

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①1 N° de publication : **3 109 582**

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

②1 N° d'enregistrement national : **20 04219**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 07 C 67/08** (2019.12), C 07 C 69/675, C 08 G 63/
06, C 10 M 105/34, A 61 K 8/37, A 61 K 47/14

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 PROCÉDE DE FABRICATION D'ESTOLIDES ESTER ET COMPOSITION D'ESTOLIDES ESTER.

②2 Date de dépôt : 28.04.20.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public
de la demande : 29.10.21 Bulletin 21/43.

④5 Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 06.05.22 Bulletin 22/18.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : *TOTAL MARKETING SERVICES
Société par actions simplifiée —FR et NYCO Société
par actions simplifiée — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : Crozet Delphine, Limoges Alice, Faye
Djibril, Travert Yves et Hervé Grégoire.

⑦3 Titulaire(s) : TOTAL MARKETING SERVICES
Société par actions simplifiée, NYCO Société par
actions simplifiée.

⑦4 Mandataire(s) : AUGUST DEBOUZY.

FR 3 109 582 - B1



Description

Titre de l'invention : PROCEDE DE FABRICATION D'ESTOLIDES ESTER ET COMPOSITION D'ESTOLIDES ESTER

DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

- [0001] L'invention concerne un procédé de préparation d'une composition d'estolides ester présentant une sélectivité améliorée envers les monoestolides ester et un bon taux de conversion.
- [0002] L'invention concerne également une composition d'estolides ester susceptible d'être obtenue par le procédé de l'invention et son utilisation comme huile de base dans une composition lubrifiante. La composition d'estolides ester selon l'invention peut aussi être utilisée dans des compositions cosmétiques ou pharmaceutiques.

ETAT DE LA TECHNIQUE

- [0003] Les compositions lubrifiantes, aussi appelées les lubrifiants, sont largement utilisées pour réduire le frottement entre les surfaces de pièces mobiles et ainsi réduire l'usure et prévenir les dégradations à la surface de ces pièces. Les lubrifiants comprennent typiquement une huile de base et un ou plusieurs additifs fonctionnels.
- [0004] Lorsque la composition lubrifiante est soumise à de fortes contraintes (i.e. fortes pressions) lors de son utilisation, les compositions lubrifiantes dont l'huile de base est constituée d'hydrocarbures ont tendance à se dégrader et les pièces sont alors endommagées.
- [0005] Les fabricants de lubrifiants doivent constamment améliorer leurs formulations pour répondre aux exigences accrues en matière d'économie de carburant tout en maintenant la propreté des moteurs et en réduisant les émissions. Ces exigences obligent les fabricants à se pencher sur leurs capacités de formulation et/ou à rechercher de nouvelles huiles de base qui peuvent répondre aux exigences de performance.
- [0006] Pour fabriquer des lubrifiants, tels que les huiles moteur, les fluides de transmission, les huiles pour engrenages, les huiles lubrifiantes industrielles, les huiles pour le travail des métaux, etc., on commence typiquement par une huile d'origine pétrolière de grade lubrifiante provenant d'une raffinerie, ou d'un fluide pétrochimique polymérisé approprié. Dans cette huile de base, des additifs y sont mélangés pour améliorer les propriétés et les performances, comme l'augmentation du pouvoir lubrifiant, les propriétés anti-usure et anti-corrosion, et la résistance du lubrifiant à la chaleur et/ou à l'oxydation. Ainsi, divers additifs tels que les antioxydants, les inhibiteurs de corrosion, les agents dispersants, les agents antimousse, les désactivateurs de métaux et

d'autres additifs pouvant être utilisés dans les formulations de lubrifiants, peuvent être ajoutés en quantités efficaces classiques.

- [0007] Les préoccupations et restrictions environnementales conduisent les industriels à trouver des alternatives aux sources d'origine pétrolière (fossile). Les huiles d'origine végétale ou animale se sont donc avérées être des sources intéressantes d'huiles de base. En particulier, ces huiles d'origine végétale ou animale peuvent être transformées en acide ou en ester par des procédés classiques.
- [0008] Dans la classification API des huiles de base, les esters sont référencés comme huiles de base du groupe V. Les esters synthétiques peuvent être utilisés à la fois comme huile de base et comme additif dans les lubrifiants. En comparaison avec les huiles minérales moins chères, mais moins sûres pour l'environnement, les esters synthétiques étaient surtout utilisés comme huiles de base dans les cas où le comportement viscosité/température devait répondre à des exigences strictes. Les questions de plus en plus importantes de l'acceptation environnementale et de la biodégradabilité sont à l'origine du désir de trouver des alternatives à l'huile minérale comme matière première dans les applications de lubrification.
- [0009] Les marchés de la cosmétique, de la dermatologie ou encore de la pharmacie sont de plus en plus demandeurs d'ingrédient d'origine biologique pour la formulation de leurs produits. Alors que les actifs, les émulsifiants et les huiles végétales biosourcés ont été fortement développés ces dernières années et sont maintenant largement disponibles sur le marché, les émoullients d'origine 100% biologique restent encore rares.
- [0010] Les émoullients actuellement utilisés en cosmétique sont soit des isoparaffines issue de la pétrochimie (principalement l'isododécane et l'isohexadécane), des huiles blanches, des huiles silicones ou des huiles à base d'esters (synthétiques ou naturelles). Les isoparaffines, les huiles blanches et les huiles silicones sont largement diffusées car elles sont très stables et sans odeur mais ne sont pas issues de ressource renouvelable. Bien que les silicones volatiles telles que la cyclométhicone aient été longtemps considérées comme des émoullients et solvants inoffensifs pour la peau (International Journal of Toxicology, Vol. 10, n°1, pp. 9-19, 1991), des craintes se sont exprimées ces dernières années concernant leurs potentiels effets délétères sur l'environnement, voire sur la santé humaine (en particulier en ce qui concerne l'octaméthylcyclotétrasiloxane).
- [0011] Les préoccupations et restrictions environnementales conduisent les industriels à trouver des alternatives aux sources d'origine pétrolière (fossile). Les huiles d'origine végétale ou animale se sont donc avérées être des sources intéressantes d'huiles de base ou d'émoullient. En particulier, ces huiles d'origine végétale ou animale peuvent être transformées en acide ou en ester par des procédés classiques. Ces acides peuvent ensuite être transformés en alcools insaturés par exemple à partir d'huile triglycérides,

- par une ou plusieurs étapes d'hydrogénation des acides gras ou des esters méthyliques.
- [0012] Les estolides sont des huiles de base biodégradables et d'origine biologique pouvant être utilisées dans des lubrifiants.
- [0013] Le document US 2015/0094246 décrit des compositions d'estolides destinées à être utilisées dans des compositions lubrifiantes. Ce document décrit un procédé de préparation dans lequel des acides gras de type acides oléiques, sont mis à réagir en présence d'un catalyseur, cette étape de réaction étant suivi d'une étape de distillation centrifuge de type Myers 15, à 200 ou à 300°C sous une pression absolue de 12 microns (0,012 torr) afin de retirer les monoestolides.
- [0014] S.C. Cermak et al, J. Am. Oil Chem. Soc. (2013) 90 :1895-1902, ont décrit la préparation d'estolides à partir d'une composition d'acides gras insaturés comprenant 90% d'acides oléique et d'acide butyrique ou acétique. Ce document divulgue une étape de séparation par distillation sous vide des monoestolides des polyestolides.
- [0015] Plusieurs réactions entrent en compétition lorsqu'il convient de faire réagir des acides gras insaturés ou des esters d'acides gras insaturés avec des acides saturés en présence d'un catalyseur. Ainsi, la réaction visée pour former les estolides est une réaction d'addition de la fonction acide sur une double liaison carbone-carbone. Or, des réactions de transestérification peuvent se produire. La réaction entre l'acide insaturé ou son ester avec l'acide gras insaturé peut également mener à des polyestolides.
- [0016] Les procédés décrits dans l'art antérieur ne permettent pas d'obtenir une sélectivité satisfaisante envers le monoestolide ester tout en conservant un bon taux de conversion.
- [0017] La demanderesse a trouvé de manière surprenante qu'il était possible d'obtenir une composition d'estolides avec une grande sélectivité envers les monoestolides, et ce avec une conversion satisfaisante.

Résumé de l'invention

- [0018] L'invention concerne un procédé de préparation d'une composition C5 d'estolides ester, ledit procédé comprenant :
- [0019] a) La mise à disposition d'une composition C1 comprenant au moins un acide hydroxycarboxylique comportant de 10 à 30 atomes de carbone,
- b) Suivi de :
- [0020] b1) l'introduction d'une composition C2 comprenant au moins un acide saturé comportant de 2 à 18 atomes de carbone sur la composition C1, afin d'obtenir une composition C3 d'estolides acide, le ratio molaire acide hydroxycarboxylique/acide gras saturé étant d'au moins 1/2, puis l'introduction d'une composition C4 comprenant au moins un alcool saturé comportant de 1 à 16 atomes de carbone sur la composition C3,

[0021] ou

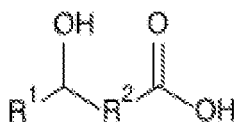
[0022] b2) l'introduction d'une composition C4 comprenant au moins un alcool saturé comportant de 1 à 16 atomes de carbone sur la composition C1, afin d'obtenir une composition C6 d'esters de l'acide hydroxycarboxylique, puis l'introduction d'une composition C2 comprenant au moins un acide saturé comportant de 2 à 18 atomes de carbone sur la composition C6, le ratio molaire ester d'acide hydroxycarboxylique/acide gras saturé étant d'au moins 1/1,3,

[0023] c) Obtention d'une composition C5 d'estolides ester.

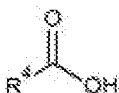
[0024] Selon un mode de réalisation de l'invention, le ratio molaire acide hydroxycarboxylique/acide gras saturé va de 1/2 à 1/8, de préférence de 1/2 à 1/6 lorsque le procédé est mis en œuvre selon la voie b1) et le ratio molaire ester d'acide hydroxycarboxylique/acide gras saturé va de 1/1,4 à 1/6, de préférence de 1/1,4 à 1/4 lorsque le procédé est mis en œuvre selon la voie b2).

[0025] Selon un mode de réalisation de l'invention, l'acide hydroxycarboxylique répond à la formule (1), l'acide gras saturé répond à la formule (2) et l'alcool saturé répond à la formule (4) :

[0026] [Chem.1]



[0027] [Chem.2]



[0028] [Chem.4]



[0029] dans laquelle :

[0030] R¹ représente un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 27 atomes de carbone, de préférence de 3 à 18 atomes de carbone, de préférence encore de 5 à 12 atomes de carbone,

[0031] R² représente un radical divalent alkylène linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 27 atomes de carbone, de préférence de 4 à 22 atomes de carbone, de préférence encore de 8 à 18 atomes de carbone,

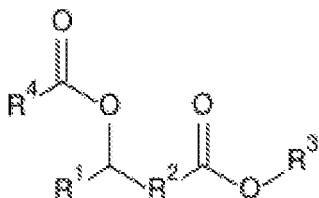
[0032] étant entendu que le nombre total d'atomes de carbone de R¹ et R² va de 8 à 28, de préférence de 6 à 24 atomes de carbone, de préférence encore de 10 à 20 atomes de carbone,

[0033] R³ représente un radical monovalent alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 16 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, avantageusement de 1 à 10 atomes de carbone,

[0034] R⁴ représente un radical monovalent alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 17 atomes de carbone, de préférence un alkyle linéaire ou ramifié comportant de 2 à 12 atomes de carbone, avantageusement un alkyle linéaire comportant de 4 à 12 atomes de carbone.

[0035] Selon un mode de réalisation de l'invention, la composition d'estolides ester C5 comprend des monoestolides de formule (7) :

[0036] [Chem.7]



[0037] dans laquelle R¹, R², R³ et R⁴ ont la même définition que celle donnée ci-dessus.

[0038] Selon un mode de réalisation de l'invention, le catalyseur pour la réaction d'addition de l'acide gras est mis en œuvre en une proportion allant de 0,01 à 0,1% en poids, de préférence de 0,02 à 0,08% en poids, par rapport au poids total du milieu réactionnel.

[0039] Selon un mode de réalisation de l'invention, le procédé comprend :

[0040] b1) la réaction dudit acide saturé sur la fonction hydroxyle dudit acide hydroxycarboxylique à une température allant de 120 à 280°C, afin d'obtenir des estolides acide, puis la réaction dudit alcool saturé sur la fonction acide des estolides acide à une température allant de 120 à 280°C, afin d'obtenir une composition C5 d'estolides ester,

[0041] ou

[0042] b2) la réaction dudit alcool saturé sur la fonction acide des esters de l'acide hydroxycarboxylique à une température allant de 120 à 280°C, afin d'obtenir des esters de l'acide hydroxycarboxylique et de l'alcool, puis la réaction dudit acide saturé sur la fonction hydroxyle des esters de l'acide hydroxycarboxylique et de l'alcool à une température allant de 120 à 280°C, afin d'obtenir une composition C5 d'estolides ester.

[0043] Selon un mode de réalisation de l'invention, le procédé est mis en œuvre selon la voie b1).

[0044] La présente invention concerne également une composition d'estolides ester susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'invention, comprenant, par rapport au poids total des estolides :

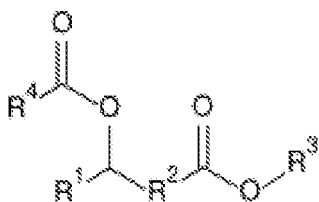
[0045] - plus de 50% à 99,9% en poids de monoestolide(s) ester répondant à la formule (7),
et

[0046] - de 0,1 à moins de 50% en poids de polyestolide(s) ester répondant à la formule (8),

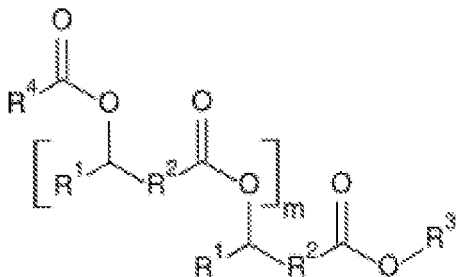
[0047] avec

[0048]

[Chem.7]



[0049] [Chem.8]



[0050] dans lesquelles :

[0051] R¹ représente un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 27 atomes de carbone, de préférence de 3 à 18 atomes de carbone, de préférence encore de 5 à 12 atomes de carbone,

[0052] R² représente un radical divalent alkylène linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 27 atomes de carbone, de préférence de 4 à 22 atomes de carbone, de préférence encore de 8 à 18 atomes de carbone,

[0053] étant entendu que le nombre total d'atomes de carbone de R¹ et R² va de 8 à 28, de préférence de 6 à 24 atomes de carbone, de préférence encore de 10 à 20 atomes de carbone,

[0054] R³ représente un radical monovalent alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 16 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, avantageusement de 1 à 10 atomes de carbone,

[0055] R⁴ représente un radical monovalent alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 17 atomes de carbone, de préférence un alkyle linéaire ou ramifié comportant de 2 à 12 atomes de carbone, avantageusement un alkyle linéaire comportant de 4 à 12 atomes de carbone, et

[0056] m est un nombre différent de zéro, typiquement allant de 1 à 4.

[0057] L'invention concerne également l'utilisation de la composition d'estolides ester selon l'invention, comme huile de base dans une composition lubrifiante ou comme émoullient dans une composition cosmétique ou pharmaceutique.

[0058] Enfin, l'invention concerne une composition lubrifiante comprenant la composition d'estolides ester selon l'invention et au moins une huile de base différente des estolides ester et/ou au moins un additif différent des estolides ester.

[0059] Le procédé de l'invention permet d'obtenir une bonne sélectivité envers la formation

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

[0060] Le procédé selon l'invention permet de s'affranchir d'une étape de séparation des monoestolides des polyestolides, étape pouvant parfois être difficile à mettre en œuvre.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

[0061] L'invention concerne un procédé de préparation d'une composition C5 d'estolides ester, ledit procédé comprenant :

[0062] a) La mise à disposition d'une composition C1 comprenant au moins un acide hydroxycarboxylique comportant de 10 à 30 atomes de carbone,

b) Suivi de :

[0063] b1) l'introduction d'une composition C2 comprenant au moins un acide saturé comportant de 2 à 18 atomes de carbone sur la composition C1, afin d'obtenir une composition C3 d'estolides acide, le ratio molaire acide hydroxycarboxylique/acide gras saturé étant d'au moins 1/2, puis l'introduction d'une composition C4 comprenant au moins un alcool saturé comportant de 1 à 16 atomes de carbone sur la composition C3,

[0064] ou

[0065] b2) l'introduction d'une composition C4 comprenant au moins un alcool saturé comportant de 1 à 16 atomes de carbone sur la composition C1, afin d'obtenir une composition C6 d'esters de l'acide hydroxycarboxylique, puis l'introduction d'une composition C2 comprenant au moins un acide saturé comportant de 2 à 18 atomes de carbone sur la composition C6, le ratio molaire ester d'acide hydroxycarboxylique/acide gras saturé étant d'au moins 1/1,3,

[0066] c) Obtention d'une composition C5 d'estolides ester.

[0067] Ainsi, le procédé selon l'invention comprend typiquement :

- [0068] – la réaction de la fonction acide d'au moins un acide saturé comportant de 2 à 18 atomes de carbone sur la fonction hydroxyle d'au moins un acide hydroxycarboxylique comportant de 10 à 30 atomes de carbone ou de l'ester dudit acide hydroxycarboxylique, et
- la réaction de la fonction alcool d'au moins un alcool saturé comportant de 1 à 16 atomes de carbone avec la fonction acide d'au moins un acide hydroxycarboxylique ou de l'estolide acide issu dudit acide hydroxycarboxylique,

- [0069] étant entendu que la réaction de l'acide gras saturé peut être mis en œuvre avant (mode de réalisation selon b1) ou après la réaction de l'alcool saturé sur l'acide hydroxycarboxylique (mode de réalisation selon b2).
- [0070] Au sens de la présente invention, un « estolide » désigne le produit issu de la réaction d'addition d'une fonction acide carboxylique d'un acide gras saturé sur la fonction hydroxyle d'un acide hydroxycarboxylique. Le terme « estolide » dans la présente invention désignera à la fois un « monoestolide » et un « polyestolide ».
- [0071] Au sens de la présente invention, un « monoestolide » désigne un estolide issu d'une unique réaction d'addition entre une fonction hydroxyle d'un acide hydroxycarboxylique avec une fonction acide d'un acide gras saturé. Le monoestolide peut se présenter sous forme acide ou sous forme ester. Le monoestolide sous forme acide est ensuite estérifié afin d'obtenir un monoestolide ester entrant dans le cadre de la présente invention.
- [0072] Au sens de la présente invention, un « polyestolide » désigne le produit issu de la réaction entre au moins deux composés acides hydroxycarboxyliques éventuellement suivie de la réaction avec un acide gras saturé. Le polyestolide peut se présenter sous forme acide ou sous forme ester en fonction de la forme acide ou ester du composé insaturé. Le polyestolide sous forme acide est ensuite estérifié afin d'obtenir un polyestolide ester entrant dans le cadre de la présente invention.
- [0073] De préférence, le procédé de l'invention ne comprend pas d'étape de distillation sous vide permettant de séparer les monoestolides produits des polyestolides produits. En particulier, le procédé de l'invention ne comprend pas de distillation sous vide de type Myers permettant de séparer les monoestolides des polyestolides.
- [0074] En effet, le procédé de l'invention présente une sélectivité élevée en faveur des monoestolides, de sorte qu'il permet de s'affranchir d'une telle étape de distillation.
- [0075] Il conviendra de noter que le procédé de l'invention peut comprendre une ou plusieurs opérations permettant de séparer l'acide saturé et/ou l'alcool saturé et/ou l'acide hydroxycarboxylique, réactif de départ du procédé de l'invention, ou le monoester d'acide hydroxycarboxylique intermédiaire, de la composition d'estolides ester C5 obtenue à l'issue du procédé. Ces opérations peuvent être des étapes d'évaporation par entraînement (« stripping » en anglais) ou des opérations de distillation, étant entendu que ces opérations de distillation se distinguent des étapes de distillation séparant les monoestolides des polyestolides.
- [0076] Le procédé selon l'invention peut également comprendre une ou plusieurs opérations de lavage pour séparer le catalyseur homogène du produit issu du procédé de l'invention ou une ou plusieurs étapes de filtration pour séparer le catalyseur hétérogène du produit issu du procédé de l'invention.
- [0077] A titre préliminaire on notera que, dans la description et les revendications suivantes,

l'expression « compris entre » doit s'entendre comme incluant les bornes citées.

[0078] Composition C1 d'acides hydroxycarboxyliques

[0079] Le procédé de l'invention met en œuvre au moins un acide hydroxycarboxylique en tant que réactif pour la réaction avec l'acide gras saturé ou avec l'alcool saturé.

[0080] Au sens de la présente invention, l'acide hydroxycarboxylique comprend au moins une fonction acide carboxylique (-COOH) et au moins une fonction hydroxyle (-OH). De préférence, l'acide hydroxycarboxylique comprend une unique fonction acide carboxylique et une unique fonction hydroxyle. De préférence encore, l'acide hydroxycarboxylique est un acide saturé qui ne comprend typiquement pas de fonction autre que la fonction acide carboxylique et la fonction hydroxyle.

[0081] Selon un mode de réalisation préféré, l'acide hydroxycarboxylique comporte une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée, de préférence linéaire.

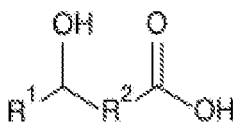
[0082] L'acide hydroxycarboxylique mis en œuvre dans l'invention comporte de 10 à 30 atomes de carbone, de préférence de 12 à 24 atomes de carbone, de préférence encore de 14 à 20 atomes de carbone.

[0083] Selon un mode de réalisation préféré, l'acide hydroxycarboxylique mis en œuvre dans l'invention comporte au moins une fonction hydroxyle portée par un atome de carbone secondaire (composé dit de type alcool secondaire).

[0084] Selon un mode de réalisation, l'acide hydroxycarboxylique mis en œuvre dans l'invention comporte au moins une fonction acide carboxylique portée par un atome de carbone secondaire.

[0085] De préférence, l'acide hydroxycarboxylique répond à la formule (1) :

[0086] [Chem.1]



[0087] Dans laquelle :

[0088] R¹ représente un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 27 atomes de carbone, de préférence de 3 à 18 atomes de carbone, de préférence encore de 5 à 12 atomes de carbone,

[0089] R² représente un radical divalent alkylène linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 27 atomes de carbone, de préférence de 4 à 22 atomes de carbone, de préférence encore de 8 à 18 atomes de carbone,

[0090] étant entendu que le nombre total d'atomes de carbone de R¹ et R² va de 8 à 28, de préférence de 6 à 24 atomes de carbone, de préférence encore de 10 à 20 atomes de carbone.

[0091] De préférence, dans la formule (1) :

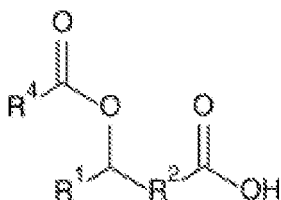
[0092] – R¹ représente un radical alkyle linéaire comprenant de 3 à 18 atomes de

- carbone, de préférence de 5 à 12 atomes de carbone,
- R² représente un radical divalent alkylène linéaire comprenant de 4 à 22 atomes de carbone, de préférence de 8 à 18 atomes de carbone,
- [0093] étant entendu que le nombre total d'atomes de carbone de R¹ et R² va de 6 à 24 atomes de carbone, de préférence de 10 à 20 atomes de carbone.
- [0094] De préférence, l'acide hydroxycarboxylique mis en œuvre dans l'invention est l'acide 12-hydroxystéarique.
- [0095] Typiquement, la composition C1 mise en œuvre dans l'invention comprend au moins 50% en poids d'acide(s) hydroxycarboxylique(s), de préférence au moins 70% en poids, de préférence encore au moins 75% en poids, voire au moins 80% en poids d'acide(s) hydroxycarboxylique(s), par rapport au poids total de la composition C1.
- [0096] De préférence, la composition C1 mise en œuvre dans l'invention comprend au moins 50% en poids d'acide(s) hydroxycarboxylique(s), de préférence au moins 70% en poids, de préférence encore au moins 90% en poids, voire au moins 95% en poids d'acide 12-hydroxystéarique, par rapport au poids total de la composition C1.
- [0097] La composition C1 peut être disponible commercialement.
- [0098] Composition C2 d'acides saturés
- [0099] Le procédé de l'invention met en œuvre au moins un acide saturé comportant de 2 à 18 atomes de carbone, de préférence un acide gras saturé comportant de 5 à 18 atomes de carbone, en tant que réactif afin de réagir sur la fonction alcool :
- [0100] - de l'acide hydroxycarboxylique (de la composition C1) ou
- [0101] - de l'ester de l'acide hydroxycarboxylique et de l'alcool saturé (de la composition C6).
- [0102] De préférence, l'acide saturé est un monoacide saturé.
- [0103] Selon un mode de réalisation, l'acide saturé répond à la formule (2) :
- [0104] [Chem.2]
-
- [0105] dans laquelle R⁴ représente un radical monovalent alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 17 atomes de carbone, de préférence un alkyle linéaire ou ramifié comportant de 4 à 12 atomes de carbone, avantageusement un alkyle linéaire comportant de 5 à 12 atomes de carbone.
- [0106] L'acide saturé peut être un acide linéaire ou ramifié, de préférence linéaire.
- [0107] De préférence, l'acide saturé est un acide gras saturé et comporte de 5 à 12 atomes de carbone. Cette longueur de chaîne permet d'optimiser encore davantage les propriétés à froid de la composition d'estolides issue du procédé.
- [0108] Selon un mode de réalisation, l'acide gras saturé mis en œuvre dans l'invention est

choisi parmi l'acide pentanoïque, l'acide hexanoïque, acide heptanoïque, l'acide octanoïque, l'acide nonanoïque, l'acide décanoïque, l'acide undécanoïque, l'acide laurique et leur mélange.

- [0109] Le procédé selon l'invention peut mettre en œuvre un unique acide gras saturé ou un mélange de plusieurs acides gras saturés. De préférence, le procédé selon l'invention met en œuvre un unique acide gras saturé.
- [0110] On peut également envisager de mettre en œuvre un mélange d'au moins deux acides gras saturés différents. Les proportions peuvent être ajustées en fonction des propriétés recherchées pour la composition d'estolides.
- [0111] La composition C2 comprend typiquement au moins 70% en poids d'acide(s) gras saturé(s), de préférence au moins 90% en poids, de préférence encore au moins 95% en poids, voire au moins 98% en poids d'acide(s) gras saturé(s), par rapport au poids total de la composition C2.
- [0112] De préférence, la composition C2 mise en œuvre dans l'invention comprend au moins 70% en poids d'un même acide gras saturé, de préférence au moins 90% en poids, de préférence encore au moins 95% en poids, voire au moins 98% en poids d'un même acide gras saturé, par rapport au poids total de la composition C2.
- [0113] La composition C2 peut être disponible commercialement et peut être d'origine naturelle ou synthétique, de préférence d'origine naturelle.
- [0114] Composition C3 d'estolides acide
- [0115] La réaction de la fonction hydroxyle de l'acide hydroxycarboxylique et de la fonction acide de l'acide gras saturé conduit à des estolides acide.
- [0116] De préférence, la réaction met en œuvre un excès molaire d'acide gras saturé pour la mise en œuvre de la réaction de la fonction hydroxyle de l'acide hydroxycarboxylique et de la fonction acide de l'acide gras saturé. Selon un mode de réalisation, le ratio molaire acide hydroxycarboxylique/acide gras saturé va de 1/1,5 à 1/6, de préférence de 1/2 à 1/4.
- [0117] Si l'acide hydroxycarboxylique répond à la formule (1) et l'acide gras saturé répond à la formule (2), alors l'estolide acide répondra à la formule (3) :

[0118] [Chem.3]



- [0119] dans laquelle, R¹, R² et R⁴ ont la même signification que dans les formules (1) et (2).
- [0120] Composition C4 d'alcool saturés
- [0121] Le procédé de l'invention met en œuvre au moins un alcool saturé comportant de 1 à

16 atomes de carbone, en tant que réactif afin de réagir sur la fonction acide :

[0122] - de l'acide hydroxycarboxylique (de la composition C1) ou

[0123] - de l'estolide acide (de la composition C3).

[0124] De préférence, l'alcool répond à la formule (4) :

[0125] [Chem.4]



[0126] dans laquelle R3 représente un radical monovalent alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 16 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, avantageusement de 1 à 10 atomes de carbone.

[0127] Selon un mode de réalisation, l'alcool est un alcool primaire ou secondaire comportant de 1 à 16 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, avantageusement de 1 à 10 atomes de carbone.

[0128] Selon un mode de réalisation, l'alcool saturé mis en œuvre dans l'invention est choisi parmi le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, le 1-butanol, le 3-méthylbutanol, l'hexanol, le 1-octanol, le 2-octanol, le 2-éthylhexanol, le 2-méthylhexanol, le 1-décanol, le 2-méthylbutanol, le 1-nonanol, le 1-heptanol, et leur mélange.

[0129] Le procédé selon l'invention peut mettre en œuvre un unique alcool saturé ou un mélange de plusieurs alcools saturés. De préférence, le procédé selon l'invention met en œuvre un unique alcool saturé.

[0130] On peut également envisager de mettre en œuvre un mélange d'au moins deux alcools saturés différents. Les proportions peuvent être ajustées en fonction des propriétés recherchées pour la composition d'estolides ester.

[0131] La composition C4 comprend typiquement au moins 70% en poids d'alcool(s) saturé(s), de préférence au moins 90% en poids, de préférence encore au moins 95% en poids, voire au moins 98% en poids d'alcool(s) saturé(s), par rapport au poids total de la composition C4.

[0132] De préférence, la composition C4 mise en œuvre dans l'invention comprend au moins 70% en poids d'un même alcool saturé, de préférence au moins 90% en poids, de préférence encore au moins 95% en poids, voire au moins 98% en poids d'un même alcool saturé, par rapport au poids total de la composition C4.

[0133] La composition C4 peut être disponible commercialement et peut être d'origine naturelle ou synthétique, de préférence d'origine naturelle.

[0134] Composition C6 d'esters de l'acide hydroxycarboxylique et de l'alcool

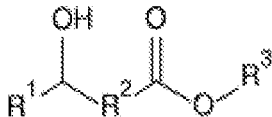
[0135] La réaction de la fonction acide de l'acide hydroxycarboxylique et de la fonction alcool de l'alcool saturé conduit à des esters de l'acide hydroxycarboxylique et de l'alcool.

[0136] Selon un mode de réalisation, le ratio molaire acide hydroxycarboxylique/alcool

saturé va de 1/6 à 1/1, de préférence de 1/2 à 1/1,1.

[0137] Si l'acide hydroxycarboxylique répond à la formule (1) et l'alcool saturé répond à la formule (3), alors l'ester de l'acide hydroxycarboxylique répondra à la formule (6) :

[0138] [Chem.6]



[0139] dans laquelle, R¹, R² et R³ ont la même signification que dans les formules (1) et (3).

[0140] Mise en œuvre du procédé de l'invention

[0141] Le procédé de l'invention met en œuvre deux réactions chimiques :

- [0142] – réaction de l'alcool saturé, et
- réaction de l'acide saturé.

[0143] Les deux réactions chimiques mises en œuvre dans le procédé de l'invention sont typiquement mises en œuvre en présence d'un catalyseur. Le catalyseur peut être identique ou différent pour chacune des deux réactions. Le catalyseur sera de préférence identique pour les deux réactions.

[0144] Le catalyseur peut être choisi parmi les catalyseurs à base d'acide de Lewis, par exemple à base d'étain, de titanate ou de type trifluorure de bore.

[0145] A titre d'exemple, le catalyseur peut être l'acide paratoluène sulfonique (p-TSA), l'acide méthanesulfonique (AMS), l'acide sulfurique, l'éthérate de trifluorure de bore (BF₃.EtO), le tétrachlorure d'étain (FASCAT 4400), le dichlorure d'étain (FASCAT 2004), le dichlorure de dibutyl d'étain (FASCAT 4210), l'oxyde de monobutyl étain (FASCAT 4100, TIB KAT 256), l'oxyde de dibutyl étain (FASCAT 4201, TIB KAT 248), l'oxyde de dioctyl étain (FASCAT 8201, TIB KAT 232), le tris(2-éthylhexanoate de monobutyl étain (FASCAT 4102) l'oxalate d'étain (FASCAT 2001, TIB KAT 160), le diacétate dibutyl étain (FASCAT 4200, TIB KAT 233), le dioctyl diacétate d'étain (TIB KAT 223) et le dioctyl dicarboxylate d'étain (TIB KAT 318) .

[0146] Selon un mode de réalisation, l'étape b) du procédé de l'invention comprend :

[0147] b1) la réaction d'au moins un acide saturé sur la fonction hydroxyle de l'acide hydroxycarboxylique à une température allant de 120 à 280°C, afin d'obtenir des estolides acide, puis la réaction de l'alcool saturé sur la fonction acide des estolides acide à une température allant de 120 à 280°C, afin d'obtenir une composition C5 d'estolides ester,

[0148] ou

[0149] b2) la réaction de l'alcool saturé sur la fonction acide des esters de l'acide hydroxycarboxylique à une température allant de 120 à 280°C, afin d'obtenir des esters de l'acide hydroxycarboxylique et de l'alcool, puis la réaction d'au moins un acide saturé sur la fonction hydroxyle des esters de l'acide hydroxycarboxylique et de l'alcool à

une température allant de 120 à 280°C, afin d'obtenir une composition C5 d'estolides ester.

[0150] Selon un mode de réalisation préféré, l'étape b) est mise en œuvre selon la voie b1). En effet, les inventeurs ont découvert que la voie b1) permettait de réduire les réactions de transestérification et d'obtenir un indice d'acide plus faible pour la composition C5 d'estolides ester.

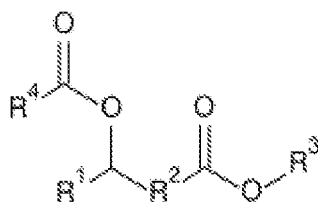
[0151] Le procédé de l'invention permet notamment d'obtenir à l'issue des deux réactions, une composition d'estolides ester comprenant majoritairement des monoestolides ester, en particulier, la composition d'estolides ester obtenue à l'issue du procédé de l'invention comprend typiquement au moins 50% en poids, avantageusement au moins 60% en poids de monoestolides ester, par rapport au poids total de la composition issue du procédé.

[0152] Contrairement aux procédés de fabrication d'estolides faisant intervenir des composés insaturés, tel que décrit dans le document US 2015/0094246, le procédé selon l'invention ne conduira pas à un mélange d'isomères de position en fonction de la position de l'addition de l'acide gras saturé sur la double liaison carbone-carbone du composé insaturé. En effet, dans l'état de la technique, l'acide gras saturé peut réagir sur l'un ou l'autre des atomes de carbone de la double liaison carbone-carbone du composé insaturé, ce qui conduit alors à deux isomères de position de monoestolides. En outre, une partie des composés insaturés peut être isomérisée, de sorte que la double liaison carbone-carbone peut changer de position pour une partie des composés insaturés. En effet, dans l'état de la technique, l'acide gras saturé peut réagir sur l'un ou l'autre des atomes de carbone de la double liaison carbone-carbone du composé insaturé, ce qui conduit alors à deux isomères. De plus, dans les conditions de la réaction, cette double liaison peut migrer le long de la chaîne alkyle, conduisant à un grand nombre d'isomères se différenciant par la position de la fonctionnalisation et à la formation possible de lactones.

[0153] Contrairement à ces procédés de l'état de la technique, le procédé selon l'invention conduit à une composition d'estolides exempte d'isomères de position, dans la mesure où la réaction d'addition de l'acide gras saturé se fait sélectivement uniquement en position fixée par la fonction hydroxyle de l'acide hydroxycarboxylique.

[0154] Les monoestolides ester pouvant être obtenus à l'issue du procédé peuvent être représentés par la formule (7) :

[0155]



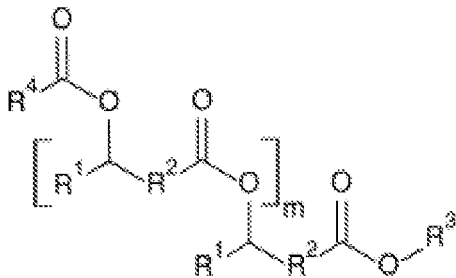
- [0156] dans laquelle :
- [0157] R^1 , R^2 , R^3 et R^4 ont la même définition que dans les formules (1), (2) et (3),
- [0158] De préférence, le procédé selon l'invention ne comprend pas d'étape ultérieure d'hydrogénation de la composition d'estolides obtenue à l'issue du procédé.
- [0159] Par « composition issue du procédé », il convient de considérer les réactifs, les produits, ainsi que les sous-produits de la réaction. Le catalyseur n'est pas pris en considération lorsqu'on désigne la composition issue du procédé. Ainsi, il conviendra généralement de séparer le catalyseur du milieu réactionnel pour obtenir la composition d'estolides issue du procédé.
- [0160] Le procédé peut être mis en œuvre de façon continue ou semi-continue ou en batch.
- [0161] Selon un mode de réalisation, le procédé de l'invention met en œuvre un ajout batch de l'acide hydroxycarboxylique et de l'acide gras saturé (ajout simultané de la totalité des réactifs) ou un ajout fractionné (ajout d'un réactif de façon fractionnée, ou progressive ou continue).
- [0162] Selon un mode de réalisation de la voie b1), la réaction de l'acide hydroxycarboxylique avec l'acide gras saturé en présence du catalyseur est mis en œuvre suivant l'une ou plusieurs des conditions suivantes :
- [0163] – le ratio molaire acide hydroxycarboxylique sur acide gras saturé va de 1/2 à 1/8, de préférence de 1/2 à 1/6 ;
- le catalyseur pour la réaction d'addition de l'acide gras est mis en œuvre en une proportion allant de 0,01 à 0,1% en poids, de préférence de 0,02 à 0,08% en poids, par rapport au poids total du milieu réactionnel.
- [0164]
- [0165] Selon un mode de réalisation de la voie b2), la réaction de l'ester d'acide hydroxycarboxylique avec l'acide gras saturé en présence du catalyseur est mis en œuvre suivant l'une ou plusieurs des conditions suivantes :
- [0166] – le ratio molaire ester d'acide hydroxycarboxylique sur acide gras saturé va de 1/1,3 à 1/6, de préférence de 1/1,4 à 1/4 ;
- le catalyseur pour la réaction d'addition de l'acide gras est mis en œuvre en une proportion allant de 0,01 à 0,1% en poids, de préférence de 0,02 à 0,08% en poids, par rapport au poids total du milieu réactionnel.
- [0167] La progression de la réaction peut être suivie par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID), selon des méthodes connues de l'homme du métier.
- [0168] Au sens de la présente invention, la conversion désigne la quantité en pourcentage en poids d'acide hydroxycarboxylique ayant réagi et la sélectivité désigne la quantité en pourcentage en poids de monoestolides formés par rapport au poids total des produits formés (le calcul de la sélectivité ne prend ainsi en compte ni les réactifs ni le ca-

talyseur).

[0169] La composition d'estolides obtenue à l'issue du procédé peut également comprendre des sous-produits (dits aussi « produits secondaires »), par exemple des polyestolides de formule (8).

[0170] Selon un mode de réalisation, le procédé selon l'invention permet d'obtenir des polyestolides de formule (8).

[0171] [Chem.8]



[0172] Dans laquelle :

[0173] R¹, R², R³ et R⁴ ont la même définition que dans les formules (1), (2) et (4),

[0174] m est un nombre différent de zéro, typiquement m peut aller de 1 à 4.

[0175] Outre la très bonne sélectivité envers les monoestolides, le procédé selon l'invention permettra d'obtenir des polyestolides avec un faible nombre de réaction d'addition. Autrement dit, au moins 50% en poids, voire au moins 70% en poids, voire encore au moins 90% en poids des polyestolides qui seront éventuellement obtenus dans le procédé de l'invention seront des polyestolides où m vaut 1.

[0176] La composition d'estolides obtenue à l'issue du procédé présente avantageusement une viscosité cinématique à 40°C allant de 5 à 100 mm²/s, de préférence de 10 à 50 mm²/s, avantageusement de 15 à 40 mm²/s, mesurée selon la norme ASTM D445.

[0177] La composition d'estolides obtenue à l'issue du procédé présente avantageusement un indice d'acide inférieur ou égal à 15 mgKOH/g, de préférence inférieur ou égal à 5 mgKOH/g, encore plus préférentiellement inférieur ou égal à 3 mgKOH/g. L'indice d'acide peut être déterminé selon la norme ASTM D974.

[0178] La composition d'estolides obtenue à l'issue de la réaction de formation des estolides (réaction d'addition des acides gras saturés sur l'acide hydroxycarboxylique ou l'ester d'acide hydroxycarboxylique) comprend typiquement :

- [0179] – plus de 50% en poids à 99,9% en poids de monoestolide(s), et
- de 0,1 à moins de 50% en poids de polyestolide(s),

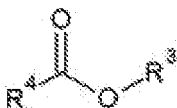
[0180] par rapport au poids total des estolides, les estolides incluant les monoestolides et les polyestolides.

[0181] Il conviendra de noter que la composition d'estolides peut éventuellement comprendre de 0,1 à 30% en poids de réactifs n'ayant pas réagis ou d'esters d'acide hydroxycarboxylique éventuellement formés *in situ*, par rapport au poids total de la

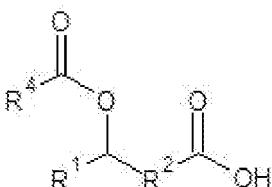
composition d'estolides.

[0182] Des réactions de transestérification peuvent se produire, en particulier lorsque le procédé est mis en œuvre selon la voie b2). En effet, lorsque le ou les acides gras saturés sont mis à réagir avec les esters d'acide hydroxycarboxylique (voie b2)), des réactions de transestérification peuvent se produire pour former des sous-produits. Lorsque l'acide hydroxycarboxylique répond à la formule (1), l'acide gras saturé répond à la formule (2) et l'alcool gras répond à la formule (4), alors les sous-produits peuvent répondre aux formules (5) et (3) :

[0183] [Chem.5]



[0184] [Chem.3]



[0185] Dans lesquelles, R¹, R², R³ et R⁴ ont la même définition que dans les formules (1), (2) et (4).

[0186] Il conviendra de noter que selon la voie b2), le sous-produit de formule (3) peut se former lors de la seconde réaction d'estérification, alors qu'il s'agira du produit intermédiaire cible selon la voie b1).

[0187] Le procédé selon l'invention peut éventuellement comprendre en outre, après la réaction de formation des estolides, une étape de séparation dans laquelle les réactifs n'ayant pas réagis de type acide gras saturé, acide hydroxycarboxylique et/ou ester d'acide hydroxycarboxylique, sont éliminés de la composition d'estolides. Au sens de la présente invention, les estolides ne sont pas des réactifs.

[0188] Composition d'estolides

[0189] La présente invention a également pour objet une composition d'estolides ester en tant que telle et une composition d'estolides susceptible d'être obtenue par le procédé de l'invention.

[0190] La composition d'estolides ester selon l'invention comprend typiquement :

- [0191] – plus de 50% en poids à 99,9% en poids, de préférence de 55 à 99% en poids, de préférence encore de 60 à 98% en poids, de monoestolide(s), et
- de 0,1 à moins de 50% en poids, de préférence de 1 à 45% en poids, de préférence encore de 2 à 40% en poids, de polyestolide(s),

[0192] par rapport au poids total des estolides, les estolides incluant les monoestolides et les polyestolides.

- [0193] La composition d'estolides selon l'invention présente avantageusement une viscosité cinématique à 40°C allant de 5 à 100 mm²/s, de préférence de 10 à 50 mm²/s, avantageusement de 15 à 40 mm²/s, mesurée selon la norme ASTM D445.
- [0194] La composition d'estolides selon l'invention présente avantageusement un indice d'iode inférieur ou égal à 13 g/100g de diiode, de préférence inférieur ou égal à 10 g/100g de diiode, avantageusement inférieur ou égal à 8 g/100g de diiode. L'indice d'iode peut être déterminé selon la norme ASTM D974.
- [0195] La composition d'estolides selon l'invention présente avantageusement un indice d'acide inférieur ou égal à 15 mgKOH/g, de préférence inférieur ou égal à 5 mgKOH/g, encore plus préférentiellement inférieur ou égal à 3 mgKOH/g. L'indice d'acide peut être déterminé selon la norme ASTM D974.
- [0196] Selon un mode de réalisation, typiquement lorsque le procédé est mis en œuvre selon la voie b2), la composition d'estolides ester comprend :
- [0197] – de 50 à 99,8% en poids, de préférence de 55 à 90% en poids, de préférence encore de 55 à 80% en poids, de monoestolide(s),
- de 0,1 à 30% en poids, de préférence de 5 à 25% en poids, de préférence encore de 10 à 25% en poids, de polyestolide(s), et
- de 0,1 à 30% en poids, de préférence de 1 à 25% en poids, de préférence encore de 5 à 25% en poids, d'ester(s) choisi(s) parmi les esters d'acide hydroxycarboxylique, les esters de l'acide gras saturé et de l'alcool gras saturé, leur mélange
- [0198] par rapport au poids total de la composition d'estolides.
- [0199] Selon un mode de réalisation de l'invention, typiquement lorsque le procédé est mis en œuvre selon la voie b1), la composition d'estolides comprend :
- [0200] de 55 à 99,9% en poids, de préférence de 60 à 95% en poids, de préférence encore de 65 à 90% en poids, de monoestolides répondant à la formule (7), et
- [0201] de 0,1 à 45% en poids, de préférence de 5 à 40% en poids, de préférence encore de 10 à 35% en poids, de polyestolides répondant à la formule (8),
- [0202] par rapport au poids total des estolides.
- [0203] Selon un mode de réalisation de l'invention, typiquement lorsque le procédé est mis en œuvre selon la voie b2), la composition d'estolides comprend :
- [0204] de 50 à 99,8% en poids, de préférence de 55 à 90% en poids, de préférence encore de 55 à 80% en poids, de monoestolides répondant à la formule (7), et
- [0205] de 0,1 à 30% en poids, de préférence de 5 à 25% en poids, de préférence encore de 10 à 25% en poids, de polyestolides répondant à la formule (8), de préférence dans lesquels n vaut 1,
- [0206] de 0,1 à 30% en poids, de préférence de 1 à 25% en poids, de préférence encore de 5 à 25% en poids, d'esters choisis parmi les esters répondant à la formule (5) et les esters

répondant à la formule (3),

[0207] par rapport au poids total de la composition d'estolides.

[0208] Selon un mode de réalisation de l'invention, typiquement lorsque le procédé est mis en œuvre selon la voie b1), la composition d'estolides comprend :

[0209] de 55 à 99,9% en poids, de préférence de 60 à 95% en poids, de préférence encore de 65 à 90% en poids, de monoestolides de formule (7), et

[0210] de 0,1 à 45% en poids, de préférence de 5 à 40% en poids, de préférence encore de 10 à 35% en poids, de polyestolides de formule (8),

[0211] par rapport au poids total des estolides.

[0212] Utilisations

[0213] Le procédé selon l'invention permet d'obtenir une composition d'estolides présentant une grande sélectivité en faveur du monoestolide. La composition d'estolides selon l'invention peut ainsi être utilisée comme huile de base dans une composition lubrifiante. La composition d'estolides peut être utilisée dans une composition lubrifiante, sans étape préalable de distillation séparant les monoestolides des polyestolides, suite à la réaction d'addition définie dans le procédé de l'invention.

[0214] La composition d'estolides peut être utilisée dans une composition lubrifiante en tant qu'unique huile de base, mais avantageusement en combinaison avec une autre huile de base. Par « autre huile de base », il convient de comprendre une huile de base différente des estolides.

[0215] La composition lubrifiante comprenant la composition d'estolides selon l'invention peut être utilisée pour lubrifier les différentes pièces d'un véhicule, en particulier les différentes pièces d'un moteur ou d'une transmission de véhicule ou les différentes pièces d'un moteur marin ou d'un moteur de machine industrielle, par exemple de travaux publics.

[0216] La composition d'estolides pouvant être obtenue peut également être utilisée comme émollient d'une composition cosmétique ou pharmaceutique, seule ou en combinaison avec un autre corps gras. Par « autre corps gras », il convient de comprendre un corps gras différent des estolides selon l'invention.

[0217] La composition cosmétique ou pharmaceutique comprenant la composition d'estolides selon l'invention peut être utilisée pour une application topique, typiquement sur la peau, les ongles, les lèvres, les cheveux et le cuir chevelu.

[0218] L'invention a aussi pour objet l'utilisation cosmétique ou pharmaceutique de la composition d'estolides selon l'invention comme produit de soin de la peau (sérum, crèmes, baumes, etc) comme produit d'hygiène, comme produit solaire/après-solaire, comme produit de maquillage, comme produit démaquillant, comme produit parfumé, comme produit anti-transpirant.

[0219] L'invention a encore pour objet un procédé cosmétique ou pharmaceutique de

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

[0220] Enfin, l'invention couvre aussi un procédé de traitement cosmétique comprenant au moins une étape d'application, de préférence par étalement, sur la peau, les ongles, les lèvres, les cheveux ou le cuir chevelu de la composition d'estolides selon l'invention.

[0221] Composition lubrifiante

[0222] L'invention a également pour objet une composition lubrifiante comprenant la composition d'estolides ester selon l'invention et au moins un additif et/ou au moins une autre huile de base.

[0223] Ces autres huiles de base peuvent être choisies parmi les huiles de base conventionnellement utilisées dans le domaine des huiles lubrifiantes, telles que les huiles minérales, synthétiques ou naturelles, animales ou végétales ou leurs mélanges.

[0224] Les autres huiles de base des compositions lubrifiantes selon l'invention peuvent être en particulier des huiles d'origines minérales ou synthétiques appartenant aux groupes I à V selon les classes définies dans la classification API (ou leurs équivalents selon la classification ATIEL) et présentées dans le tableau 1 ci-dessous ou leurs mélanges.

[0225] [Tableaux 1]

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

[0226] Les autres huiles de base minérales incluent tous types d'huiles de base obtenues par distillation atmosphérique et sous vide du pétrole brut, suivies d'opérations de raffinage telles qu'extraction au solvant, désalphaltage, déparaffinage au solvant, hydrotraitement, hydrocraquage, hydroisomérisation et hydrofinition.

[0227] Des mélanges d'huiles synthétiques et minérales, pouvant être biosourcées, peuvent également être employés.

[0228] Les autres huiles de bases des compositions lubrifiantes selon l'invention peuvent

également être choisies parmi les huiles synthétiques, telles certains esters d'acides carboxyliques et d'alcools, les polyalphaoléfinés (PAO), et les polyalkylène glycol (PAG) obtenus par polymérisation ou copolymérisation d'oxydes d'alkylène comprenant de 2 à 8 atomes de carbone, en particulier de 2 à 4 atomes de carbone.

- [0229] Les PAO utilisées comme autres huiles de base sont par exemple obtenues à partir de monomères comprenant de 4 à 32 atomes de carbone, par exemple à partir d'octène ou de décène. La masse moléculaire moyenne en poids de la PAO peut varier assez largement. De manière préférée, la masse moléculaire moyenne en poids de la PAO est inférieure à 600 Da. La masse moléculaire moyenne en poids de la PAO peut également aller de 100 à 600 Da, de 150 à 600 Da, ou encore de 200 à 600 Da. Avantageusement, lorsque des applications basse viscosité sont visées, on choisira typiquement les PAO 2 et/ou les PAO 4.
- [0230] Avantageusement, la ou les autres huiles de base de la composition lubrifiante selon l'invention sont choisies parmi les polyalphaoléfinés (PAO), les polyalkylène glycol (PAG) et les esters d'acides carboxyliques et d'alcools.
- [0231] Selon un mode de réalisation alternatif, la ou les autres huiles de base de la composition lubrifiante selon l'invention peuvent être choisies parmi les huiles de base du groupe II ou III.
- [0232] Il appartient à l'homme du métier d'ajuster la teneur en huile de base à mettre en œuvre dans une composition lubrifiante.
- [0233] Selon un mode de réalisation, la composition lubrifiante selon l'invention comprend :
- [0234] – de 5 à 95% en poids, de préférence de 10 à 70% en poids, avantageusement de 15 à 50% en poids, de la composition d'estolides ester selon l'invention, et
- de 5 à 95% en poids, de préférence de 30 à 90% en poids, avantageusement de 50 à 85% en poids, d'une ou plusieurs autres huiles de base,
- [0235] par rapport au poids total de la composition lubrifiante selon l'invention.
- [0236] Selon un mode de réalisation, le ou les additifs de la composition lubrifiante sont choisis parmi les modificateurs de frottements, les détergents, les additifs anti usure, les additifs extrême-pression, les dispersants, les antioxydants, les abaisseurs du point d'écoulement, les agents anti-mousse, les passivateurs de métaux, et leurs mélanges. Ces additifs sont bien connus de l'homme du métier dans le domaine de la lubrification de pièces mécaniques.
- [0237] Ces additifs peuvent être introduits isolément et/ou sous la forme d'un mélange à l'image de ceux déjà disponibles à la vente pour les formulations de lubrifiants commerciaux pour moteurs de véhicules, de niveau de performance tels que définis par l'ACEA (Association des Constructeurs Européens d'Automobiles) et/ou l'API (American Petroleum Institute), bien connus de l'homme du métier.
- [0238] Une composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre au moins un additif

modificateur de frottement. L'additif modificateur de frottement peut être choisi parmi un composé apportant des éléments métalliques et un composé exempt de cendres.

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

- [0239] Une composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre de 0,01 à 2 % en poids ou de 0,01 à 5 % en poids, préférentiellement de 0,1 à 1,5 % en poids ou de 0,1 à 2 % en poids d'additif modificateur de frottement, par rapport au poids total de la composition lubrifiante.
- [0240] Une composition lubrifiante mise en œuvre selon l'invention peut comprendre au moins un additif antioxydant.
- [0241] L'additif antioxydant permet généralement de retarder la dégradation de la composition en service. Cette dégradation peut notamment se traduire par la formation de dépôts, par la présence de boues ou par une augmentation de la viscosité de la composition.
- [0242] Les additifs antioxydants agissent notamment comme inhibiteurs radicalaires ou destructeurs d'hydroperoxydes. Parmi les additifs antioxydants couramment employés, on peut citer les additifs antioxydants de type phénolique, les additifs antioxydants de type aminé, les additifs antioxydants phosphosoufrés. Certains de ces additifs antioxydants, par exemple les additifs antioxydants phosphosoufrés, peuvent être générateurs de cendres. Les additifs antioxydants phénoliques peuvent être exempt de cendres ou bien être sous forme de sels métalliques neutres ou basiques. Les additifs antioxydants peuvent notamment être choisis parmi les phénols stériquement encombrés, les esters de phénol stériquement encombrés et les phénols stériquement encombrés comprenant un pont thioéther, les diphénylamines, les diphénylamines substituées par au moins un groupement alkyle en C1-C12, les N,N'-dialkyle-aryle-diamines et leurs mélanges.
- [0243] De préférence selon l'invention, les phénols stériquement encombrés sont choisis parmi les composés comprenant un groupement phénol dont au moins un carbone vicinal du carbone portant la fonction alcool est substitué par au moins un groupement alkyle en C1- C10, de préférence un groupement alkyle en C1-C6, de préférence un groupement alkyle en C4, de préférence par le groupement tert-butyle.
- [0244] Les composés aminés sont une autre classe d'additifs antioxydants pouvant être

utilisés, éventuellement en combinaison avec les additifs antioxydants phénoliques. Des exemples de composés aminés sont les amines aromatiques, par exemple les amines aromatiques de formule $NQ_1Q_2Q_3$ dans laquelle Q_1 représente un groupement aliphatique ou un groupement aromatique, éventuellement substitué, Q_2 représente un groupement aromatique, éventuellement substitué, Q_3 représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, un groupement aryle ou un groupement de formule $Q_4S(O)ZQ_5$ dans laquelle Q_4 représente un groupement alkylène ou un groupement alkenylène, Q_5 représente un groupement alkyle, un groupement alcényle ou un groupement aryle et z représente 0, 1 ou 2.

- [0245] Des alkyl phénols sulfurisés ou leurs sels de métaux alcalins et alcalino-terreux peuvent également être utilisés comme additifs antioxydants.
- [0246] Une autre classe d'additifs antioxydants est celle des composés cuivrés, par exemples les thio- ou dithio-phosphates de cuivre, les sels de cuivre et d'acides carboxyliques, les dithiocarbamates, les sulphonates, les phénates, les acétylacétonates de cuivre. Les sels de cuivre I et II, les sels d'acide ou d'anhydride succiniques peuvent également être utilisés.
- [0247] Une composition lubrifiante selon l'invention peut contenir tous types d'additifs antioxydants connus de l'homme du métier.
- [0248] De manière avantageuse, une composition lubrifiante selon l'invention comprend au moins un additif antioxydant exempt de cendres.
- [0249] Une composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre de 0,5 à 2 % en poids d'au moins un additif antioxydant, par rapport au poids total de la composition.
- [0250] Une composition lubrifiante selon l'invention peut également comprendre au moins un additif détergent.
- [0251] Les additifs détergents permettent généralement de réduire la formation de dépôts à la surface des pièces métalliques par dissolution des produits secondaires d'oxydation et de combustion.
- [0252] Les additifs détergents utilisables dans une composition lubrifiante selon l'invention sont généralement connus de l'homme de métier. Les additifs détergents peuvent être des composés anioniques comprenant une longue chaîne hydrocarbonée lipophile et une tête hydrophile. Le cation associé peut être un cation métallique d'un métal alcalin ou alcalino-terreux.
- [0253] Les additifs détergents sont préférentiellement choisis parmi les sels de métaux alcalins ou de métaux alcalino-terreux d'acides carboxyliques, les sulfonates, les salicylates, les naphtésates, ainsi que les sels de phénates. Les métaux alcalins et alcalino-terreux sont préférentiellement le calcium, le magnésium, le sodium ou le baryum.
- [0254] Ces sels métalliques comprennent généralement le métal en quantité stœchiométrique

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

- [0255] Une composition lubrifiante selon l'invention peut par exemple comprendre de 2 à 4 % en poids d'additif détergent, par rapport au poids total de la composition.
- [0256] Également, une composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre au moins un agent dispersant, distinct des composés de type succinimide définis selon l'invention.
- [0257] L'agent dispersant peut être choisi parmi les bases de Mannich, les succinimides, par exemple de type polyisobutylène succinimide.
- [0258] Une composition lubrifiante mise en œuvre selon l'invention peut par exemple comprendre de 0,2 à 10 % en poids d'agent(s) dispersant(s) distinct(s) des composés de type succinimide définis selon l'invention, par rapport au poids total de la composition.
- [0259] Une composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre en outre au moins un agent anti-usure et/ou extrême-pression.
- [0260] Il existe une grande variété d'additifs anti-usure. De manière préférée pour la composition lubrifiante selon l'invention, les additifs anti-usure sont choisis parmi les organophosphates. Ils présentent l'avantage de ne pas former de cendre et d'être thermiquement stables. On peut citer par exemple les additifs phospho-soufrés comme les alkylthiophosphates métalliques, en particulier les alkylthiophosphates de zinc, et plus spécifiquement les dialkyldithiophosphates de zinc ou ZnDTP. Les composés préférés sont de formule $Zn((SP(S)(OQ6)(OQ7))_2$, dans laquelle Q6 et Q7, identiques ou différents, représentent indépendamment un groupement alkyle, préférentiellement un groupement alkyle comportant de 1 à 18 atomes de carbone.
- [0261] Les phosphates d'amines sont également des additifs anti-usure et extrême pression qui peuvent être employés dans une composition selon l'invention. Toutefois, le phosphore apporté par ces additifs peut agir comme poison des systèmes catalytiques des automobiles car ces additifs sont générateurs de cendres. On peut minimiser ces effets en substituant partiellement les phosphates d'amines par des additifs n'apportant pas de phosphore, tels que, par exemple, les polysulfures, notamment les oléfines soufrées.
- [0262] Une composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre de 0,01 à 15% en poids, de préférence de 0,1 à 10% en poids, préférentiellement de 1 à 5% en poids d'agent(s) anti-usure, par rapport au poids total de la composition.
- [0263] Une composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre en outre au moins un agent antimousse.

- [0264] L'agent antimousse peut être choisi parmi les polyacrylates, les polysiloxanes ou leurs hybrides.
- [0265] Une composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre de 0,01 à 2 % massique ou de 0,01 à 5 % massique, préférentiellement de 0,1 à 1,5 % massique ou de 0,1 à 2 % massique d'agent antimousse, par rapport au poids total de la composition.
- [0266] Une composition lubrifiante convenant à l'invention peut également comprendre au moins un additif abaisseur du point d'écoulement, (dits encore agents « PPD » pour « Pour Point Depressant » en langue anglaise).
- [0267] En ralentissant la formation de cristaux de paraffine, les additifs abaisseurs de point d'écoulement améliorent généralement le comportement à froid de la composition. Comme exemple d'additifs abaisseurs de point d'écoulement, on peut citer les polyméthacrylates d'alkyle, les polyacrylates, les polyarylamides, les polyalkylphénols, les polyalkylnaphtalènes, les polystyrènes alkylés.
- [0268] La composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre :
- [0269] – de 5 à 94,9% en poids, de préférence de 10 à 70% en poids, avantageusement de 15 à 50% en poids, de la composition d'estolides ester selon l'invention, et
- de 5 à 94,9% en poids, de préférence de 30 à 90% en poids, avantageusement de 50 à 85% en poids, d'une ou plusieurs autres huiles de base,
- de 0,1 à 15% en poids, de préférence de 0,5 à 10% en poids, avantageusement de 1 à 5% en poids d'un ou plusieurs additifs choisis parmi les modificateurs de frottements, les modificateurs d'indice de viscosité, les détergents, les dispersants, les additifs anti-usure et/ou extrême-pression, les antioxydants, les abaisseurs du point d'écoulement, les agents anti-mousse et leurs mélanges,
- [0270] par rapport au poids total de la composition lubrifiante selon l'invention.
- [0271] La composition lubrifiante selon l'invention peut être obtenue par mélange des constituants de la composition lubrifiante. La présente invention concerne également un procédé de préparation d'une composition lubrifiante comprenant les étapes :
- [0272] – préparation d'une composition d'estolides ester selon le procédé décrit ci-dessus, et
- mélange d'au moins une autre huile de base et/ou d'au moins un additif avec la composition d'estolides.
- [0273] De préférence, le procédé de préparation d'une composition lubrifiante selon l'invention ne comprend pas d'étape intermédiaire de séparation des produits formés lors de l'étape de préparation de la composition d'estolides, avant l'étape de mélange. De préférence, le procédé de préparation d'une composition lubrifiante selon l'invention ne comprend pas d'étape d'hydrogénation, en particulier d'hydrogénation de la composition d'estolides ester obtenus à l'issue de l'étape de préparation de la composition d'estolides.

- [0274] La ou les autres huiles de base et le ou les additifs mis en œuvre dans le procédé de préparation de la composition lubrifiante peuvent présenter une ou plusieurs des caractéristiques décrites précédemment dans le cadre de la composition lubrifiante de l'invention.
- [0275] La composition lubrifiante obtenue par ce procédé de préparation peut présenter une ou plusieurs des caractéristiques décrites ci-dessus dans le cadre de la composition lubrifiante selon l'invention.
- [0276] Composition cosmétique ou pharmaceutique
- [0277] L'invention a également pour objet une composition cosmétique ou pharmaceutique comprenant (i) la composition d'estolides selon l'invention et (ii) au moins un corps gras et/ou (iii) au moins un additif cosmétique.
- [0278] De préférence, la composition d'estolides mise en œuvre dans la composition cosmétique ou pharmaceutique présente une ou plusieurs des caractéristiques définies ci-dessus dans le cadre de la composition d'estolides.
- [0279] Le corps gras peut être choisi parmi les huiles hydrocarbonées d'origine biologique ou pétrochimique, les huiles végétales, les beurres végétaux, les éthers et alcools gras, les esters huileux (différents des estolides de l'invention), les alcanes et les huiles silicones.
- [0280] Les huiles hydrocarbonées sont des corps gras issus de procédés pétrochimiques. A titre d'exemple, on peut citer, les huiles minérales, les isoparaffines, les cires, les paraffines, les polyisobutènes ou encore les polydécènes.
- [0281] Des exemples d'huiles végétales sont notamment les huiles de germe de blé, de tournesol, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'abricot, de ricin, de karité, d'avocat, d'olive, de soja, l'huile d'amande douce, de palme, de colza, de coton, de noisette, de macadamia, de jojoba, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, de colza, de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ou de camélia. Les beurres végétaux sont des corps gras qui ont les mêmes propriétés que les huiles végétales. La différence entre les deux consiste dans le fait que les beurres se présentent sous forme solide à température ambiante. Aussi, contrairement aux huiles végétales, la matière première dont est extrait un beurre (pulpe, graines ou amandes) est chauffée après avoir été broyée pour l'extraction de la matière grasse. Comme les huiles végétales, les beurres peuvent être raffinés pour assurer une meilleure conservation, neutraliser les odeurs, améliorer la couleur et la consistance. Riches en antioxydants et nourrissants les propriétés cosmétiques des beurres végétaux améliorent l'élasticité de la peau, protègent des agressions extérieures en laissant un film protecteur sur l'épiderme et réduisant ainsi la déshydratation, réparent et apaisent en régénérant le film hydro-lipidique naturel de la peau. Des exemples de beurres végétaux sont notamment le

beurre de karité, le beurre de cacao, le beurre de mangue, le beurre de shorea ou encore le beurre d'olive.

- [0282] Les éthers et les alcools gras sont des substances cireuses grasses à longue chaîne et aux propriétés remarquables notamment filmogènes, émoullientes, hydratantes, adoucissantes et protectrices. Ils agissent comme huiles hydratantes et comme émulsifiants. Des exemples d'alcool gras ou d'éthers sont : le cetyl Alcohol, le Stearyl Alcohol, le myristyl alcohol, l'auryl alcohol, le behenyl alcohol, le cetearyl alcohol, le dicaprylyl éthers, les stearyl éthers ou l'octyldodecanol (identifiés par leur dénomination INCI).
- [0283] Les esters huileux ou huiles estérifiées (distincts des estolides de l'invention) sont le produit d'une réaction entre des acides gras (acides à chaînes plus longues, comme par exemple l'acide stéarique, l'acide oléique, l'acide palmitique) et des alcools (des alcools gras ou des polyols comme le glycérol). Ces huiles peuvent contenir des substances issues de la pétrochimie, comme c'est le cas pour l'Isopropyl Palmitate. Des exemples d'esters huileux sont le caprylic capric triglycérider, le coco caprylate caprate, l'oleyl erucate, l'oleyl linoleate, le decyl oleate ou encore le PPG-3 benzyl éther myristate (identifiés par leur dénomination INCI).
- [0284] On entend par huiles de silicones ou polysiloxanes, une huile comprenant au moins un atome de silicium, et notamment au moins un groupe Si-O. Comme huile de silicone, on peut notamment citer le phenylpropyldimethylsiloxysilicate, les diméthicones ou encore le cyclopentasiloxane (identifiés par leur dénomination INCI).
- [0285] L'additif, distinct du corps gras et de la composition d'estolides, peut être choisi parmi tout adjuvant ou additif habituellement utilisé dans les domaines considérés et notamment dans les domaines cosmétique, dermatologique ou pharmaceutique. Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir le ou les éventuels additifs de la composition selon l'invention de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition émoulliente conforme à l'invention ne soient pas ou substantiellement pas, altérées par l'addition envisagée. Parmi les adjuvants classiques susceptibles d'être contenus (selon le caractère hydrosoluble ou liposoluble de ces adjuvants), on peut citer notamment les tensioactifs moussants anioniques (tels que lauryl ether sulfate de sodium, alkyl phosphate de sodium, trideceth sulfate de sodium), amphotères (tels que alkyl bétaine, disodium cocoamphodiacetate) ou non ioniques de HLB supérieure à 10 (tels que POE/PPG/POE, Alkylpolyglucoside, polyglyceryl-3hydroxylauryl ether) ; les conservateurs ; les séquestrants (EDTA) ; les antioxydants ; les parfums ; les matières colorantes telles que les colorants solubles, les pigments et les nacres ; les charges matifiantes, tenseurs, blanchissantes ou exfoliantes ; les actifs cosmétiques ayant pour effet d'améliorer les propriétés cosmétiques de la peau, hydrophiles ou lipophiles ; les électrolytes ; les polymères hydrophiles ou lipophiles, anioniques, non ioniques, cationiques ou amphotères, épaississants, gélifiants ou dis-

persants ; les amincissants tels que la caféine ; les azurants optiques ; les antisébohréïques ; et leur mélange. Les quantités de ces différents adjuvants cosmétiques sont celles classiquement utilisées dans le domaine considéré, et par exemple la composition cosmétique comprend une teneur globale allant de 0,01 à 20 % en poids d'additifs par rapport au poids total de la composition.

- [0286] Dans le cas où la composition cosmétique, dermatologique, pharmaceutique de l'invention est une composition dermatologique ou pharmaceutique, ladite composition peut comprendre un ou plusieurs principes actifs thérapeutiques. Comme actifs utilisables dans la composition dermatologique ou pharmaceutique de l'invention, on peut citer par exemple, les filtres solaires ; les vitamines hydrosolubles ou liposolubles comme la vitamine A (rétinol), la vitamine E (tocophérol), la vitamine C (acide ascorbique), la vitamine B5 (panthénol), la vitamine B3 (niacinamide), les dérivés de ces vitamines (notamment esters) et leurs mélanges ; les antiseptiques ; les actifs antibactériens comme le 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxy diphényl éther (ou triclosan), le 3,4,4'-trichlorocarbanilide (ou triclocarban) ; les antimicrobiens tels que le peroxyde de benzoyle, la niacine (vit. PP) ; et leurs mélanges.
- [0287] Cette composition cosmétique ou pharmaceutique comprend un milieu physiologiquement acceptable, c'est-à-dire qui ne présente pas d'effets secondaires délétères et en particulier qui ne produit pas de rougeurs, d'échauffements, de tiraillements ou de picotements inacceptables pour un utilisateur.
- [0288] Selon un mode de réalisation la composition cosmétique, dermatologique ou pharmaceutique a une teneur en composition d'estolides selon l'invention allant de 0,5 à 80%, de préférence de 1 à 50% et avantageusement de 5 à 30% en poids par rapport au poids total de la composition cosmétique ou pharmaceutique.
- [0289] Selon un mode de réalisation de l'invention, la composition cosmétique ou pharmaceutique comprend, par rapport au poids total de la cosmétique ou pharmaceutique :
- [0290] – de 0,5 à 80% en poids, de préférence de 1 à 50% en poids et avantageusement de 5 à 30% en poids, de la composition d'estolides selon l'invention,
- de 0 à 90% en poids, de préférence de 5 à 80% en poids et avantageusement de 10 à 70% en poids, de préférence de 20 à 60% en poids, et avantageusement de 30 à 50% en poids, de corps gras,
- de 0 à 20% en poids d'additifs,
- de 0 à 20% en poids d'actifs thérapeutiques,
- [0291] étant entendu que la composition comprend au moins un additif ou au moins un corps gras.
- [0292] Selon un mode de réalisation de l'invention, la composition cosmétique ou pharmaceutique comprend, par rapport au poids total de la cosmétique ou pharmaceutique :
- [0293] – de 0,5 à 80% en poids, de préférence de 1 à 50% en poids et avantageusement

- de 5 à 30% en poids, de la composition d'estolides selon l'invention,
 - de 0 à 90% en poids, de préférence de 5 à 80% en poids et avantageusement de 10 à 70% en poids, de préférence de 20 à 60% en poids, et avantageusement de 30 à 50% en poids, de corps gras choisi parmi les huiles hydrocarbonées d'origine biologique ou pétrochimique, les huiles végétales, les beurres végétaux, les éthers et alcools gras, les esters huileux (différents des estolides), les alcanes et les huiles silicones,
 - de 0 à 20% en poids d'additifs choisis parmi les tensioactifs moussants anioniques, amphotères ou non ioniques de HLB supérieure à 10; les conservateurs ; les séquestrants; les antioxydants ; les parfums ; les matières colorantes ; les charges matifiantes, tenseurs, blanchissantes ou exfoliantes ; les actifs cosmétiques ayant pour effet d'améliorer les propriétés cosmétiques de la peau, hydrophiles ou lipophiles ; les électrolytes ; les polymères hydrophiles ou lipophiles, anioniques, non ioniques, cationiques ou amphotères, épaississants, gélifiants ou dispersants ; les amincissants; les azurants optiques ; les antiséborrhéiques ; et leur mélange,
 - éventuellement de 0 à 20% en poids d'actifs thérapeutiques,
- [0294] étant entendu que la composition comprend au moins un additif ou au moins un corps gras.
- [0295] La composition cosmétique ou pharmaceutique selon l'invention peut ainsi être une composition anhydre, une émulsion telle qu'une émulsion eau-dans-huile (E/H), une émulsion huile-dans-eau (H/E) ou une émulsion multiple (notamment E/H/E ou H/E/H), une nano-émulsion, ou encore une dispersion.
- [0296] La composition cosmétique ou pharmaceutique selon l'invention se présente sous forme de crème plus ou moins souple ou d'une émulsion vaporisable, elle peut constituer par exemple une composition de démaquillage ou de nettoyage de la peau, des lèvres, une composition après-solaire, une composition pour le massage de la peau, une composition de baume soin douche, une composition anti-transpirante, une composition de masque, une composition de baume réparateur, une composition gommante et/ou exfoliante aussi bien pour le visage que pour les mains (lorsqu'elle contient des particules exfoliantes), une composition de maquillage, une composition de rasage, une composition de baume après-rasage, une composition parfumée, une composition pour lingettes ou encore une composition vaporisable.
- [0297] La composition cosmétique ou pharmaceutique selon l'invention peut également constituer une composition solaire lorsqu'elle inclura au moins un filtre-solaire.
- [0298] La composition cosmétique ou pharmaceutique selon l'invention est une composition cosmétique lorsqu'elle est procure uniquement un effet cosmétique. Typiquement, la composition cosmétique selon l'invention est exempte d'actifs thérapeutiques.

[0299] Au contraire, la composition cosmétique ou pharmaceutique selon l'invention est une composition dermatologique ou pharmaceutique lorsqu'elle procure un effet thérapeutique. Typiquement, la composition dermatologique ou pharmaceutique selon l'invention comprend au moins un actif thérapeutique, par exemple choisi parmi les filtres solaires ; les antiseptiques ; les actifs antibactériens comme le 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxy diphenyl éther (ou triclosan), le 3,4,4'-trichlorocarbanilide (ou triclocarban) ; les antimicrobiens tels que le peroxyde de benzoyle, la niacine (vit. PP) ; et leurs mélanges.

EXEMPLES

[0300] Dans la suite de la présente description, des exemples sont donnés à titre illustratif de la présente invention et ne visent en aucun cas à en limiter la portée.

[0301] La conversion correspond à la proportion en pourcentage en poids du composé acide hydroxycarboxylique de départ ayant réagi.

[0302] La sélectivité en monoestolide correspond à la proportion en pourcentage en poids de monoestolides obtenue dans la composition d'estolides issu du procédé.

[0303] Dans la suite des exemples, les produits suivants ont été utilisés :

[0304] - 12-HSA = acide 12-hydroxystéarique,

[0305] - C9 = acide nonanoïque,

[0306] - 2EOH = 2-éthylhexanol,

[0307] - oxalate d'étain = catalyseur

[0308] - FASCAT® 4100 = catalyseur à base d'étain de numéro CAS 2273-43-0.

[0309] Exemple 1 : mise en œuvre du procédé par un ajout d'acide gras puis par un ajout de l'alcool

[0310] Deux protocoles ont été mis en œuvre selon cette voie, en fonction du mode d'introduction de l'acide hydroxycarboxylique.

[0311] Protocole 1 : ajout continu d'acide hydroxycarboxylique sur l'acide saturé

Dans un ballon tricol de 500 mL équipé d'un barreau aimanté, surmonté d'un réfrigérant, d'un barboteur d'azote et d'un Dean Stark sont introduits l'acide nonanoïque et le catalyseur. Le milieu réactionnel est chauffé sous flux d'azote à 190°C puis à l'aide d'une ampoule adipoudre l'acide 12-hydroxystéarique est introduit en petites portions pendant 3 heures.

[0312] L'avancement de la réaction est suivi par GPC. Après 8 heures de réaction, l'excès d'acide nonanoïque est distillé sous vide (2,5 mbar à 200°C). L'estolide acide ainsi obtenu est ensuite estérifié (sans élimination du catalyseur) avec du 2-éthylhexanol en présence d'un catalyseur. L'évolution de l'estérification est suivie par mesure de l'indice d'acide et la formation de la bande ester par infrarouge.

[0313] L'excès de 2-éthylhexanol est éliminé par distillation sous pression réduite (200°C,

2,5 mbar). A la fin de la distillation le milieu réactionnel est laissé refroidir à 100°C puis filtré sur papier filtre de porosité 0,7µm. L'estolide ainsi obtenu se présente sous forme d'une huile jaunâtre.

[0314] Protocole 2 : ajout « one pot » de l'acide hydroxycarboxylique et de l'acide saturé

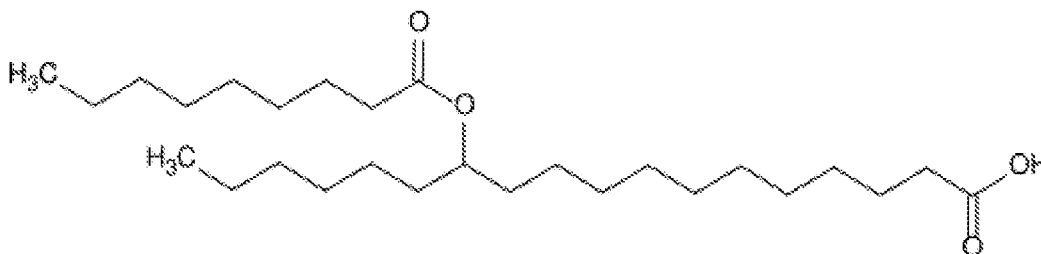
[0315] Dans un ballon tricol de 500 mL équipé d'un barreau aimanté, surmonté d'un réfrigérant, d'un barboteur d'azote et d'un Dean Stark sont introduits l'acide nonanoïque, l'acide 12-hydroxystéarique et le catalyseur. Le milieu réactionnel est chauffé sous flux d'azote à 190°C.

[0316] L'avancement de la réaction est suivi par GPC. Après 8 heures de réaction, l'excès d'acide nonanoïque est distillé sous vide (2,5 mbar à 200°C). L'estolide acide ainsi obtenu est ensuite estérifié (sans élimination du catalyseur) avec du 2-éthylhexanol en présence d'un catalyseur. L'évolution de l'estérification est suivie par mesure de l'indice d'acide et la formation de la bande ester par infrarouge.

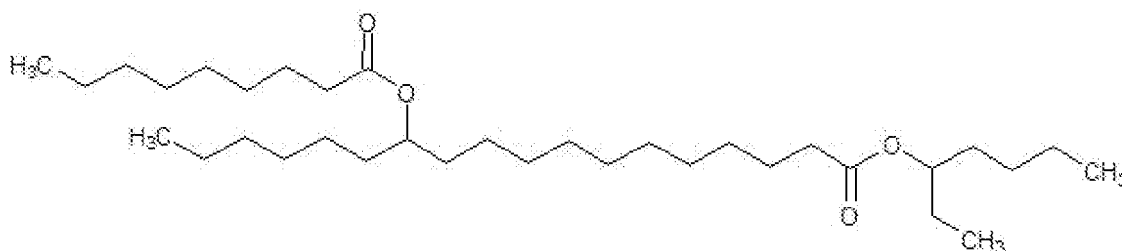
[0317] L'excès de 2-éthylhexanol est éliminé par distillation sous pression réduite (200°C, 2,5 mbar). A la fin de la distillation le milieu réactionnel est laissé refroidir à 100°C puis filtré sur papier filtre de porosité 0,7µm. L'estolide ainsi obtenu se présente sous forme d'une huile jaunâtre.

[0318] L'estolide acide formé à l'issue de la première réaction répond à la formule (10) et l'estolide ester formé à l'issue de la deuxième réaction répond à la formule (11).

[0319] [Chem.10]



[0320] [Chem.11]



[0321] Les conditions pour la première réaction (dans cet exemple, réaction d'addition d'un acide gras sur la fonction alcool de l'acide hydroxycarboxylique) sont indiquées dans le tableau 2 ci-dessous. La conversion et la sélectivité sont également indiquées.

[0322]

[Tableaux2]

	Protocole	Catalyseur (cata)	Ratio molaire 12-HSA/C9	% massique de cata par rapport au poids total (12-HSA+C9+c ata)	Conversion (%)	Sélectivité (%)
Ex1	1	Fascat® 4100	1/3	0,025%	92,1	66,5
Ex2	1	Oxalate d'étain	1/3	0,025%	93,7	66,5
Ex3	1	Oxalate d'étain	1/2	0,025%	90,4	53,5
Ex4	2	Oxalate d'étain	1/3	0,025%	93,8	58,8
ExC1	1	Oxalate d'étain	1/1	0,025%	95,0	33,9

[0323] Les conditions pour la deuxième réaction (dans cet exemple, réaction d'estérification de la fonction acide de l'estolide acide obtenu à l'issue de la première réaction) sont indiquées dans le tableau 3 ci-dessous. La conversion et la sélectivité sont également indiquées.

[0324]

[Tableaux3]

	Proto-co le	Cata-lyse ur (cata)	Ratio molaire Estolide acide/2EOH	% massique de cata par rapport au poids total (estolide acide+2EOH+cata)	Conversion (%)	Sélectivité (%)
Ex1	1	Fascat® 4100	1/1,4	0,025%	85,1	67,9
Ex2	1	Oxalate d'étain	1/1,4	0,025%	83,4	68,0
Ex3	1	Oxalate d'étain	1/1,4	0,025%	87,0	54,0
Ex4	2	Oxalate d'étain	1/1,4	0,025%	89,0	61,0
ExC1	1	Oxalate d'étain	1/1,4	0,025%	87,2	37,9

[0325] Les résultats de ce tableau montrent une très bonne conversion et une bonne sélectivité envers le monoestolide pour les exemples selon l'invention Ex1 à Ex4.

[0326] Il a été constaté que la sélectivité est nettement moins bonne pour l'exemple ExC1 mis en œuvre avec un ratio 1/1 d'acide hydroxycarboxylique et d'acide gras.

[0327] Les compositions d'estolides Ex1 à Ex4 et la composition ExC1 ont été évaluées en termes de viscosité cinématique, de point d'écoulement et d'indice d'acide.

[0328] Les méthodes suivantes ont été utilisées :

- [0329] – les viscosités cinématiques à 40°C (KV40) et à 100°C (KV100) ont été déterminées selon la norme ASTM D445.
- le point d'écoulement (PE) a été déterminé selon ASTM D7346 ou ASTM D97.
- l'indice d'acide a été déterminé selon les normes ASTM D974.

[0330] Les résultats sont indiqués dans le tableau 4 ci-dessous. Le tableau 4 indique également les quantités de monoestolides et les quantités de polyestolides, par rapport au poids total de la composition d'estolides.

[0331]

[Tableaux4]

	% massique monoestolides	% massique polyestolides	KV40 (cSt)	KV100 (cSt)	PE (°C)	Indice d'acide (mgKOH/g)
Ex1	66,51	33,49	23,25	5,31	-21	0,26
Ex2	66,50	33,50	29,19	6,09	-18	0,14
Ex3	53,54	46,46	36,42	7,21	-15	1,8
Ex4	58,84	41,16	31,94	6,58	-24	0,08
ExC1	33,93	66,07	39,61	7,75	-18	1,05

[0332] Les caractéristiques du tableau 4 montrent que les compositions d'estolides selon l'invention présentent de bonnes propriétés, leur permettant d'être utilisées comme huile de base dans des compositions lubrifiantes.

[0333] Exemple 2 : Mise en œuvre du procédé par un ajout d'alcool suivi de l'ajout d'un acide gras

[0334] Le protocole suivant a été mis en œuvre : ajout continu d'acide hydroxycarboxylique sur l'alcool

Dans un ballon tricol de 500 mL équipé d'un barreau aimanté, surmonté d'un réfrigérant, d'un barboteur d'azote et d'un Dean Stark sont introduits le 2-éthylehexanol et le catalyseur. Le milieu réactionnel est chauffé sous flux d'azote à 190°C puis à l'aide d'une ampoule adipoudre l'acide 12-hydroxystéarique est introduit en petites portions pendant 3 heures.

[0335] L'avancement de la réaction est suivi en mesurant la variation de l'indice d'acide dans le milieu réactionnel. Après 12 heures de réaction, l'excès de 2-ethylhexanol est distillé sous vide (2,5 mbar à 200°C). L'hydroxystéarate de 2-éthylehexyle ainsi obtenu est ensuite cappé avec l'acide nonanoïque (sans élimination du catalyseur). L'évolution de l'estérification est suivie par analyse GPC.

[0336] L'excès d'acide est éliminé par distillation sous pression réduite (200°C, 2,5 mbar). A la fin de la distillation le milieu réactionnel est laissé refroidir à 100°C puis filtré sur papier filtre de porosité 0,7µm. L'estolide ainsi obtenu se présente sous forme d'une huile jaunâtre.

[0337] Les conditions pour la première réaction (dans cet exemple, réaction d'estérification avec un alcool sur la fonction acide de l'acide hydroxycarboxylique) sont indiquées dans le tableau 5 ci-dessous. La conversion et la sélectivité sont également indiquées.

[0338]

[Tableaux5]

	Catalyseur (cata)	Ratio molaire 12-HSA/2E OH	% massique de cata par rapport au poids total (12-HSA+C9+cata)	Conversion (%)	Sélectivité (%)
Ex5	Fascats® 4100	1/3	0,05%	100,0	92,8
Ex6	Fascats® 4100	1/3	0,025%	100,0	93,3

[0339] Les conditions pour la deuxième réaction (dans cet exemple, réaction d'addition d'un acide gras saturé sur la fonction hydroxyle de l'ester d'acide hydroxycarboxylique obtenu à l'issue de la première réaction) sont indiquées dans le tableau 6 ci-dessous. La conversion et la sélectivité sont également indiquées.

[0340] [Tableaux6]

	Catalyseur (cata)	Ratio molaire Ester de 12-HSA/C9	% massique de cata par rapport au poids total (ester de 12-HSA+C9+cata)	Conversion (%)	Sélectivité (%)
Ex5	Fascats® 4100	1/1,4	0,05%	94,4	64,9
Ex6	Fascats® 4100	1/1,4	0,025%	90,0	77,7

[0341] Les résultats de ce tableau montrent une très bonne conversion et une sélectivité qui augmente quand on diminue la quantité de catalyseur.

[0342] Les compositions d'estolides Ex5 et Ex6 ont été évaluées en termes de viscosité cinématique et de point d'écoulement.

[0343] Les méthodes suivantes ont été utilisées :

- [0344] – les viscosités cinématiques à 40°C (KV40) et à 100°C (KV100) ont été déterminées selon la norme ASTM D445.
- le point d'écoulement (PE) a été déterminé selon ASTM D7346 ou ASTM D97.

[0345] Les résultats sont indiqués dans le tableau 7 ci-dessous. Le tableau 7 indique également les quantités de monoestolides et les quantités de polyestolides, par rapport au poids total de la composition d'estolides.

[0346]

[Tableaux7]

	% massique monoestolides	% massique polyestolides	KV40 (cSt)	KV100 (cSt)	PE (°C)
Ex5	64,94	35,06	35,23	7,04	-24
Ex6	77,7	22,3	26,81	5,83	-21

[0347] Les caractéristiques du tableau 7 montrent que les compositions d'estolides selon l'invention présentent de bonnes propriétés, leur permettant d'être utilisées comme huile de base dans des compositions lubrifiantes.

Revendications

[Revendication 1]

Procédé de préparation d'une composition C5 d'estolides ester, ledit procédé comprenant :

a) La mise à disposition d'une composition C1 comprenant au moins un acide hydroxycarboxylique comportant de 10 à 30 atomes de carbone,

b) Suivi de :

b1) l'introduction d'une composition C2 comprenant au moins un acide saturé comportant de 2 à 18 atomes de carbone sur la composition C1, afin d'obtenir une composition C3 d'estolides acide, le ratio molaire acide hydroxycarboxylique/acide gras saturé étant d'au moins 1/2, puis l'introduction d'une composition C4 comprenant au moins un alcool saturé comportant de 1 à 16 atomes de carbone sur la composition C3, ou

b2) l'introduction d'une composition C4 comprenant au moins un alcool saturé comportant de 1 à 16 atomes de carbone sur la composition C1, afin d'obtenir une composition C6 d'esters de l'acide hydroxycarboxylique, puis l'introduction d'une composition C2 comprenant au moins un acide saturé comportant de 2 à 18 atomes de carbone sur la composition C6, le ratio molaire ester d'acide hydroxycarboxylique/acide gras saturé étant d'au moins 1/1,3,

c) Obtention d'une composition C5 d'estolides ester.

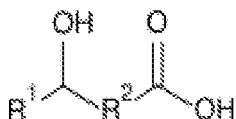
[Revendication 2]

Procédé selon la revendication 1, dans lequel le ratio molaire acide hydroxycarboxylique/acide gras saturé va de 1/2 à 1/8, de préférence de 1/2 à 1/6 lorsque le procédé est mis en œuvre selon la voie b1) et le ratio molaire ester d'acide hydroxycarboxylique/acide gras saturé va de 1/1,4 à 1/6, de préférence de 1/1,4 à 1/4 lorsque le procédé est mis en œuvre selon la voie b2).

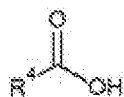
[Revendication 3]

Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, dans lequel l'acide hydroxycarboxylique répond à la formule (1), l'acide gras saturé répond à la formule (2) et l'alcool saturé répond à la formule (4) :

[Chem.1]



[Chem.2]



[Chem.4]



dans laquelle :

R¹ représente un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 27 atomes de carbone, de préférence de 3 à 18 atomes de carbone, de préférence encore de 5 à 12 atomes de carbone,

R² représente un radical divalent alkylène linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 27 atomes de carbone, de préférence de 4 à 22 atomes de carbone, de préférence encore de 8 à 18 atomes de carbone, étant entendu que le nombre total d'atomes de carbone de R¹ et R² va de 8 à 28, de préférence de 6 à 24 atomes de carbone, de préférence encore de 10 à 20 atomes de carbone,

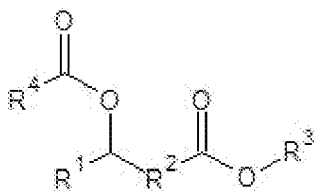
R³ représente un radical monovalent alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 16 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, avantageusement de 1 à 10 atomes de carbone,

R⁴ représente un radical monovalent alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 17 atomes de carbone, de préférence un alkyle linéaire ou ramifié comportant de 2 à 12 atomes de carbone, avantageusement un alkyle linéaire comportant de 4 à 12 atomes de carbone.

[Revendication 4]

Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel la composition d'estolides ester C5 comprend des monoestolides de formule (7) :

[Chem.7]



dans laquelle R¹, R², R³ et R⁴ ont la même définition que celle donnée dans la revendication 3.

[Revendication 5]

Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le catalyseur pour la réaction d'addition de l'acide gras est mis en œuvre en une proportion allant de 0,01 à 0,1% en poids, de préférence de 0,02 à 0,08% en poids, par rapport au poids total du milieu réactionnel.

[Revendication 6]

Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, comprenant :
b1) la réaction dudit acide saturé sur la fonction hydroxyle dudit acide hydroxycarboxylique à une température allant de 120 à 280°C, afin d'obtenir des estolides acide, puis la réaction dudit alcool saturé sur la

fonction acide des estolides acide à une température allant de 120 à 280°C, afin d'obtenir une composition C5 d'estolides ester,

ou

b2) la réaction dudit alcool saturé sur la fonction acide des esters de l'acide hydroxycarboxylique à une température allant de 120 à 280°C, afin d'obtenir des esters de l'acide hydroxycarboxylique et de l'alcool, puis la réaction dudit acide saturé sur la fonction hydroxyle des esters de l'acide hydroxycarboxylique et de l'alcool à une température allant de 120 à 280°C, afin d'obtenir une composition C5 d'estolides ester.

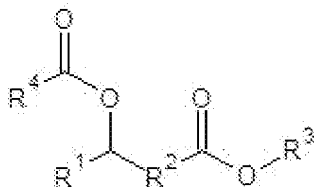
[Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, mis en œuvre selon la voie b1).

[Revendication 8] Composition d'estolides ester susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une des revendications 1 à 7, comprenant, par rapport au poids total des estolides :

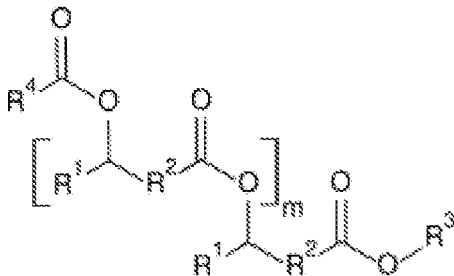
- plus de 50% à 99,9% en poids de monoestolide(s) ester répondant à la formule (7), et
- de 0,1 à moins de 50% en poids de polyestolide(s) ester répondant à la formule (8),

avec

[Chem.7]



[Chem.8]



dans lesquelles :

R¹ représente un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 27 atomes de carbone, de préférence de 3 à 18 atomes de carbone, de préférence encore de 5 à 12 atomes de carbone,

R² représente un radical divalent alkylène linéaire ou ramifié

comprenant de 1 à 27 atomes de carbone, de préférence de 4 à 22 atomes de carbone, de préférence encore de 8 à 18 atomes de carbone, étant entendu que le nombre total d'atomes de carbone de R¹ et R² va de 8 à 28, de préférence de 6 à 24 atomes de carbone, de préférence encore de 10 à 20 atomes de carbone,

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

R⁴ représente un radical monovalent alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 17 atomes de carbone, de préférence un alkyle linéaire ou ramifié comportant de 2 à 12 atomes de carbone, avantageusement un alkyle linéaire comportant de 4 à 12 atomes de carbone, et m est un nombre différent de zéro, typiquement allant de 1 à 4.

[Revendication 9] Utilisation de la composition d'estolides ester selon la revendication 8, comme huile de base dans une composition lubrifiante ou comme émollient dans une composition cosmétique ou pharmaceutique.

[Revendication 10] Composition lubrifiante comprenant la composition d'estolides ester selon la revendication 8 et au moins une huile de base différente des estolides ester et/ou au moins un additif différent des estolides ester.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

NEANT

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

US 2015/094246 A1 (BREDSGUARD JAKOB [US])
2 avril 2015 (2015-04-02)

JUMAT SALIMON ET AL: "Chemically modified
biolubricant basestocks from epoxidized
oleic acid: Improved low temperature
properties and oxidative stability",
JOURNAL OF SAUDI CHEMICAL SOCIETY,
ELSEVIER, AMSTERDAM, NL,
vol. 15, no. 3, 31 août 2010 (2010-08-31),
pages 195-201, XP028376940,
ISSN: 1319-6103, DOI:
10.1016/J.JSCS.2010.08.004
[extrait le 2010-09-06]

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT