C, RKV40 (%) obtenue après essai ICOT.

**[0191]** Les essais ont ici été conduits à 170°C, pendant 72 heures, en l'absence de fer.

**[0192]** Les résultats sont regroupés dans le tableau 5 :

Tableau 5 : augmentation du KV 40 (RKV40%) après test d'oxydation ICOT

	RKV40 %
PET 9-1	+ de 5000
PET 12-1	+ de 5000
PET 25-3	2400
PET 29-1	950
Colza raffiné	+ de 5000
Tournesol oléique 85%	+ de 5000

**[0193]** Comparativement aux huiles végétales standard, les huiles 25-3 et 29-1 selon l'invention présentent une résistance à l'oxydation nettement améliorée, se traduisant par un moindre augmentation de la viscosité à 40°C après essai ICOT.

Evaluation en MCT :

**[0194]** Le MCT (Micro Coking Test) est un essai qui permet d'évaluer la tendance à la formation de dépôts sur une surface chaude (cokéfaction).

**[0195]** L'essai MCT évalue la stabilité thermique d'un lubrifiant en couche mince, soumis à des conditions de température semblables à celles qu'il rencontre dans les parties les plus chaudes du moteur (230 à 280°C). Les dépôts et vernis sont mesurés par un vidéocotateur. Le résultat est exprimé sous forme d'une note sur 10, appelée mérite.

**[0196]** Les conditions d'essai sont les suivantes :

- 600µl d'huile (+ 10 ppm d'anti-mousse)
- durée : 90 min
- plaque inclinée de 1 à 2 % comportant un auget
- gradient de température de 230 à 280°C
- vidéocotation des vernis de la plaque méthode 2 dite « division des carrés (/10) » : note de 0 à 10, meilleur résultat 10.

**[0197]** Dans cette évaluation, on a également inclus une comparaison avec des bases bien connues de l'homme du métier, minérales ou synthétiques, PAO8 (groupe IV), 330 NS (groupe I), Priolube 1976 (mono ester, groupe V), et Priolube 3985 (di ester, groupe V).

**[0198]** Les résultats de cette cotation sont regroupés dans le tableau 6

**[0199]** L'aspect des plaques après essai MCT avec les huiles 330 NS, PET 9-1, PET 29-1, met en évidence la nette amélioration obtenue avec le PET 29-1.

Tableau 6 : cotation après essai MCT

Echantillons	Essai MCT mérite/10, vidéocotation meth 2
PET 9-1	5,8
PET 12-1	5,5
PET 28-2	6,9
PET 25-3	6,5
PET 29-1	8,4
Colza raffiné	6,5
Tournesol oléique 85%	5,5
PAO8	7,5
330 NS	7,5
Priolube 1976	7,2
Priolube 3985	8,6

**[0200]** Les esters mixtes 9-1 et 12-1 présentent un comportement très médiocre comparativement aux bases minérales (33 Ns) et synthétiques (PAO8, Priolube 3985). Leur comportement est analogue à celui des huiles végétales, avec une importante formation de dépôts.

**[0201]** En revanche, les esters mixtes selon l'invention, 28-2, 25-3 et 29-1 montrent de bonnes performances, voire, dans le cas de l'huile 29-1, des performances supérieures ou équivalentes à celles des bases minérales et synthétiques commerciales.

**Exemple 3 : compositions lubrifiantes pour moteur quatre temps**Compositions et caractéristiques physicochimiques

**[0202]** Les huiles à base d'esters de PET obtenues dans l'exemple 1 ont été incluses à hauteur de 20% dans deux formules de compositions lubrifiantes pour moteur quatre temps.

**[0203]** Dans chacune des deux formules, les huiles à base d'esters mixtes sont évaluées par comparaison avec un ester commercial, le Priolube 3970, et des huiles végétales bien connues, huiles de colza et huile de tournesol oléique à 85%.

## EP 2 373 768 B1

**[0204]** Ces huiles à base d'esters sont ici employées comme bases lubrifiantes, en combinaison avec des bases commerciales de groupe IV (polyalphaoléfinés) : PAO4 Durasyn (viscosité cinématique de 4 cSt à 100°C) PAO6 Durasyn (viscosité cinématique de 6 cSt à 100°C), et PAO 8 Durasyn (viscosité cinématique de 8 cSt à 100°C). Les quantités de ces bases commerciales sont ajustées de façon à formuler des huiles de grade 30 (compositions A à I), et de grade 20 (compositions J à P).

**[0205]** Les compositions A à I, et J à P respectivement se différencient également par la nature des additifs employés, le tableau ci-dessous donne les caractéristiques des additifs des deux formules réalisées.

Tableau 7 : additivation des formules d'huile pour moteur 4 temps

Compositions A à I (Formule G05162A) (Formule 1)		
Nom commercial	Type d'additif	Type de molécule
IDN3276	Modificateur de frottement (MF)	
Irganox L57	antioxydant	
Viscoplex 1-256	abaisseur de point d'écoulement (ppd)	
IDN3269F	Package (Infineum) pour huile moteur 4 temps	
SV206	Polymère améliorant de VI (VII)	OCP
Compositions J à P (Formule G02300F) (Formule 2)		
Nom commercial	Type d'additif	Type de molécule
XOA3041C	Package (Oronite) pour huile moteur 4 temps	
SV261	Polymère améliorant de VI (VII)	OCP
PI156S	abaisseur de point d'écoulement (ppd)	
Irganox L57	antioxydant	

**[0206]** Les compositions et propriétés physicochimiques des différentes compositions lubrifiantes obtenues, ainsi que les résultats d'essais ICOT et MCT sont données tableau 8 et tableau 9.

**[0207]** Les compositions D, E, F, sont des compositions lubrifiantes selon l'invention, ainsi que les compositions K, L, M.

**[0208]** Les compositions A, B, C, ainsi que la composition J ont été réalisées avec des huiles à base d'esters mixtes n'étant pas des huiles selon l'invention.

**[0209]** Les compositions G, H, ainsi que les compositions O, P, ont été réalisées avec des huiles végétales connues, huile de colza et huile de tournesol oléique à 85 %.

**[0210]** Les compositions 1 et N ont été réalisées avec l'ester commercial Priolube 3970.

### Essais d'oxydation ICOT (T°170°C, durée d'essai 72 heures, 40 ppm Fe)

**[0211]** Les compositions lubrifiantes selon l'invention additivées selon la formule 1 résistent mieux à l'oxydation que celles additivées selon la formule 2.

**[0212]** En tout état de cause, les compositions lubrifiantes selon l'invention, formulées à partir d'huiles à base d'esters de PET, montrent un comportement nettement amélioré par rapport aux compositions formulées à partir de bases végétales classiques (tournesol oléique 85% et huile de colza). La composition F a un comportement se rapprochant de celui de la composition I, à base d'ester commercial.

### Essais MCT : conditions d'essai

**[0213]**

- 600µl d'huile (+ 10 ppm d'anti-mousse)
- durée : 90 min
- plaque inclinée de 1 à 2 % comportant un auget
- gradient de température de 230 à 280°C
- vidécotation des vernis de la plaque méthode 2 dite « division des carrés (/10) »

## EP 2 373 768 B1

**[0214]** Toutes les compositions lubrifiantes réalisées avec des huiles à base d'esters mixtes se positionnent entre les bases végétales (huiles de colza et huile de tournesol oléique) et l'ester synthétique commercial Priolube 3970.

**[0215]** En particulier, les compositions lubrifiantes additivées selon la formule 2, ont des performances nettement supérieures à celles des bases végétales. Dans les deux types d'additivation, les compositions lubrifiantes selon l'invention, F et M sont équivalentes aux compositions préparées avec l'ester commercial Priolube 3970.

### Propriété viscosimétriques :

**[0216]** Des lubrifiants de grade 30 (compositions D, E, F), et de grade 20 (compositions K, L, M), on pu être formulées à partir des huiles PET 28-2, PET 25-3, PET 29-1 selon l'invention.

**[0217]** Au vu des valeurs de CCS à -35°C des compositions D, E, F, la formulation de lubrifiants moteur de grade 5W30 la classification SAE est possible.

**[0218]** En revanche, ces valeurs CCS à -35 °C ne respectent pas les spécifications exigées pour les lubrifiants moteur de grade 0W30 selon la classification SAE. Il semble toutefois possible, au vu de ces mêmes valeurs, de formuler de tels lubrifiants de grade 0W30 en adaptant l'additivation, notamment en ce qui concerne la nature du polymère et de l'additif abaisseur de point d'écoulement (ppd).

Tableau 8 : composition et propriétés de lubrifiants moteurs quatre temps : formule

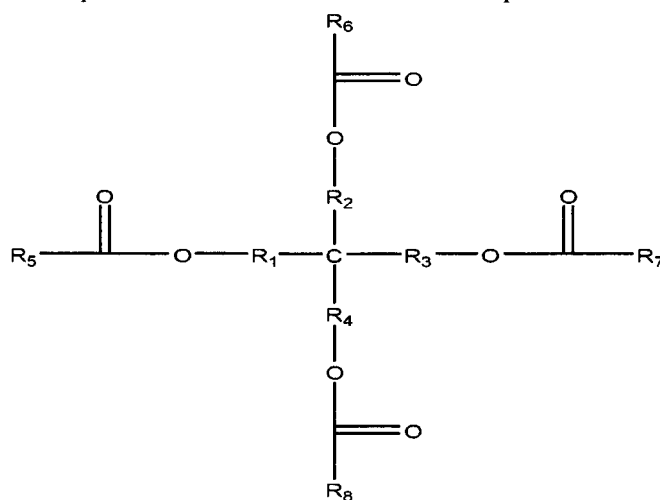
		A	B	C	D	E	F	G	H	I
ester testé		PET 9-1	PET 12-1	PET 15-3	PET 28-2	PET 25-3	PET 29-1	Colza raffinée	Tourneseol oléique 85%	Priolube 3970
Composition (% massiques)										
Bases										
Ester		20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%
PAO 6 Durasyn		4,7%	4,7%	29,5%	0,0%	10,5%	24,0%	6,0%	4,7%	31,3%
PAO 8 Durasyn		55,9%	55,9%	31,0%	60,5%	50,0%	36,5%	54,5%	55,9%	29,2%
Additifs										
nature										
IDN3276		1,0%	1,0%	1,0%	1,0%	1,0%	1,0%	1,0%	1,0%	1,0%
Irganox L57		1,0%	1,0%	1,0%	1,0%	1,0%	1,0%	1,0%	1,0%	1,0%
Viscoplex 1-256		0,1%	0,1%	0,1 %	0,1 %	0,1%	0,1%	0,1%	0,1 %	0,1%
IDN3269F		9,7%	9,7%	9,7%	9,7%	9,7%	9,7%	9,7%	9,7%	9,7%
Package (Infineum)										
SV206		7,7%	7,7%	7,7%	7,7%	7,7%	7,7%	7,7%	7,7%	7,7%
Propriétés physico chimiques										
KV 100 mm2/s, ASTM D445		12,12	12,20	10,85	11,48	11,87	12,04	12,19	12,17	11,75
KV 40 mm2/s, ASTM D445		65,11	65,14	56,27	62,01	64,91	66,41	65,44	64,79	65,34
VI, ASTM D2270		186	188	188	182	182	180	187	189	178
CCSà -35°C, ASTM D5293 en mPa/s		6144	7197		6287	8251	9135	4860	4954	5368
ICOT 72H 60 ppm Fe RKV 40(%)		94/145	139	33/80	8/43	14	-4	Prise en masse	117	-19,4/-19,5
MCT mérite/10 (vidéocotation méthode 2)		6,6	7,8	7,9	7,2	7,4	8,8	6,4	5,2	9,5
Température début MCT (°C)		230	230	232	230	235	249	230	230	252

Tableau 9 : composition et propriétés de lubrifiants moteurs quatre temps :formule 2

		J	K	L	M	N	O	P
5	ester testé	PET 9-1	PET 28-2	PET 25-3	PET 29-1	Priolube 3970	Colza raffinée	Tourneseol oléique 85%
		Composition (% massiques)						
	Bases							
10	Ester	20,0%	20,0 %	20,0 %	20,0%	20,0%	20%	20,0%
	PAO 6 Durasyn	21,0%	17,0 %	40,4 %	42,0%	50,0%	21,0%	21,0%
15	PAO 4 Durasyn	39,0%	43,0 %	19,6 %	18,0%	10,0%	39,0%	39,0%
	Additifs	nature						
20	XOA3041C	Package (Oronite)	13,3%	13,3 %	13,3 %	13,3%	13,3%	13,3%
	SV261	VII	4,4%	4,4%	4,4%	4,4%	4,4%	4,4%
	PI156S	ppd	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%
25	Irganox L57	antiox	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%
			Propriétés physico chimiques					
	KV 100 mm <sup>2</sup> /s, ASTM D445	9,90	8,65	9,77	9,63	9,96	10,05	10,12
	KV 40 mm <sup>2</sup> /s, ASTM D445	54,16	46,30	54,91	53,45	55,18	53,12	53,70
30	VI, ASTM D2270	172	168	165	167	169	180	179
	ICOT 72H 60 ppm Fe RKV 40(%)	Prise en masse	73	179	185	28	Prise en masse	Prise en masse
35	MCT mérite/10 (vidéocotation méthode 2)	7,0	6,6	7,3	8,5	8,3	5,4	4,5
	Température début MCT (°C)	230	231	230	246	245	230	230

## Revendications

1. Huile comprenant au moins un tetraester répondant à la formule générale (I) :



(I)

où:

- les groupements R1, R2, R3, R4 sont des chaînes aliphatiques comportant de 1 à 10 atomes de carbone ;
- les groupements R5, R6, R7, R8 sont soit des chaînes paraffiniques courtes comportant de 6 à 11 atomes de carbones, soit des chaînes oléfiniques longues comportant de 13 à 21 atomes de carbone ;
- au moins un des groupements R5, R6, R7, R8 est une chaîne paraffinique courte comportant de 6 à 11 atomes de carbones et au moins un des groupements R5, R6, R7 ou R8 est une chaîne oléfinique longue comportant de 13 à 21 atomes de carbone,

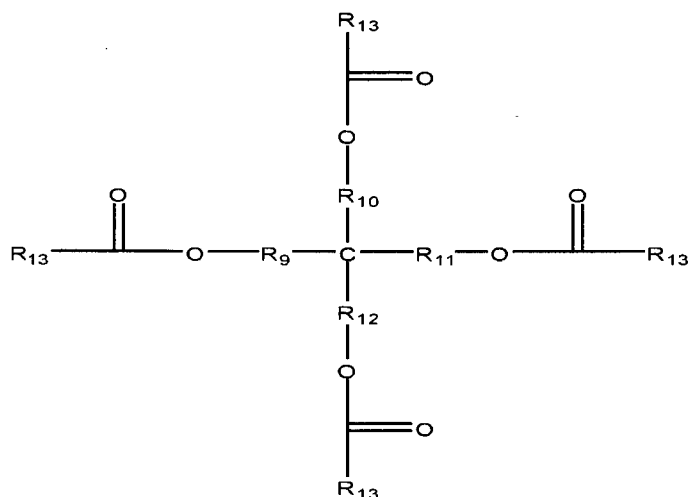
dans laquelle,

le rapport, entre le nombre de moles d'acides gras longs comprenant de 14 à 22 atomes de carbone et le nombre de moles d'acides gras courts comprenant de 7 à 12 atomes de carbone, est compris entre 0,3 et 2,5, le rapport étant déterminé sur la composition en esters méthyliques d'acide gras obtenue à partir de ladite huile par la mise en oeuvre des normes NF ISO 5509 et NF ISO 5508,

et dans laquelle,

ladite huile comprend au moins 15 % en poids, préférentiellement au moins 18 % en poids de tetraester(s) de formule (I) où 2 des groupements R5, R6, R7, R8 sont des chaînes paraffiniques courtes comportant de 6 à 11 atomes de carbones, et 2 des groupements R5, R6, R7, R8 sont des chaînes oléfiniques longues comportant de 13 à 21 atomes de carbone.

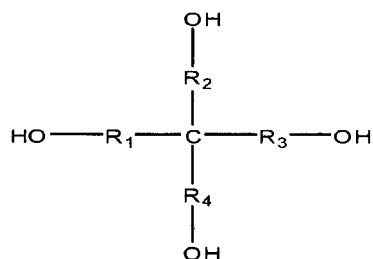
2. Huile selon la revendication 1 où R1, R2, R3, R4 sont des chaînes aliphatiques comportant de 1 à 4 atomes de carbone.
3. Huile selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, dans laquelle les esters méthyliques d'acides gras longs comprenant de 14 à 22 atomes de carbone sont majoritairement mono insaturés, dans la composition en esters méthyliques d'acides gras, obtenue à partir de ladite huile par la mise en oeuvre des normes NF ISO 5509 et NF ISO 5508.
4. Huile selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 comprenant au moins 30% en poids, préférentiellement 35 % en poids de tetraesters de formule (I), où au moins deux des groupements R5, R6, R7, R8 sont des chaînes oléfiniques longues comportant de 13 à 21 atomes de carbone et/ou de tetraester répondant à la formule générale (II)



(II)

où R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> sont des chaînes aliphatiques comportant de 1 à 10 atomes de carbone, préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone, et R<sub>13</sub> est une chaîne oléfinique longue comportant de 13 à 21 atomes de carbone.

5. Huile selon la revendication 4 comprenant au plus 10 %, préférentiellement au plus 7% en poids de tetraesters de formule (II).
6. Huile selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 comprenant au plus 25 % en poids de tetraester de formule (I) où 3 des groupements R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> sont des chaînes oléfiniques longues comportant de 13 à 21 atomes de carbone.
7. Huile selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 comprenant au moins 85% en poids d'ester(s) totaux ou partiel(s) obtenus par réaction d'un ou plusieurs polyols de formule (III)



(III)

où R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> sont des chaînes aliphatiques comportant de 1 à 10 atomes de carbone, préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone, avec un ou plusieurs acides gras insaturés longs comportant de 14 à 22 atomes de carbone et/ou un ou plusieurs acides gras saturés courts comportant de 7 à 12 atomes de carbone.

8. Huile selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 comprenant au moins 30% en poids de tetraesters de formule (I) comportant de 40 à 70 atomes de carbone et au moins 15% en poids, préférentiellement au moins 20 % en poids de tetraesters de formule (I) comportant de 45 à 60 atomes de carbone.
9. Huile selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans laquelle le rapport, entre le nombre de moles d'acides gras longs comportant de 14 à 22 atomes de carbone et le nombre de moles d'acides gras courts comportant de 7 à 12 atomes de carbone, est compris entre 1,5 et 2,5, préférentiellement entre 1,6 et 2, le rapport étant déterminé



sur la composition en esters méthyliques d'acide gras obtenue à partir de ladite huile par la mise en oeuvre des normes NF ISO 5509 et NF ISO 5508.

10. Huile selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans laquelle le rapport, entre le nombre de moles d'acides gras longs comprenant de 14 à 22 atomes de carbone et le nombre de moles d'acides gras courts comprenant de 7 à 12 atomes de carbone, est compris entre 0,4 et 1,1, préférentiellement entre 0,42 et 1, le rapport étant déterminé sur la composition en esters méthyliques d'acide gras obtenue à partir de ladite huile par la mise en oeuvre des normes NF ISO 5509 et NF ISO 5508.

11. Composition lubrifiante comprenant une huile selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

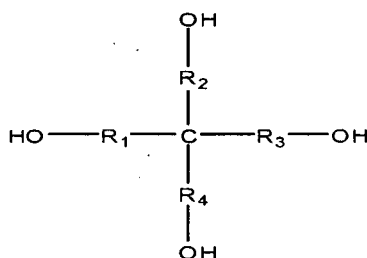
12. Composition lubrifiante selon la revendication 11 comprenant de 10 à 99 %, ou de 10 à 70%, ou de 10 à 40%, ou encore de 10 à 50%, ou de 15 à 30%, encore plus préférentiellement 15 à 25 % d'une huile selon l'une des revendications 1 à 10.

13. Utilisation d'une huile selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 comme additif modificateur de friction.

14. Utilisation d'une huile selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 comme base lubrifiante.

15. Procédé de production d'une huile selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 comprenant :

i) une première étape de transestérification, d'un polyol de formule (III) :



(III)

où les groupements R1 à R4 sont des chaînes aliphatiques comportant de 1 à 10 atomes de carbone, préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone, par un ou plusieurs esters méthyliques d'acides gras courts saturés comportant de 7 à 12 atomes de carbone, en présence d'un catalyseur basique de transestérification homogène ou hétérogène, préférentiellement choisi parmi le méthylate de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de sodium, l'oxyde de manganèse ou l'oxyde de zinc, dans un rapport molaire initial alcool/ ester méthyliques acides gras courts saturés compris entre 1/5 et 1/2,5, comprenant les étapes de :

i.1 : introduction à une température de l'ordre de 20 à 25°C, dans le mélange réactionnel constitué par le polyol et le ou les esters méthyliques acides gras courts saturés, du catalyseur,

i.2. montée en température du mélange réactionnel jusqu'à une température supérieure à 150°C, suivie de

(ii) une deuxième étape de transestérification d'un ou plusieurs produits de réaction obtenus à la première étape (i), par un ou plusieurs esters méthyliques d'acides gras insaturés longs comprenant de 14 à 22 atomes de carbone, et comportant de préférence une seule insaturation, en présence d'un catalyseur basique de transestérification homogène ou hétérogène, préférentiellement choisi parmi le méthylate de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de sodium, l'oxyde de manganèse ou l'oxyde de zinc, préférentiellement identique à celui de la première étape (i),

comprenant les étapes de :

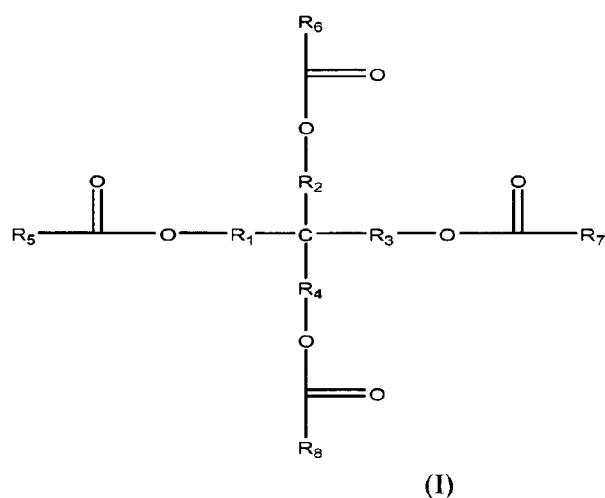
ii.1 : mesure, selon la norme NF T 60-231 de l'indice d'hydroxyle du milieu de départ constitué par une quantité déterminée d'un ou plusieurs produits d'une première étape (i), et calcul du nombre de moles d'hydroxyle non estérifiées de polyol, n OH, présentes dans ledit milieu,

ii.2 : introduction, dans ledit milieu, à une température de l'ordre de 20 à 25°C, de N moles du ou des esters méthyliques d'acides gras insaturés longs, dans un rapport molaire N/nOH compris entre 0,8 et 1,2, préférentiellement égal à 1,

ii.3 : introduction, dans ledit milieu, à une température de l'ordre de 20 à 25°C, d'une quantité du catalyseur représentant entre 0,5 et 1,5 % en masse, de la quantité d'esters méthyliques d'acides gras insaturés longs introduits en étape ii.2,

## Patentansprüche

1. Öl, das mindestens einen Tetraester nach der allgemeinen Formel (I) umfasst:



wobei:

- die Gruppen  $R_1, R_2, R_3, R_4$  aliphatische Ketten mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen sind,
- die Gruppen  $R_5, R_6, R_7, R_8$  entweder kurze Paraffinketten mit 6 bis 11 Kohlenstoffatomen oder lange Olefinketten mit 13 bis 21 Kohlenstoffatomen sind,
- mindestens eine der Gruppen  $R_5, R_6, R_7, R_8$  eine kurze Paraffinkette mit 6 bis 11 Kohlenstoffatomen ist und mindestens eine der Gruppen  $R_5, R_6, R_7$  oder  $R_8$  eine lange Olefinkette mit 13 bis 21 Kohlenstoffatomen ist,

wobei

das Verhältnis zwischen der Anzahl der Mole langer Fettsäuren mit 14 bis 22 Kohlenstoffatomen und der Anzahl der Mole kurzer Fettsäuren mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen zwischen 0,3 und 2,5 ist, wobei das Verhältnis auf der Zusammensetzung aus Fettsäuremethylestern bestimmt wird, die aus diesem Öl durch Umsetzung der Normen NF ISO 5509 und NF ISO 5508 hergestellt ist,

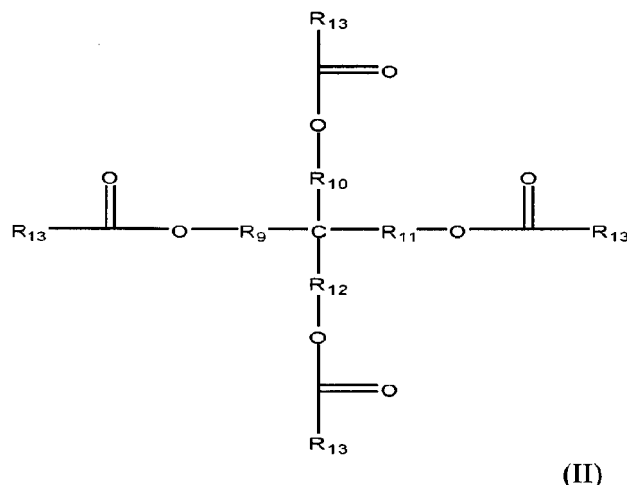
und wobei

das Öl mindestens 15 Gew.%, vorzugsweise mindestens 18 Gew.-% Tetraester der Formel (I) umfasst, wobei zwei der Gruppen  $R_5, R_6, R_7, R_8$  kurze Paraffinketten mit 6 bis 11 Kohlenstoffatomen sind und zwei der Gruppen  $R_5, R_6, R_7, R_8$  lange Olefinketten mit 13 bis 21 Kohlenstoffatomen sind.

2. Öl nach Anspruch 1, wobei  $R_1, R_2, R_3, R_4$  aliphatische Ketten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind.

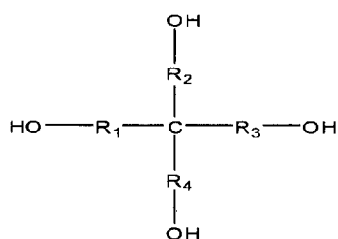
3. Öl nach einem der Ansprüche 1 bis 2, wobei die langen Fettsäuremethylester mit 14 bis 22 Kohlenstoffatomen in der Fettsäuremethylesterzusammensetzung, die aus dem Öl durch Umsetzung der Normen NF ISO 5509 und NF ISO 5508 hergestellt wird, mehrheitlich einfach ungesättigt sind.

4. Öl nach einem der Ansprüche 1 bis 3, das mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise 35 Gew.-% Tetraester der Formel (I) umfasst, wobei mindestens zwei der Gruppen  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  lange Olefinketten mit 13 bis 21 Kohlenstoffatomen und/oder Tetraester mit der allgemeinen Formel (II)



entsprechen, wobei  $R_9$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  aliphatische Ketten mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, sind, und  $R_{13}$  eine lange Olefinkette mit 13 bis 21 Kohlenstoffatomen ist.

5. Öl nach Anspruch 4, das höchstens 10 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 7 Gew.-% Tetraester der Formel (II) umfasst.
6. Öl nach einem der Ansprüche 1 bis 5, das höchstens 25 Gew.-% Tetraester der Formel (I) umfasst, wobei drei der Gruppen  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  lange Olefinketten mit 13 bis 21 Kohlenstoffatomen sind.
7. Öl nach einem der Ansprüche 1 bis 6, das mindestens 85 Gew.-% totale oder partielle Ester umfasst, die durch Reaktion eines oder mehrerer Polyole der Formel (III)



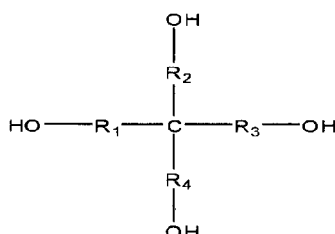
(III)

gewonnen werden, wobei  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  aliphatische Ketten mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, mit einer oder mehreren langen ungesättigten Fettsäuren mit 14 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder einer oder mehreren kurzen gesättigten Fettsäuren mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen sind.

8. Öl nach einem der Ansprüche 1 bis 7, das mindestens 30 Gew.-% Tetraester der Formel (I) mit 40 bis 70 Kohlenstoffatomen und mindestens 15 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 20 Gew.-% Tetraester der Formel (I) mit 45 bis 60 Kohlenstoffatomen umfasst.
9. Öl nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Verhältnis zwischen der Anzahl der Mole langer Fettsäuren mit 14 bis 22 Kohlenstoffatomen und der Anzahl der Mole kurzer Fettsäuren mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen zwischen 1,5 und 2,5, vorzugsweise zwischen 1,6 und 2, inklusive ist, wobei das Verhältnis auf der Zusammensetzung aus Fettsäuremethylestern bestimmt wird, die aus dem Öl durch Umsetzung der Normen NF ISO 5509 und NF ISO

5508 hergestellt ist.

10. Öl nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Verhältnis zwischen der Anzahl der Mole langer Fettsäuren mit 14 bis 22 Kohlenstoffatomen und der Anzahl der Mole kurzer Fettsäuren mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen zwischen 0,4 und 1,1, vorzugsweise zwischen 0,42 und 1 ist, wobei das Verhältnis auf der Zusammensetzung aus Fettsäuremethylestern bestimmt wird, die aus dem Öl durch Umsetzung der Normen NF ISO 5509 und NF ISO 5508 hergestellt wird.
11. Schmiermittelzusammensetzung, die ein Öl nach einem der Ansprüche 1 bis 10 umfasst.
12. Schmiermittelzusammensetzung nach Anspruch 11, die 10 bis 99 % oder 10 bis 70 % oder 10 bis 40 % oder auch 10 bis 50 % oder 15 bis 30 %, noch vorzugsweiser 15 bis 25 %, eines Öls nach einem der Ansprüche 1 bis 10 umfasst.
13. Verwendung eines Öls nach einem der Ansprüche 1 bis 10 als reibungsveränderndes Additiv.
14. Verwendung eines Öls nach einem der Ansprüche 1 bis 10 als Schmiermittelbasis.
15. Herstellungsverfahren eines Öls nach einem der Ansprüche 1 bis 10, das umfasst:
- i) einen ersten Schritt der Transesterifizierung eines Polyols der Formel (III):



(III)

wobei die Gruppen  $\text{R}_1$  bis  $\text{R}_4$  aliphatische Ketten mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, sind, durch einen oder mehrere kurze gesättigte Fettsäuremethylester mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, in Anwesenheit eines basischen Katalysators homogener oder heterogener Transesterifizierung, vorzugsweise ausgewählt aus dem Natriummethylat, dem Kaliumhydroxid, dem Natriumhydroxid, dem Manganodioxid oder dem Zinkoxid, in einem anfänglichen Verhältnis Alkohol/kurze gesättigte Fettsäuremethylester zwischen 1/5 und 1/2,5 inklusive, mit den folgenden Schritten:

- i.1. Einleiten des Katalysators bei einer Temperatur in der Größenordnung von 20 bis 25 °C in das Reaktionsgemisch, das von dem Polyol und dem oder den kurzen gesättigten Fettsäuremethylestern gebildet ist,
- i.2. Erhöhen der Temperatur des Reaktionsgemischs bis auf eine Temperatur über 150 °C, gefolgt von

(ii) einem zweiten Schritt der Transesterifizierung eines oder mehrerer Reaktionsprodukte aus dem ersten Schritt (i) durch einen oder mehrere lange ungesättigte Fettsäuremethylester mit 14 bis 22 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise einem einzigen ungesättigten Zustand, in Anwesenheit eines basischen Katalysators homogener oder heterogener Transesterifizierung, vorzugsweise ausgewählt aus dem Natriummethylat, dem Kaliumhydroxid, dem Natriumhydroxid, dem Manganodioxid oder dem Zinkoxid, vorzugsweise identisch mit dem des ersten Schritts (i), mit den folgenden Schritten:

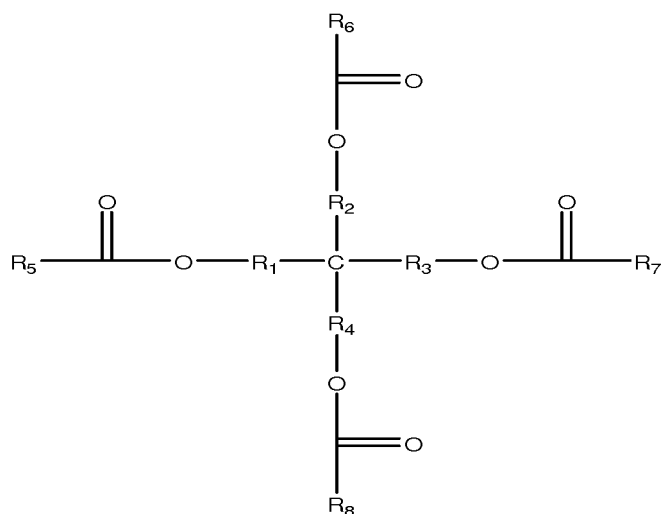
ii.1: Messen des Hydroxyindexes des Ausgangsmediums, das von einer bestimmten Menge eines oder mehrerer Produkte eines ersten Schritts (i) gebildet ist, gemäß der Norm NF T 60-231 und Berechnen der Anzahl der nicht mit Polyol veresterten Hydroxymole  $n$  OH, die in dem Medium vorhanden sind,

ii.2: Einleiten von  $N$  Molen des oder der langen ungesättigten Fettsäuremethylester in einem molaren Verhältnis  $N/nOH$  zwischen 0,8 und 1,2, vorzugsweise gleich 1, inklusive in das Medium bei einer Temperatur in der Größenordnung von 20 bis 25 °C,

ii.3: Einleiten einer Menge des Katalysators, die zwischen 0,5 und 1,5 Massenprozent der in Schritt ii.2 eingeleiteter Menge langer ungesättigter Fettsäuremethylester entspricht, in das Medium bei einer Temperatur in der Größenordnung von 20 bis 25 °C.

## Claims

1. An oil comprising at least one tetraester fitting the general formula (I):



(I)

wherein:

- the groups  $R_1, R_2, R_3, R_4$  are aliphatic chains including from 1 to 10 carbon atoms
- the groups  $R_5, R_6, R_7, R_8$  are either short paraffinic chains including from 6 to 11 carbon atoms, or long olefinic chains including from 13 to 21 carbon atoms;
- at least one of the groups  $R_5, R_6, R_7, R_8$  is a short paraffinic chain including from 6 to 11 carbon atoms and at least one the groups  $R_5, R_6, R_7, R_8$  is a long olefinic chain including from 13 to 21 carbon atoms,

wherein,

the ratio between the number of moles of long fatty acids comprising from 14 to 22 carbon atoms and the number of moles of short fatty acids comprising from 7 to 12 carbon atoms, is comprised between 0.3 and 2.5, the ratio being determined on the composition of fatty methyl esters obtained from said oil by applying the NF ISO 5509 and NF ISO 5508 standards,

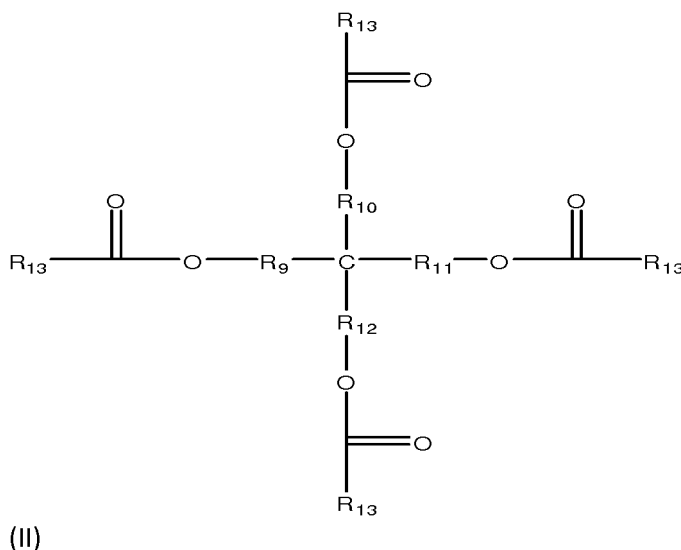
and wherein,

said oil comprises at least 15 % by weight, preferentially at least 18 % by weight, of tetraester(s) of formula (I) wherein 2 of the groups  $R_5, R_6, R_7, R_8$  are short paraffinic chains including from 6 to 11 carbon atoms, and 2 of the groups  $R_5, R_6, R_7, R_8$  are long olefinic chains including from 13 to 21 carbon atoms.

2. The oil according to claim 1 wherein  $R_1, R_2, R_3, R_4$  are aliphatic chains including from 1 to 4 carbon atoms.

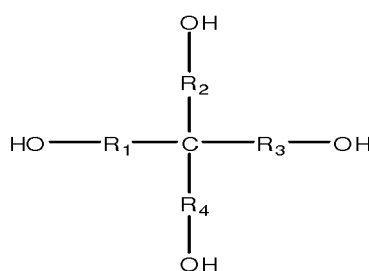
3. The oil according to any of claims 1 to 2, wherein the long fatty acid methyl esters comprising from 14 to 22 carbon atoms are in majority mono-unsaturated, in the composition of fatty acid methyl esters obtained from said oil by applying the NF ISO 5509 and NF ISO 5508 standards.

4. The oil according to any of claims 1 to 3 comprising at least 30% by weight, preferentially 35% by weight of tetraesters of formula (I), wherein at least two of the groups  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  are long olefinic chains including from 13 to 21 carbon atoms and/or of a tetraester fitting the general formula (II)



wherein  $R_9$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  are aliphatic chains including from 1 to 10 carbon atoms, preferentially from 1 to 4 carbon atoms, and  $R_{13}$  is a long olefinic chain including from 13 to 21 carbon atoms.

5. The oil according to claim 4 comprising at most 10%, preferentially at most 7% by weight of tetraesters of formula (II).
6. The oil according to any of claims 1 to 5, comprising at most 25% by weight of tetraester of formula (I) wherein 3 of the groups  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  are long olefinic chains including from 13 to 21 carbon atoms.
7. The oil according to any of claims 1 to 6 comprising at least 85% by weight of partial or total ester(s) obtained by reaction of one or more polyols of formula (III)



(III)

wherein  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  are aliphatic chains including from 1 to 10 carbon atoms, preferentially from 1 to 4 carbon atoms, with one or more long unsaturated fatty acids comprising 14 to 22 carbon atoms and/or one or more short saturated fatty acids comprising 7 to 12 carbon atoms.

8. The oil according to any of claims 1 to 7 comprising at least 30% by weight of tetraesters of formula (I) including 40 to 70 carbon atoms and at least 15% by weight, preferentially at least 20% by weight of tetraesters of formula (I) including 45 to 60 carbon atoms.
9. The oil according to any of claims 1 to 8, wherein the ratio between the number of moles of long fatty acids comprising

from 14 to 22 carbon atoms and the number of moles of short fatty acids comprising from 7 to 12 carbon atoms, is comprised between 1.5 and 2.5, preferentially between 1.6 and 2, the ratio being determined on the composition of fatty acid methyl esters obtained from said oil by applying the NF ISO 5509 and NF ISO 5508 standards.

10. The oil according to any of claims 1 to 8, wherein the ratio between the number of moles of long fatty acids comprising from 14 to 22 carbon atoms and the number of moles of short fatty acids comprising from 7 to 12 carbon atoms, is comprised between 0.4 and 1.1, preferentially between 0.42 and 1, the ratio being determined on the composition of fatty acid methyl esters obtained from said oil by applying the NF ISO 5509 and NF ISO 5508 standards.

11. A lubricating composition comprising an oil according to any of claims 1 to 10.

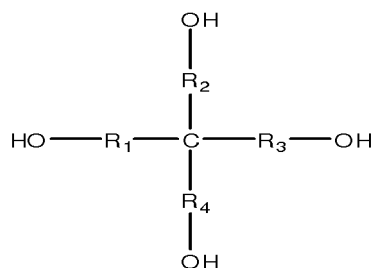
12. The lubricating composition according to claim 11 comprising from 10 to 99% or 10 to 70%, or 10 to 40%, or further 10 to 50%, or from 15 to 30%, still more preferentially 15 to 25% of an oil according to one of claims 1 to 14.

13. The use of an oil according to any of claims 1 to 10 as a friction modifier additive.

14. The use of an oil according to any of claims 1 to 10 as a lubricant base.

15. A method for producing an oil according to any of claims 1 to 10 comprising:

i) a first step for transesterification of a polyol of formula (III):



(III)

wherein the groups  $\text{R}_1$  to  $\text{R}_4$  are aliphatic chains including from 1 to 10 carbon atoms, preferentially from 1 to 4 carbon atoms, by one or more saturated short fatty acid methyl esters including from 7 to 12 carbon atoms, in the presence of a homogeneous or heterogeneous basic transesterification catalyst, preferentially selected from sodium methylate, potassium hydroxide, sodium hydroxide, manganese oxide or zinc oxide, in an initial alcohol/saturated fatty acid methyl esters molar ratio comprised between 1/5 and 1/2.5, comprising the steps of:

i.1: introducing the catalyst at a temperature of the order of 20 to 25°C, into the reaction mixture formed by the polyol and the saturated short fatty acid methyl ester(s),

i.2. raising the temperature of the reaction mixture up to a temperature above 150°C,

followed by

(ii) a second step for transesterification of one or more reaction products obtained in the first step (i), by one or more long unsaturated fatty acid methyl esters comprising from 14 to 22 carbon atoms, and preferably including a single unsaturation,

in the presence of a homogeneous or heterogeneous basic transesterification catalyst preferentially selected from sodium methylate, potassium hydroxide, sodium hydroxide, manganese oxide or zinc oxide, preferentially identical with that of the first step (i),

comprising the steps of:

ii.1: measuring, according to the NF T 60-231 standard, the hydroxyl number of the starting medium formed

by a determined amount of one or more products from a first step (i), and calculating the number of moles of non-esterified polyol hydroxyls,  $n\text{OH}$ , present in said medium,

**ii.2:** introducing into said medium at a temperature of the order of 20 to 25°C, N moles of long unsaturated fatty acid methyl ester(s) in a  $N/n\text{OH}$  molar ratio comprised between 0.8 and 1.2, preferentially equal to 1,

**ii.3:** introducing into said medium at a temperature of the order of 20 to 25°C, an amount of the catalyst representing between 0.5 and 1.5% by mass of the amount of long saturated fatty acid methyl esters introduced in step ii.2.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



**RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION**

*Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.*

**Documents brevets cités dans la description**

- WO 9739086 A [0006]