

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
2 mars 2006 (02.03.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/021676 A2

(51) Classification internationale des brevets :
C08G 64/02 (2006.01) **C08G 64/30** (2006.01)

(74) Mandataire : **IXAS CONSEIL**; GAUCHERAND
Michel, 15 rue Emile Zola, F-69002 LYON (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/002065

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 10 août 2005 (10.08.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0408796 10 août 2004 (10.08.2004) FR

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : **CON-DAT** [FR/FR]; Avenue Frédéric Mistral, F-38670 Chasse sur Rhône (FR). **INRA** [FR/FR]; 145, rue de l'Université, F-75007 Paris (FR). **INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE** [FR/FR]; 6, allée Emile Monso, BP 34038, F-31029 Toulouse cedex 4 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **MOULOUNGUI, Zéphirin** [FR/FR]; 48 chemin de Héra-dia - Appt 205, F-31500 Toulouse (FR). **MARECHAL, Philippe** [FR/FR]; 45, rue des Saules, F-31400 Toulouse (FR). **TRUONG DINH, Nguyen** [FR/FR]; 78, chemin du Vernay, F-69440 St Laurent d'Agny (FR).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: GLYCEROL POLYCARBONATE, ORGANIC COMPOSITIONS CONTAINING SAME AND METHOD FOR OBTAINING SAID COMPOSITIONS

(54) Titre : POLYCARBONATE DE GLYCÉROL, COMPOSITIONS ORGANIQUES LE CONTENANT ET PROCÉDÉ D'OBTENTION DESDITES COMPOSITIONS

(57) Abstract: The invention concerns an organic composition comprising glycerol polycarbonates, mixed with polyglycerols, [(a-hydroxymethyl) oxyethylene/ (a-hydroxymethyl ethylene carbonate) copolymers; optionally [(a-alkyl) oxyethylene/ (a-alkyl) ethylene carbonate] copolymers, optionally [(a-alkyl) oxyethylene/ (a-hydroxyalkyl) oxyethylene] copolymers, glycerol carbonate and/or other organic carbonates, glycerol and/or other co-produced and/or residual compounds and a method for producing said composition. The inventive composition or the homopolymers and copolymers constituting same, are applicable in the technical fields of hydraulic fluids, lubrication, wood treatment and decoration, fire-retardant treatment, detergency, oil prospecting and production, water treatment, cosmetics, pharmaceuticals, food industry and chemical intermediates.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition organique comprenant des polycarbonates de glycérol, en mélange avec des polyglycérols, des copolymères [(α-hydroxyméthyl) oxyéthylène/ (α-hydroxyméthyl éthylène carbonate)], éventuellement des copolymères [.(α-alkyl) oxyéthylène/ (α-alkyl) éthylène carbonate], éventuellement des copolymères [(α-alkyl) oxyéthylène/ (α-hydroxyalkyl) oxyéthylène], du carbonate de glycérol et/ou d'autres carbonates organiques, du glycérol et/ou d'autres composés co-produits et/ou résiduels et un procédé de production de ladite composition. La composition selon l'invention ou les homopolymères et copolymères la formant, trouvent des applications dans les domaines techniques des fluides hydrauliques, de la lubrification, du traitement et de la décoration du bois, de l'ignifugation, de la détergence, de l'exploration et de la production pétrolière, du traitement des eaux, de la cosmétique, de la pharmacie, de l'alimentaire et des intermédiaires de la chimie.

WO 2006/021676 A2

**Polycarbonate de glycérol, compositions organiques le contenant et
procédé d'obtention desdites compositions**

Domaine de l'invention

L'invention concerne une composition organique composée, au moins en partie, de polycarbonates de glycérol.

L'invention concerne le polycarbonate de glycérol extrait de la composition organique.

L'invention concerne aussi la composition organique comprenant des polycarbonates de glycérol, en mélange avec des polyglycérols, des copolymères $[(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{ éthylène carbonate}]$, éventuellement des copolymères $[(\alpha\text{-alkyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-alkyl}) \text{ éthylène carbonate}]$, éventuellement des copolymères $[(\alpha\text{-alkyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-hydroxyalkyl}) \text{ oxyéthylène}]$, du carbonate de glycérol et/ou d'autres carbonates organiques, du glycérol et/ou d'autres composés coproduits et/ou résiduels.

L'invention concerne également un procédé de production de la composition organique, par une polymérisation catalytique dans un milieu réactionnel hétérogène comportant une phase liquide organique formée d'au moins un composé donneur de fonctions hydroxyles et d'au moins un composé donneur de fonctions carbonates, une phase solide pouvant être ou non solubilisée formée d'un catalyseur contenant des sites actifs au sens de Lewis ou de Bronsted et une phase gazeuse ambiante formée de gaz produits in situ.

L'invention concerne aussi un procédé d'extraction séparative de chaque constituant de la composition organique, et, en particulier, l'extraction du polycarbonate de glycérol, ou du

polyglycérol ou des copolymères[(α -hydroxyméthyl) oxyéthylène/(α -hydroxyméthyl) éthylène carbonate] ou des copolymères [(α -alkyl) oxyéthylène/(α -alkyl) éthylène carbonate], ou des copolymères [(α -alkyl) oxyéthylène/(α -hydroxyalkyl) oxyéthylène].

L'invention concerne enfin l'utilisation et l'application à de nombreux domaines de la composition organique, ou de chacun de ses constituants extraits, en raison des nombreuses caractéristiques spécifiques telles que la multifonctionnalité tribologique, l'absence de toxicité, humaine et animale, et d'écotoxicité, la biodégradabilité, la stabilité thermique, la résistance à l'oxydation et à l'hydrolyse, un haut pouvoir mouillant, des propriétés rhéologiques, des conductivités électriques, leurs caractères hydrophiles et hydrosolubles... Sans être exhaustif, peuvent être cités les domaines tels que les lubrifiants et additifs lubrifiants automobiles et industriels plus particulièrement ceux destinés au travail des métaux ou à l'usinage, les fluides hydrauliques, plus particulièrement ceux résistants au feu, en tant que additifs, les agents de démoulage, les produits pour le traitement du bois, les additifs pour boue de forage, la détergence, les additifs mouillants, épaississants et dispersants, la pharmacie, la cosmétique, l'alimentaire ... et enfin comme intermédiaires de la synthèse chimique.

Etat de la technique

Il est connu que le glycérol est un composé organique produit en grande quantité lors de transformations, à l'échelle industrielle, des huiles et des graisses en savons, en acides gras, en esters gras et en particulier, en esters méthyliques d'acides gras. Ce dernier est produit pour le développement des biocarburants.

Le glycérol apparaît, dès lors, comme une matière première disponible et intéressante pour son faible coût et ses qualités intrinsèques.

C'est pourquoi de nombreux travaux de recherche et de développement ont été entrepris axés sur l'exploitation du glycérol dans l'état ou préférentiellement dans un état chimiquement transformé.

L'une des voies expertisées et retenues pour cette transformation est celle de l'hétérocyclisation du glycérol qui permet de le transformer en carbonate de glycérol à plus forte valeur ajoutée en vue d'applications dans lesquelles le carbonate de glycérol s'est révélé exceller grâce aux excellentes caractéristiques intrinsèques qu'il offre. Le carbonate de glycérol est, en effet, un composé :

- * bi-fonctionnel ce qui lui permet de jouer un rôle de solvant à l'égard de nombreux composés organiques ou minéraux,
- * non toxique et à haut point d'ébullition,
- * utilisable comme additif de stabilisation de polymères et d'intermédiaire de synthèse dans des réactions organiques telles que des estérifications, transestérifications, carbamoylation et autres réactions...
- * qui peut être mis en œuvre dans de nombreux domaines tels que la cosmétique, la pharmacie, l'alimentaire...

Plusieurs méthodes pour réaliser l'hétérocyclisation du glycérol par carbonatation sont proposées dans l'état de la technique, montrant tout l'intérêt que suscite cette hétérocyclisation.

Un premier document (US 2,915,529) décrit un procédé de synthèse de carbonate de glycérol, par réaction du glycérol avec un carbonate organique, tel que le carbonate d'éthylène ou le

carbonate de propylène en catalyse homogène, en présence d'une base alcaline, à une température comprise entre 125°C et 135°C. Le milieu réactionnel donne au terme de la réaction un mélange formé de carbonate de glycérol, d'éthylèneglycol, de la base alcaline utilisée comme catalyseur, de glycérol et de carbonate d'éthylène. Mais l'extraction du carbonate de glycérol du mélange réactionnel précité obtenu, crée un inconvénient majeur car cette extraction est de mise en œuvre délicate : elle nécessite en effet une neutralisation acide puis une distillation sous vide en présence de glycérol contaminé par les produits résultants de la neutralisation. De plus, ce procédé développé à l'échelle industrielle présente un autre inconvénient qui est de mettre en œuvre, comme source de carbonate pour la réaction, un réactif à coût élevé : les carbonates organiques. Enfin, ce procédé conduit exclusivement à la production de carbonate de glycérol.

Un autre document (EP 0739888) décrit un procédé de production de carbonate de glycérol à partir de glycérol et de carbonate organique cyclique, en faisant réagir ces composés dans un milieu solvant constitué par un carbonate organique ou un mélange de carbonates organiques, en présence d'un catalyseur solide comprenant une résine macroporeuse anionique bicarbonatée ou hydroxylée, ou une zéolithe de type X ou Y tridimensionnelle comportant des sites basiques, à une température d'au plus 110°C. Dans ce procédé, les carbonates d'éthylène et/ou de propylène sont de préférence utilisés comme carbonates réactifs de départ car ils conduisent à une cinétique de réaction plus élevée, et le coproduit de la réaction de carbonatation qui est un diol est soutiré du milieu réactionnel au fur et à mesure qu'il se forme.

Par la combinaison des moyens précités, en particulier, la conduite de la réaction dans un milieu solvant formé de carbonates organiques, contenant un catalyseur hétérogène et pratiquant un

soutirage du diol formé, le procédé conduit à l'obtention quasi-exclusive de carbonate de glycérol en concentration élevée, sans qu'il y ait apparition dans le milieu réactionnel de polycarbonates organiques.

Un autre document (FR 2,778,182) décrit un procédé de fabrication de carbonate de glycérol par réaction catalytique de carbamoylation/carbonatation du glycérol, qui consiste à faire réagir de l'urée et du glycérol à une température comprise entre 90°C et 220°C en présence d'un catalyseur, constitué par au moins un sel métallique contenant des sites acides de Lewis.

Cette réaction se produit selon le mécanisme suivant en deux étapes :

Urée + glycérol $\rightarrow$ carbamate de glycérol + ammoniac (1)

carbamate de glycérol $\rightarrow$ carbonate de glycérol + ammoniac (2)

La réaction, selon les deux étapes précitées, s'effectue préférentiellement sous vide, en particulier à une pression comprise entre $3 \cdot 10^3$ Pascal et $2 \cdot 10^4$ Pascal, afin de déplacer l'équilibre réactionnel en faveur de l'élimination de l'ammoniac gazeux généré.

Le catalyseur mis en œuvre dans le procédé décrit, est choisi dans le groupe constitué par les sulfates métalliques, tels que le sulfate de zinc, le sulfate de manganèse, le sulfate de magnésium, le sulfate de nickel, le sulfate de fer, le sulfate de cobalt, le sulfate de sodium, présentant des sites acides de Lewis, porteurs de l'activité catalytique : ces sulfates métalliques sont mis en œuvre seuls ou sous formes supportées.

Ainsi le procédé proposé pour produire du carbonate de glycérol par réaction catalytique de deux composés qui sont le glycérol et l'urée, est plus intéressant économiquement et dès lors a une application industrielle en raison des faibles coûts des matières premières utilisées. Mais le procédé est limité exclusivement à la production de carbonate de glycérol.

Ainsi l'état de la technique révèle déjà que l'on sait produire du carbonate de glycérol comme on a su produire d'autres carbonates organiques tels que le carbonate d'éthylène.

Toutefois, l'état de la technique révèle aussi que certains de ces carbonates organiques, tel qu'en particulier, le carbonate d'éthylène, ont pu être transformés en polycarbonates macromoléculaires, particulièrement intéressants dans de nombreux domaines d'applications chimiques.

Un document (FR 1,182,439) décrit effectivement un procédé de préparation de polycarbonates macromoléculaires à partir de carbonates cycliques (comme le carbonate d'éthylène) à groupes hydroxyles terminaux, de poids moléculaires compris entre 700 g/mol et 5000 g/mol et manifestant des indices d'hydroxyles allant de 20 à 170.

Le procédé proposé consiste à chauffer le carbonate d'éthylène avec un alcool polyhydrique à des températures comprises entre 150°C et 250°C en présence d'un catalyseur basique (carbonate de potassium) avec un dégagement de CO₂. Les polycarbonates d'éthylène, issus de ce procédé, ont des propriétés intéressantes dues à la présence de leurs nombreux sites hydroxyles, sites qui leur permettent de réagir par exemple, avec des acides carboxyliques, en donnant des esters polycarboxyliques ou en donnant des composés utilisés en particulier dans des opérations

de moulage, laminage, dans l'enduction des textiles. Ces polycarbonates peuvent également réagir avec des isocyanates en donnant des polyuréthanes utilisés dans la création de mousses de polyuréthanes flexibles ou rigides.

D'autres documents de l'état de la technique [Polymer letters édition vol. 14 PP 169-165 (1971) ou Makromol. Chem 191, 465-472 (1990)] évoquent d'autres conditions d'obtention de polycarbonate d'éthylène (et de propylène dans le deuxième document), qui :

- dans le premier document, consistent en une polymérisation catalytique du carbonate d'éthylène hétérocyclique en présence d'un catalyseur adéquat tel que le $Ti(OBu)_4$
- dans le deuxième document, consistent à copolymériser du méthyloxirane avec du CO_2 .

Toutefois ces documents proposent des moyens qui relèvent plus de travaux de laboratoire que de travaux destinés à un développement industriel.

L'état de la technique révèle enfin (US Pat 5,721,305) qu'il est possible de produire des polymères de glycérol à partir de glycérol, ou d'un composé tel que le 2,2 diméthyl - 1,3 - dioxolane - 4 - méthanol, de glycidol ou de carbonate de glycérol, la polymérisation s'effectuant en présence d'une argile anionique de type hydrotalcite. Dans le cas particulier de l'utilisation du carbonate de glycérol comme matière réactionnelle de départ, il est souhaité que le carbonate de glycérol soit préparé par réaction avec du glycérol et du carbonate de diéthyle. Les résultats d'analyse du mélange provenant de la polymérisation (exemple 5) montrent l'obtention d'oligomères linéaires ou cycliques de glycérol et des monocarbonate dimères, ou trimères ou

tétramères de glycérol, alors que l'on aurait pu s'attendre à la présence également de polycarbonates de glycérol sous forme dimères, trimères ou tétramères, ce qui n'est pas le cas.

Il apparaît dès lors à travers ce dernier document que le carbonate de glycérol ne peut être utilisé comme matière réactionnelle dans un procédé de polymérisation en vue d'obtenir un polycarbonate de glycérol sous la forme d'oligomères par exemple.

Ainsi les procédés proposés dans l'état de la technique décrivent des moyens mis en œuvre pour produire du carbonate de glycérol, mais ne livrent pas les moyens qui devraient être mis en œuvre pour obtenir des polycarbonates de glycérol.

Objectifs de l'invention

Dès lors, l'invention se propose :

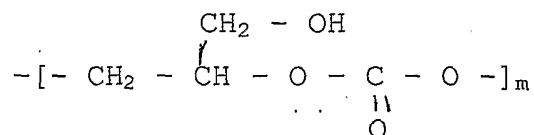
- de créer un procédé de production catalytique de polycarbonate de glycérol, par une polymérisation catalytique
- de former une composition organique, comprenant au moins des polycarbonates de glycérol en mélange avec d'autres composés utiles,
- d'extraire de cette composition organique, les polycarbonates de glycérol et éventuellement d'autres composés utiles,
- de montrer leurs principales applications

Sommaire de l'invention

L'invention concerne d'abord une composition organique présentant des caractéristiques de grande stabilité thermique, de résistance au feu, de multifonctionnalité tribologique, de biodégradabilité, de non-toxicité et d'écotoxicité, de résistance à l'oxydation et

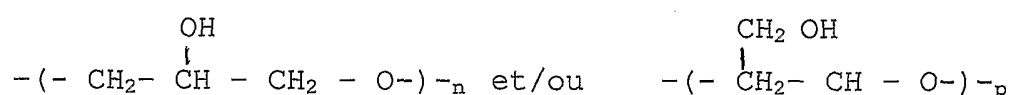
l'hydrolyse de haut pouvoir mouillant, d'excellentes propriétés rhéologiques et de conductivités électriques, qui se caractérise en ce qu'elle comprend au moins :

a) des polycarbonates de glycérol représentés par la formule générale :



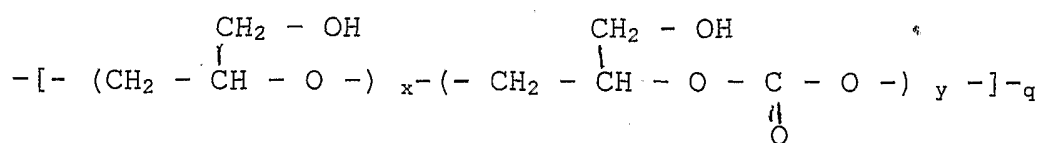
dans laquelle « m » est au moins égal à 2, prend une valeur comprise entre 2 et 100.

b) des polyglycérols répondant aux formules générales



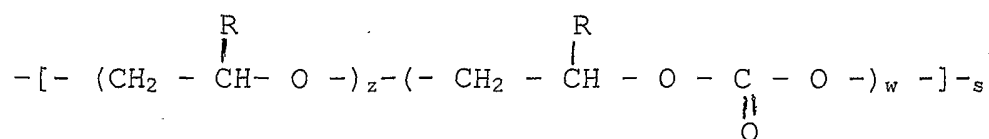
dans laquelle « n » et « p » sont chacun au moins égal à 2, prennent chacun une valeur comprise entre 2 et 150.

c) des copolymères[(α-hydroxyméthyl) oxyéthylène (α-hydroxyméthyl) éthylène carbonate)] représentés par la formule générale :



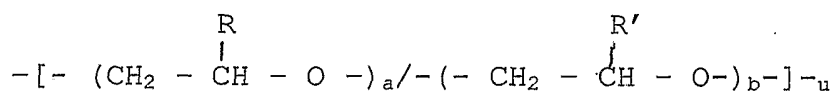
dans laquelle « x » est au moins égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100, « y » est au moins égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100 et « q » est au moins égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100.

d) éventuellement des copolymères [(α -alkyl) oxyéthylène/(α -alkyl) éthylène carbonate] représentés par la formule générale :



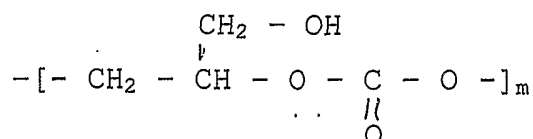
dans laquelle « z » est au moins égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100, « w » est au moins égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100 et « s » est au moins égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100, tandis que R est H ou une chaîne hydrocarbonée en C₁ à C₄.

e) Eventuellement des copolymères [(α -alkyl) oxyéthylène/(α -hydroxyalkyl) oxyéthylène] représentés par la formule générale :



dans laquelle « a » est au moins égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100, « b » est au moins égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100 et « u » est au moins égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100, tandis que R est H ou une chaîne hydrocarbonée en C₁ à C₄ et R' est une chaîne hydrocarbonée hydroxylée en C₁ à C₄.

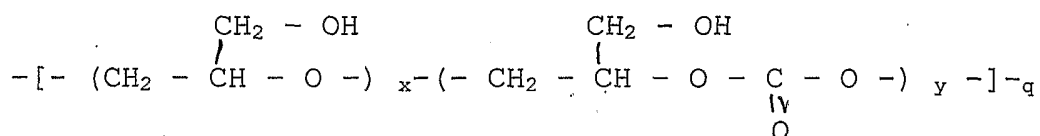
L'invention concerne ensuite les polycarbonates de glycérol homopolymères, en général, en tant que produits nouveaux, répondant à la formule générale :



dans laquelle « m » est au moins égal à 2, prend une valeur comprise entre 2 et 100, et concerne également, en particulier, les polycarbonates de glycérol extraits de la composition organique, par des moyens d'extraction adaptés connus.

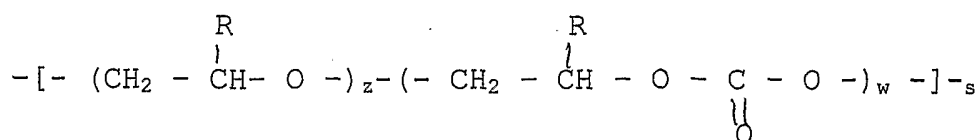
L'invention concerne également chacun des copolymères en général, en tant que produits nouveaux, et chacun de ces copolymères, en particulier, qui peuvent être extraits de la composition organique par des moyens d'extraction adaptés connus, chacun de ces copolymères répondant à une formule propre de :

- les copolymères[(α -hydroxyméthyl) oxyéthylène (α -hydroxyméthyl) éthylène carbonate)] représentés par la formule générale :



dans laquelle « x » est au moins égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100, « y » est au moins égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100 et « q » est au moins égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100.

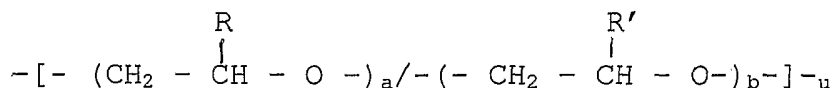
- les copolymères [(α -alkyl) oxyéthylène/(α -alkyl) éthylène carbonate] représentés par la formule générale :



dans laquelle « z » est au moins égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100, « w » est au moins égal à 2 et prend une

valeur comprise entre 2 et 100 et « s » est au moins égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100, tandis que R est H ou une chaîne hydrocarbonée en C₁ à C₄.

- les copolymères [(α-alkyl) oxyéthylène/(α-hydroxyalkyl) oxyéthylène] représentés par la formule générale :



dans laquelle « a » est au moins égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100, « b » est au moins égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100 et « u » est au moins égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100, tandis que R est H ou une chaîne hydrocarbonée en C₁ à C₄ et R' est une chaîne hydrocarbonée hydroxylée en C₁ à C₄.

L'invention concerne enfin un procédé de production catalytique de la composition organique, comprenant au moins des polycarbonates de glycérol, en mélange avec d'autres composés utiles, en particulier des polyglycérols, des copolymères [(α-hydroxyméthyl) oxyéthylène/(α-hydroxyméthyl) éthylène carbonate], éventuellement des copolymères [(α-alkyl) oxyéthylène/(α-alkyl) éthylène carbonate], éventuellement des copolymères [(α-alkyl) oxyéthylène/(α-hydroxyalkyl) oxyéthylène], du carbonate de glycérol et/ou d'autres carbonates organiques, du glycérol et/ou d'autres composés coproduits et/ou résiduels, par une polymérisation catalytique dans un milieu réactionnel hétérogène comportant une phase organique liquide formée d'au moins un composé donneur de fonctions hydroxyles et d'au moins un composé donneur de fonctions carbonates, une phase solide pouvant être solubilisée, formée d'un catalyseur contenant des sites actifs au sens de Lewis et/ou de Bronsted et une phase gazeuse ambiante, le

milieu réactionnel étant chauffé, qui se caractérise en ce que la polymérisation catalytique est conduite :

- dans une première étape, en portant le milieu réactionnel hétérogène à une température d'au plus 160°C, en soumettant le milieu réactionnel et la phase gazeuse ambiante à une pression au plus égale à 10^5 Pascal, en contrôlant le flux des coproduits réactionnels gazeux ou liquides, tout au long de ladite étape,
- puis dans une deuxième étape, dès lors que se produit un début de dégagement de CO₂, en portant le milieu réactionnel hétérogène à une température au moins égale à la température finale de la première étape, en soumettant la phase gazeuse contenant le CO₂ généré in situ à une pression au moins égale à $2,5 \cdot 10^3$ Pascal et en contrôlant le dégagement gazeux naissant.

Description détaillée de l'invention

La composition organique selon l'invention se compose essentiellement de polycarbonate de glycérol, en mélange avec des polyglycérols, des copolymères [(α -hydroxyméthyl) oxyéthylène/(α -hydroxyméthyl éthylène carbonate)] et éventuellement des copolymères [(α -alkyl) oxyéthylène/(α -alkyl) éthylène carbonate] dans lesquels le radical alkyl est H ou une chaîne hydrocarbonée en C₁ à C₄, éventuellement des copolymères [(α -alkyl) oxyéthylène/(α -hydroxyalkyl) oxyéthylène] et/ou autres.

Toutefois, la composition peut contenir également du carbonate de glycérol et/ou d'autres carbonates organiques et du glycérol quand ledit glycérol est le donneur de fonctions hydroxyles en particulier quand la quantité initiale du composé donneur de

fonctions hydroxyles dans le milieu réactionnel est déséquilibrée par rapport à la quantité initiale du composé donneur de fonctions carbonates.

Plus précisément, la composition selon l'invention se caractérise par le fait qu'elle contient :

- de 5% en poids à 85% en poids de polycarbonate de glycérol
- de 15% en poids à 50% en poids de polyglycérol
- de 0,1% à 50% en poids de poly[(α -hydroxyméthyl) oxyéthylène/(α -hydroxyméthyl éthylène carbonate)]
- de 0% à 50% en poids de copolymères [(α -alkyl) oxyéthylène/(α -alkyl) éthylène carbonate]
- de 0% à 50% en poids de copolymères [(α -alkyl) oxyéthylène/(α -hydroxyalkyl) oxyéthylène],
- qu'elle peut contenir également :
 - de 0,1% en poids à 60% en poids de carbonate de glycérol et/ou d'autres carbonates organiques,
 - de 5% en poids à 50% en poids de glycérol.
 - de 1% en poids à 5% en poids d'un mélange de carbonates organiques autres que le carbonate de glycérol et des alcools coproduits de réactions.

La composition organique selon l'invention se caractérise également par le fait que le rapport polycarbonate de glycérol/polyglycérol est compris entre 0,25 et 6.

Bien que la composition selon l'invention puisse déjà être caractérisée par la détection des divers composants la formant, il est aussi possible de la caractériser par d'autres

caractéristiques résultant d'analyses pratiquées dans le domaines des polymères liquides.

Ainsi :

- L'analyse chromatographique par perméation de gel (GPC) de la composition selon l'invention montre une augmentation de la masse moléculaire moyenne par rapport à une composition témoin équivalente formée de carbonate de glycérol, révélant que ladite composition contient bien des polymères de carbonate de glycérol.

- La méthode par « Chromatographie Liquide à Haute Pression » (HPLC) qui consiste à injecter la composition selon l'invention dans un fluide liquide, appelé « phase mobile » (solution d'acide sulfurique dilué) et à lui faire parcourir une colonne de chromatographie remplie de granulés constituant une « phase stationnaire ». Cette phase stationnaire permet une séparation des constituants présents dans la composition selon l'invention selon leur polarité et selon leurs caractéristiques stériques (c'est-à-dire selon leur degré de polymérisation). Les constituants de la composition selon l'invention sont inégalement retenus dans la colonne et sont élués les uns après les autres de ladite colonne. Les constituants élués séparément sont détectés par réfractométrie, en provoquant l'enregistrement d'un pic pour chaque constituant permettant une analyse qualitative et quantitative de la composition selon l'invention (figure 1 et figure 2).

- Une spectrométrie de masse, à bombardement par des atomes rapides, connue sous l'appellation « MS Fast Atom Bombardment (MS-FAB) » qui consiste à soumettre un échantillon à analyser mis en solution dans un solvant organique visqueux (glycérol, thioglycérol), à un bombardement par des atomes rapides (du type xenon, argon) dans un spectromètre de masse, ces atomes pouvant

avoir une énergie de l'ordre de 8 KeV, ce bombardement provoquant la formation d'ions. Les ions formés sont accélérés par une différence de potentiel puis analysés après avoir été déviés en fonction du rapport masse/charge (m/z) et caractérisés. De manière plus directe, la spectrométrie de masse FAB permet de caractériser les différents polymères soumis à analyse : le poids moléculaire moyen de chaque polymère de la composition organique selon l'invention déterminé par la méthode SM-FAB apparaît compris entre 100 et 10 000 (figure 3).

- Le spectre infrarouge de la composition selon l'invention révèle l'apparition d'une bande à la fréquence 1735 cm^{-1} typique de la fonction carbonate linéaire et la diminution d'intensité de la bande de fréquence 1403 cm^{-1} , typique de la présence de la fonction $-\text{CH}_2-\text{OH}$ par rapport à une composition témoin équivalente formée de carbonate de glycérol cyclique. L'apparition d'une bande de fréquence de forte intensité à 1100 cm^{-1} révèle la présence des liaisons « éther » $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ caractéristiques des polyéthers. L'apparition de la bande de fréquence 1735 cm^{-1} propre au carbonate linéaire révèle la présence de carbonate de glycérol linéaire et la diminution de l'intensité de la bande de fréquence 1403 cm^{-1} montre l'augmentation de la longueur de chaîne au niveau du groupement hydroxyméthyl latéral (figure 4).

- Le taux d'hydroxyle mesuré dans la composition selon l'invention est compris entre 200 et 1200 milligrammes de KOH par gramme d'échantillon et préférentiellement entre 650 et 1000 (Norme NFT 60/213).

- La viscosité de la composition selon l'invention peut être comprise entre 50 et 50 000 centistok à 40°C (cSt), alors que la viscosité d'une composition témoin équivalente formée de carbonate

de glycérol est d'environ de 25 cSt à 40°C (selon la norme ASTM n° D445).

La composition selon l'invention peut être utilisée, dans l'état pour de nombreuses applications ou bien être soumise à une extraction sélective de l'un au moins de ses constituants.

Dans le cas où la composition selon l'invention est mise en œuvre dans l'état, elle peut devoir être soumise à séparation de deux phases, l'une liquide et l'autre solide, la phase solide étant constituée par le catalyseur utilisé lors de la réaction de polymérisation entre les composants formant le milieu réactionnel initial.

Une telle séparation peut être réalisée par un moyen connu, par exemple, une filtration, une centrifugation, une décantation ou autres méthodes de séparation.

Après cette séparation, la composition organique peut être mise en œuvre dans les nombreuses applications auxquelles ses qualités intrinsèques la destinent.

Parmi les qualités intrinsèques les plus importantes, peuvent être citées la multifonctionnalité de la composition, son absence de toxicité et d'écotoxicité, sa biodégradabilité, ses qualités tribologiques, sa stabilité thermique et sa résistance à l'oxydation et à l'hydrolyse, son haut pouvoir mouillant, ses propriétés rhéologiques, électriques, ses qualités hydrophiles qui la rendent hydrosoluble et d'autres encore.

Dès lors, les applications possibles dans lesquelles peut intervenir la composition selon l'invention sont diverses et multiples.

Parmi les applications possibles, peuvent être citées, à titre illustratif, celles relatives aux domaines techniques tels que :

- les fluides hydrauliques,
- la lubrification,
- le traitement et la décoration du bois,
- l'ignifugation,
- la biodégradabilité,
- la détergence,
- l'exploration et la production pétrolière,
- le traitement des eaux,
- la cosmétique,
- la pharmacie,
- l'alimentaire,
- les intermédiaires de la chimie et en particulier les intermédiaires de la chimie des polymères....
- et de nombreux autres domaines.

Dans le cas où la composition selon l'invention ne peut être souhaitablement mise en œuvre dans l'état, car il apparaît nécessaire de disposer de l'un des composés formés, une extraction sélective du composé souhaité est pratiquée par une méthode séparative connue de l'état de la technique.

Des méthodes séparatives connues peuvent être indiquées qui sont par exemple :

- une séparation par chromatographie préparative sur gel perméable (méthode GPC) qui consiste à séparer les polymères par effet de taille des macromolécules en solution dans un solvant approprié. Tous les polymères et copolymères à extraire de la composition à savoir les polycarbonates de glycérol, les polyglycérols et les copolymères précités ayant des poids moléculaires différents et des solubilités différentes, une telle méthode séparative est

appliquée avec succès à l'extraction de chaque polymère et copolymère présents dans la composition.

- une extraction par un mélange liquide/liquide qui consiste à mélanger la composition organique contenant les polymères et copolymères à extraire avec des liquides non miscibles à l'égard de ladite composition, puis à conduire un enrichissement progressif de chaque liquide d'extraction en polymères et copolymères à extraire et à analyser les polymères et copolymères présents dans chaque liquide d'extraction non miscibles à la composition. Par cette méthode d'extraction liquide/liquide, il est possible d'extraire, par enrichissement progressif, les différents polymères, copolymères et autres composés utiles de la composition selon l'invention. Cette séparation par mélange liquide/liquide se fait préférentiellement au moyen de solvants tels que par exemple l'acétone, l'acétonitrile, le tétrahydrofurane, l'éther éthylique.

- une distillation classique ou une distillation moléculaire ou à « court chemin » qui consiste à réaliser une séparation des constituants présents dans la composition selon l'invention, par leur point d'ébullition propre, la distillation moléculaire se distinguant de la distillation classique par le fait que la distance entre l'organe chauffant qui porte à ébullition chaque constituant et l'organe de refroidissement qui condense et recueille chaque constituant est égale au libre parcours moyen de chaque constituant à l'état gazeux. Comme la composition selon l'invention est formée de polycarbonates de glycérol, de polyglycérols et de copolymères [(α -hydroxyméthyl) oxyéthylène/(α -hydroxyméthyl) éthylène carbonate], éventuellement des copolymères [(α -alkyl) oxyéthylène/(α -alkyl) éthylène carbonate], éventuellement des copolymères [(α -alkyl) oxyéthylène/(α -hydroxyalkyl) oxyéthylène] et peut contenir aussi du carbonate de

glycérol, des carbonates organiques autres tels que le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, du glycérol, des alcools autres dont les points d'ébullition sont différents, cette méthode de séparation est particulièrement adaptée pour permettre la séparation de chaque constituant.

- la méthode SMB connue sous la dénomination (« Simulated Moving Bead ») qui consiste en une séparation en continu par chromatographie sur résine d'un mélange en solution dans un éluant en simulant un mouvement de la résine à contre-courant de l'éluant. Selon cette méthode, plusieurs colonnes contenant une résine échangeuse d'ions adaptée aux composés à séparer sont montées en série et sont alimentées en continu par la composition selon l'invention par la colonne de tête, les dernières colonnes étant munies de sorties d'élution assurant l'extraction sélective de chaque composé de la composition organique introduite en alimentation. Cette composition organique d'alimentation qui est un mélange intime de composés différents est soumise à séparation sélective par le fait que chaque composé est retenu de façon différente par la résine, selon leur coefficient d'affinité propre. Ainsi, chaque composé retenu sélectivement par la résine est séparé sélectivement des autres composés par un éluant adapté et extrait sélectivement de la composition organique selon l'invention.

Dès lors, par l'une ou l'autre de ces méthodes connues peuvent être isolés puis extraits les polymères et copolymères présents dans la composition organique selon l'invention :

- les polycarbonates de glycérol
- les polyglycérols
- les copolymères [(α -hydroxyméthyl) oxyéthylène/(α -hydroxyméthyl) éthylène carbonate)] et les copolymères [(α -alkyl) oxyéthylène/(α -

alkyl) éthylène carbonate] et les copolymères [(α -alkyl) oxyéthylène/(α -hydroxyalkyl) oxyéthylène].

Les polymères et copolymères issus de la composition selon l'invention sont de structures majoritairement linéaires. Toutefois, il est possible de trouver dans ladite composition des polymères et copolymères ramifiés, voire cycliques dans le cas de la présence d'oligomères ou encore dont les terminaisons des chaînes polymères sont cycliques.

L'invention concerne également un procédé de production catalytique de la composition organique, comprenant au moins des polycarbonates de glycérol, en mélange avec d'autres composés utiles, en particulier, des polyglycérols, des copolymères [(α -hydroxyméthyl) oxyéthylène/(α -hydroxyméthyl éthylène carbonate)], éventuellement des copolymères [(α -alkyl) oxyéthylène/(α -alkyl) éthylène carbonate], du carbonate de glycérol et/ou d'autres carbonates organiques, du glycérol et/ou d'autres composés coproduits, des glycérols et/ou d'autres alcools.

Le procédé de production de la composition organique selon l'invention, par une polymérisation catalytique, dans un milieu réactionnel hétérogène comportant une phase organique liquide formée d'au moins un composé donneur de fonctions hydroxyles et d'au moins un composé donneur de fonctions carbonates réagissant entre eux, une phase solide pouvant être solubilisée, formée d'un catalyseur contenant des sites actifs au sens de Lewis et/ou de Bronsted et une phase gazeuse ambiante, le milieu réactionnel étant chauffé, se caractérise en ce que la réaction catalytique de polymérisation est conduite selon deux étapes qui s'enchaînent, dont:

* la première étape consiste en une réaction catalytique, le milieu réactionnel hétérogène étant porté à une température au plus égale à 160°C, en soumettant le milieu réactionnel et la phase gazeuse ambiante à une pression au plus égale à 10^5 Pascal et en contrôlant le dégagement gazeux ou en soutirant les coproduits réactionnels liquides tout au long de ladite étape,

* la deuxième étape, dès lors que se produit un début de dégagement de CO₂ naissant, consiste en une réaction catalytique conduite à une température au moins égale à la température finale de la première étape en soumettant la phase gazeuse contenant du gaz CO₂ généré in situ à une pression au moins égale à $2,5 \cdot 10^3$ Pascal et en contrôlant le dégagement gazeux CO₂ généré in situ tout au long de ladite étape.

Selon le procédé de l'invention, les quantités de composés donneurs de fonctions hydroxyles et de composés donneurs de fonctions carbonates introduites dans le milieu réactionnel sont de l'ordre de 0,65 à 2,00 moles et préférentiellement 0,80 à 1,20 moles de composés donneurs de fonctions carbonates pour une mole de composés donneurs de fonctions hydroxyles, l'excès de donneurs de fonctions hydroxyles facilitant l'amorçage et le déroulement de la réaction de polymérisation recherchée.

Les composés donneurs de fonctions hydroxyles intervenant dans le procédé de l'invention sont choisis dans le groupe constitué par le glycérol, le glycidol, l'éthylène glycol, les propanes diols, le 2,2 diméthyl 1,3 dioxolane 4 méthanol, pris seuls ou en mélange.

Les composés donneurs de fonctions carbonates intervenant dans le procédé de l'invention sont choisis dans le groupe constitué par l'urée, les carbonates d'alkylène et en particulier le carbonate

d'éthylène, le carbonate de propylène, le carbonate de butylène, les carbonates de dialkyle, en particulier le carbonate de diéthyle, le carbonate de diméthyle.

La réaction catalytique de polymérisation selon l'invention peut s'initier à travers une réaction initiale de carbonatation qui peut se produire, dans le cadre de la première étape du procédé par : une carbonatation directe ou une transcarbonatation .

Dans le cas où la réaction catalytique de polymérisation selon l'invention s'initie à travers une carbonatation directe, le composé donneur de fonctions hydroxyles est préférentiellement le glycérol et le composé donneur de fonctions carbonates est préférentiellement de l'urée.

Lors d'une telle carbonatation directe, il se produit un dégagement gazeux d'ammoniac qui est contrôlé tout au long de la première étape du procédé.

Dans le cas où la réaction catalytique de polymérisation selon l'invention s'initie à travers une transcarbonatation,

- le composé donneur de fonctions hydroxyles est choisi dans le groupe constitué par le glycérol, le glycidol, l'éthylène glycol, les propanes diols, le 2,2 diméthyle 1,3 dioxolane 4 méthanol, pris seuls ou en mélange.

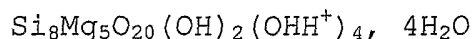
- Le composé donneur de fonctions carbonates est choisi dans le groupe constitué par les carbonates d'alkylène cyclique dont en particulier, les carbonates d'éthylène, le carbonate de propylène, le carbonate de butylène et/ou les carbonates de dialkyle, dont en particulier le carbonate de diéthyle et le carbonate de diméthyle.

Lors d'une telle transcarbonatation, un coproduit de la transcarbonatation initiale apparaît dans la phase liquide réactionnelle, qui est un alcool ou un mélange d'alcools, qui sont, éventuellement, à éliminer au fur et à mesure de leur production.

Le catalyseur intervenant dans la réaction catalytique de polymérisation entre le composé donneur de fonctions carbonates et le glycérol peut être choisi parmi les sels métalliques que sont les sulfates, les phosphates, les nitrates métalliques, mais plus particulièrement les sulfates métalliques tels que : le sulfate de zinc, le sulfate de manganèse, le sulfate de magnésium, le sulfate de nickel, le sulfate de fer, le sulfate de cobalt, le sulfate de sodium. Ces sulfates solides présentent des sites d'acides de Lewis, nombreux et de force élevée, sites qui sont responsables de l'activité catalytique. Ce type de catalyseur manifeste une propension à se dissoudre dans le milieu réactionnel au moins au cours de la première étape du procédé selon l'invention et à précipiter au terme de cette première étape, sous une forme cristalline, marquant une très forte évolution de sa structure initiale, puisque la surface spécifique peut connaître après cette précipitation une augmentation de l'ordre de 300 fois par rapport à la surface spécifique du catalyseur avant dissolution.

Le catalyseur peut également être choisi parmi les oxydes métalliques simples, en particulier, dans le groupe constitué par l'oxyde de zinc, l'oxyde de magnésium, l'oxyde d'étain, l'oxyde de nickel, l'oxyde de fer, l'oxyde de cobalt, l'oxyde de manganèse ou parmi les oxydes métalliques doubles, en particulier, dans le groupe constitué par l'oxyde d'étain et sodium, l'oxyde de zinc et de sodium, l'oxyde de magnésium et de sodium.

Le catalyseur peut également être choisi parmi les argiles de la famille des attapulgites ou zéolithes répondant à la formule générale :



dans laquelle le magnésium peut être remplacé en tout ou partie par de l'aluminium. Ces argiles sont des complexes d'oxydes métalliques et de ce fait sont des bases métalliques.

Le catalyseur peut aussi être choisi dans le groupe constitué par les résines échangeuses d'ions tels que les résines cationiques sur lesquelles sont fixés des métaux, en particulier, le zinc (Zn^{2+}), le magnésium (Mg^{2+}), l'étain (Sn^{2+}) ou les résines macroporeuses anioniques, hydroxylées ou bicarbonatées, par exemple, « l'Amberlyst A26 » (R) qui est sous une forme hydroxylée OH^- et qui est fonctionnalisée sous la forme H CO_3^- et mise en œuvre sous une forme bicarbonatée (EP 0739888).

Le catalyseur peut aussi être choisi parmi les composés organométalliques, préférentiellement parmi les composés organomagnésiens, organozinciques, organostaniques.

Le catalyseur peut aussi être choisi dans le groupe constitué par des composés chimiques, solubles dans le milieu réactionnel tels que l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, les amines supportées, les alcoolates métalliques en particulier le méthylate ou l'éthylate de sodium.

Le catalyseur selon l'invention est introduit dans le milieu réactionnel à raison de 0,01% en poids à 5 % en poids par rapport au composé donneur de fonctions hydroxyles introduit dans le milieu réactionnel.

La pression appliquée au milieu réactionnel et contrôlée au cours de la première étape est au plus de 10^5 Pascal, mais elle peut être préférentiellement inférieure à cette valeur maximale afin de déplacer l'équilibre réactionnel entre le composé donneurs de fonctions carbonates et le composé donneur de fonctions hydroxyles dans le sens de l'élimination de la phase gazeuse qui peut se former in situ. De préférence, la pression appliquée au milieu réactionnel au cours de la première étape est comprise entre $2 \cdot 10^2$ et $5 \cdot 10^4$ Pascal.

La température à laquelle est porté le milieu réactionnel au cours de la deuxième étape est au moins égale à la température finale de la première étape et préférentiellement choisie dans l'intervalle compris entre 180°C et 220°C .

Quant à la pression appliquée au milieu réactionnel au cours de la deuxième étape, elle est comprise préférentiellement entre $2,5 \cdot 10^3$ et $2,5 \cdot 10^6$ Pascal afin de déplacer l'équilibre réactionnel de la polymérisation dans le sens de la formation du polycarbonate de glycérol en contrôlant et en limitant la formation in situ de la phase gazeuse CO_2 par décomposition.

Dans le cas où le composé générateur de fonctions hydroxyles est le glycérol et le composé générateur de fonctions carbonates est l'urée, les effluents gazeux très réactifs que sont l'ammoniac naissant et l'anhydride carbonique naissant dégagés peuvent être utilisés à des fins de création de l'urée, matières premières utilisées dans le milieu réactionnel selon les méthodes connues.

Que ce soit la composition organique, ou l'un ou l'autre des polymères ou copolymères issus de cette composition, les domaines de leurs applications sont nombreux et importants.

Les domaines sont, en particulier, pour les plus importants, et à titre illustratif, ceux des lubrifiants automobiles et industriels plus particulièrement ceux destinés au travail des métaux ou à l'usinage, des fluides hydrauliques plus particulièrement ceux résistants au feu, des agents de démoulage, des produits pour traitement du bois, des additifs pour les boues de forage, de la détergence, des additifs mouillants et épaississants, de la pharmacie, de la cosmétique, de l'alimentaire, des intermédiaires de la synthèse chimique ou autres.

Ces nombreuses et importantes applications résultent des nombreuses caractéristiques spécifiques développées par cette composition organique et/ou l'un ou l'autre des polymères ou copolymères issus de cette composition, telles que la multifonctionnalité tribologique, l'absence de toxicité, humaine et animale et d'écotoxicité, la biodégradabilité, la stabilité thermique, la résistance à l'oxydation et à l'hydrolyse, un haut pouvoir mouillant, des propriétés rhéologiques, électriques, leurs caractères hydrophiles et hydrosolubles et autres.

Les exemples ci-après illustrent l'objet de l'invention, pour mieux la comprendre mais sans en limiter la portée.

Exemples : production d'une composition organique selon l'invention contenant du polycarbonate de glycérol, du polyglycérol, du carbonate de glycérol et du glycérol.

On a préparé un milieu réactionnel M contenant un composé donneur de fonctions hydroxyles et un composé donneur de fonctions carbonates en vue de produire la composition organique selon l'invention, contenant au moins pour partie des polycarbonates de glycérol.

Exemples 1 à 7 : (figures 1 à 5)

L'exemple 1 est un exemple témoin auquel font référence comparative les exemples 2 à 6 qui illustrent l'objet de l'invention.

Les exemples 2 à 6 illustrent la polymérisation catalytique par carbonatation directe selon l'invention.

Dans le cas d'une polymérisation catalytique s'initiant par une réaction de carbonatation directe, on a introduit dans un réacteur clos 120 g de glycérol et 82 g d'urée, et 2,6 g de catalyseur (sulfate de zinc mono-hydraté) créant le milieu réactionnel M.

Ce milieu réactionnel, placé sous agitation, est chauffé au cours de la première étape pendant un temps t_1 à une température de consigne T_1 en maintenant dans ledit milieu réactionnel à une pression de consigne P_1 d'au plus 10^5 Pascal. De l'ammoniac naissant se forme in situ et la composition du flux gazeux est contrôlée tout en étant maintenue sous la pression P_1 d'au plus 10^5 Pascal. Dès lors que le dégagement d'ammoniac s'estompe dans le flux gazeux contrôlé in situ, la deuxième étape est engagée en portant la température de consigne du milieu T_1 à T_2 pendant un temps t_2 , la pression de consigne P_2 du milieu réactionnel étant placée et maintenue à une pression choisie dans l'intervalle $2,5 \cdot 10^3$ Pascal à $2,5 \cdot 10^6$ Pascal. Le milieu gazeux généré in situ est composé pour l'essentiel de CO_2 naissant, dont la quantité formée est importante au début de la deuxième étape. Le flux gazeux formé a propension à diminuer jusqu'à devenir faible, voire inexistant à la fin de cette deuxième étape, la quantité de CO_2 produite in situ ayant tendance à tendre asymptotiquement vers 0.

Le milieu réactionnel est alors recueilli puis analysé.

Toutes les conditions opératoires des exemples 1 à 6 sont réunies dans le tableau 1, tandis que l'analyse quantitative du milieu réactionnel final constituant la composition selon l'invention, et les déterminations de la masse molaire moyenne de la viscosité et du taux d'hydroxyle de ces mêmes exemples sont réunis dans le tableau 2.

Le milieu réactionnel de la première étape et de la deuxième étape de chaque exemple 1 à 6 selon l'invention, a été analysé par chromatographie liquide à haute pression (HPLC). A titre illustratif, l'analyse du milieu réactionnel des deux étapes de l'exemple 2 est décrite ci-après :

- Un prélèvement du milieu réactionnel de la première étape du procédé selon l'invention a été injecté dans une solution d'acide sulfurique diluée. Cette solution acide chargée du milieu réactionnel, a parcouru une colonne de chromatographie remplie de granulé pour séparer les divers constituants du milieu réactionnel selon leur polarité et leurs caractéristiques stériques (poids moléculaires).
- Les constituants retenus dans des zones particulières de la colonne ont été élués sélectivement et ont été soumis à une détection par réfractométrie en provoquant l'enregistrement d'un pic pour chaque constituant présent. Le chromatogramme de cette première étape est donné dans la figure 1.
- Un prélèvement du milieu réactionnel de la deuxième étape du procédé selon l'invention a suivi le même processus en chromatographie. Les constituants retenus dans les zones particulière de la colonne ont été élués et soumis à une détection par réfractométrie en provoquant l'enregistrement

d'un pic pour chaque constituant présent. Le chromatogramme de cette deuxième étape est donné dans la figure 2.

- La méthode d'analyse HPLC est mise en œuvre pour la première fois, pour détecter et quantifier ces nouveaux produits et, dès lors, n'a pas de référence comparative existante.
- La comparaison des deux chromatogrammes HPLC révèle l'apparition des polymères et copolymères de carbonates de glycérol au cours de la polymérisation catalytique selon l'invention (chromatogramme figure 2 par rapport chromatogramme figure 1).
- L'analyse comparative révèle une diminution importante de la quantité des composés initialement présent dans le milieu réactionnel et l'apparition de nouveaux composés que sont en particulier les polymères et copolymères de carbonate de glycérol.

L'exemple 7 illustre la polymérisation catalytique par transcarbonatation selon l'invention.

Dans le cas d'une polymérisation catalytique s'initiant par une réaction de transcarbonatation, on a introduit dans le même réacteur clos, 11 g de glycérol, 24 g de carbonate d'éthylène et 1 g de zéolithe comme catalyseur réactionnel.

Selon la première étape, ce milieu réactionnel, placé sous agitation, est chauffé au cours de la première étape pendant un temps t_1 (60 min) à une température de consigne T_1 (140°C) en maintenant ledit milieu réactionnel à une pression de consigne P_1 d'au plus 10^5 Pascal.

Selon la deuxième étape, dès lors que se produit un début de dégagement de CO_2 le milieu réactionnel est placé sous une pression

de consigne P2 de $3 \cdot 10^3$ Pascal, et sa température est portée à la température de consigne T2 (180°C) pendant un temps t2 de 180 minutes.

Les divers composés présents dans le milieu réactionnel recueilli, sont déterminés par une analyse au moyen de la méthode HPLC. Cette analyse révèle une diminution de la quantité des composés initialement présents dans le milieu réactionnel et l'apparition de nouveaux composés.

La formation de ces composés est confirmée par le dégagement de CO₂ gazeux naissant mesuré par une solution d'hydroxyde de barium.

Les masses moléculaires moyennes des composés sont déterminées par chromatographie par perméation de gel (GPC), méthode qui révèle une augmentation de la masse moléculaire moyenne du milieu réactionnel, prouvant que la réaction est bien de polymérisation, mesuré par bullage dans une solution d'hydroxyde de barium saturé.

Les viscosités exprimées en centistoke (cSt) sont mesurées à l'aide d'un viscosimètre Canon- Fenske, à 40°C (norme NFT 60-100, NFT 60-136 et ASTM D 445-96).

Le taux d'hydroxyle est déterminé selon la norme NFT 60-213 et exprime les liaisons -OH disponibles.

Toutes les conditions opératoires de l'exemple 7 sont réunies dans le tableau 1, tandis que l'analyse quantitative du milieu réactionnel final constituant la composition selon l'invention, et les déterminations de la masse molaire moyenne de la viscosité et du taux d'hydroxyle de ces mêmes exemples sont réunis dans le tableau 2.

Tableau 1 : Conditions opératoires du procédé

	Exemple 1 Témoin	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 4	Exemple 5	Exemple 6	Exemple 7
Composé	- 120 g de	- 120 g	- 120 g de	- 120 g de	- 120 g de	- 120 g de	- 11 g de
donneur :	glycérol	de	glycérol	glycérol	glycérol	glycérol	glycérol
- de fonctions	- 82 g	glycérol	- 82 g	- 82 g	- 82 g	- 80 g	24 g de
hydroxyle	d'urée	- 82 g	d'urée	d'urée	d'urée	d'urée	carbonate
- de fonctions	- 2,6 g de	d'urée	- 2,6 g de	- 2,6 g de	2,6 g de	2,6 g de	d'éthylène
carbonate	ZnSO ₄ , H ₂ O	- 2,6 g	ZnSO ₄ , H ₂ O	ZnSO ₄ , H ₂ O	Na ₂ SO ₄	Mg SO ₄	1 g de
Catalyseur		de ZnSO ₄ , H ₂ O					zéolithe
<u>1^{ère} étape</u>							
température T1	145°C	140°C	140°C	140°C	140°C	150°C	140°C
Temps t1	360 min	360 min	360 min	360 min	480 min	480 min	60 min
pression P1	4.10 ³ Pascal	4.10 ³	4.10 ³	4.10 ³	6.10 ³	6.10 ³	10 ⁵ Pascal
		Pascal	Pascal	Pascal	Pascal	Pascal	
<u>2^e étape</u>							
température T2	160°C	180°C	200°C	220°C	180°C	180°C	180°C
Temps t2	150 min	150 min	150 min	150 min	150 min	150 min	180 min
pression	(à 160°C)	(à 180°C)	(à 200°C)	(à 220°C)	(à 180°C)	(à 180°C)	(à 180°C)
P2	10 ⁵ Pascal	10 ⁵	10 ⁵ Pascal	10 ⁵ Pascal	10 ⁵ Pascal	10 ⁵ Pascal	3.10 ³ Pascal

Tableau 2 : (figures 1 à 5)

	Exemple 1 Témoin	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 4	Exemple 5	Exemple 6	Exemple 7
Analyse du milieu PCG (1) réactionnel final : PG (2) composition copo (c) (3) Copo (d) (4) Copo (e) (5)	2% 2% mis en évidence mais non quantifié	18% 21% mis en évidence mais non quantifié	18% 60% mis en évidence mais non quantifié	8% 75% mis en évidence mais non quantifié	23% 27% mis en évidence mais non quantifié	14% 26% mis en évidence mais non quantifié	8% 6% mis en évidence et quantifié : 70%
% en poids cumulé des homopolymères et copolymères du milieu réactionnel final	6%	44%	80%	83%	54%	44%	84%
Coproduits et résidus réactionnels (6)	94%	56%	20%	17%	46%	56%	16%
Masse molaire moyenne du milieu réactionnel final en g/mol	230	300	490	570	330	340	
Viscosité cSt Centistoke à 40°C	80	200	5000	15000	5600	Non déterminé	270
Milligramme de KOH par gramme d'échantillon	72	252	290	306	342	342	342

- (1) Polycarbonate de glycérol
- (2) Polyglycérol
- 5 (3) Copo (3), (4) et (5) mis en évidence mais non quantifiés
- (6) Coproduits et résidus réactionnels : carbonate de glycérol, glycols ...), carbonate d'éthylène, glycérol.

Exemples 8 à 11 : Extraction liquide/liquide du polycarbonate de glycérol, du polyglycérol, du carbonate de glycérol, et de glycérol au moyen de quatre solvants.

Pour ce faire, on a utilisé 18 g de la composition organique résultant de l'exemple 5 qui ont été placés dans une ampoule à décanter, en présence des solvants ci-après énoncés.

Exemple 8 : l'acétone

Exemple 9 : l'acétonitrile

Exemple 10 : l'éther éthylique

Exemple 11 : le tétrahydrofurane

Les résultats de l'extraction par ces 4 solvants sont rassemblés dans le tableau 3.

Tableau 3 : Extraction liquide/liquide

Exemple		8		9		10		11	
		Acétone		Acétonitrile		Ether éthylique		Tétrahydrofurane	
		Enrichi	Appauvrie	enrichi	appauvri	appauvri	enrichi	enrichi	appauvri
CG	29	39	25	40	9	81	28	38	25
(1)									
PCG	18	21	17	22	12	1	17	20	18
(2)									
G	16	15	16	14	22	13	16	15	15
(3)									
PG	34	25	37	23	47	6	35	28	37
(4)									

(1) carbonate de glycérol

(2) polycarbonate de glycérol

(3) glycérol

(4) polyglycérol

Il peut être constaté un enrichissement de la phase solvant (hormis l'exemple 10) en polycarbonate de glycérol et en

carbonate de glycérol, alors qu'il se produit un appauvrissement de cette même phase du glycérol et polyglycérol.

Le phénomène inverse se produit dans la phase non-solvant.

Par le jeu d'extraction successives, il est possible d'enrichir l'un des solvants en l'un au moins des composés et en particulier en polycarbonate de glycérol pour les exemples 8, 9 et 11.

Dans le cas de l'exemple 10, il peut être constaté une tendance à l'enrichissement en petites molécules, c'est-à-dire les monomères tels que le carbonate de glycérol et le glycérol et un appauvrissement en grandes molécules telles que le polycarbonate de glycérol et le polyglycérol. L'éther éthylique permet dès lors d'isoler grâce à au moins un deuxième passage le polycarbonate de glycérol du polyglycérol.

Enfin, il peut également être constaté que l'enrichissement se fait par affinité entre molécules de même famille tel que les polycarbonates et le carbonate de glycérol et versus en ce qui concerne le polyglycérol et le glycérol.

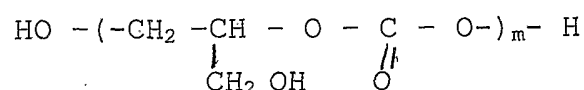
Exemple 12 : Cet exemple concerne la détermination des masses molaires par une méthode de spectrométrie de masse (méthode MS-FAB selon la figure 3).

La composition organique issue de l'exemple 5 a été soumise à une spectrométrie de masse, qui a permis de caractériser des structures des polycarbonates de glycérol sous forme d'oligomères, du polyglycérol, également sous une forme

oligomère et du copolymère [(α -hydroxyméthyl) oxyéthylène/(α -hydroxyméthyl éthylène carbonate)].

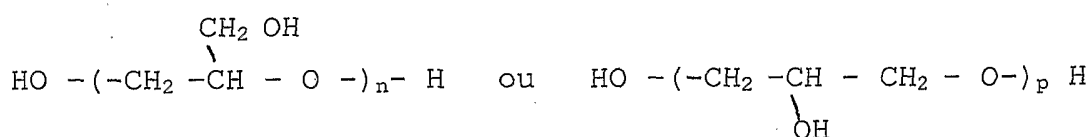
Les profils des spectres SM-FAB positif (matrice thioglycérol) caractérisés par des pics des ions MH^+ et $(MH - H_2O)^+$ après protomisation, ont été réalisés.

a) Polycarbonate de glycérol :



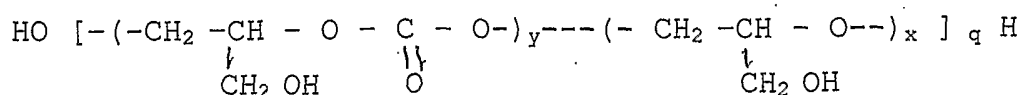
Indice m de polymérisation	1	2	3	4	5	6	7
MH^+ pics	137	255	373	491	609	727	845

b) Polyglycérol :



indice n ou p de polymérisation	1	2	3	4	5	6	7	8
MH^+ pics	93	167	241	315	389	463	537	611

c) Copolymère : [(α -hydroxyméthyl) oxyéthylène/(α -hydroxyméthyl) éthylène carbonate]



indice q de polymérisation	1	2	3	4	5	6	7	8
Pics MH^+	211	285	359	433	507	581	655	729
Pics $(MH - H_2O)^+$	193	267	341	415	489	563	729	711

Ainsi l'enregistrement du spectre de masse (figure 1) dévoile la présence dans la composition selon l'invention des polycarbonates de glycérol, polyglycérol et des copolymères $[(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{ éthylène carbonate}]$.

Exemple 13 : Séparation sélective de polycarbonate de glycérol d'une composition selon l'invention par la méthode séparative de distillation moléculaire ou distillation à « court chemin ».

La distillation moléculaire ou « à court chemin » a été effectuée au moyen d'un dispositif pilote KDT6 de UIC-GMBH.

La composition organique selon l'invention, conforme à la l'exemple 5, se compose essentiellement de polycarbonate de glycérol, en mélange avec des polyglycérols, des copolymères $[(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{ éthylène carbonate}]$ des copolymères $[(\alpha\text{-alkyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-alkyl}) \text{ éthylène carbonate}]$ dans lesquels le radical alkyl est H ou une chaîne hydrocarbonée en C_1 à C_4 , des copolymères $[(\alpha\text{-alkyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-hydroxyalkyl}) \text{ oxyéthylène}]$ et des coproduits et résidus réactionnels qui sont du carbonate de glycérol, du carbonate d'éthylène, des glycols et autres.

Cette composition organique a d'abord subi un ététage pour éliminer les premières de distillat à une température au plus égal à 165°C .

La composition organique selon l'invention, après ététage, représente un poids de 3880 g.

Cette composition a fait d'abord l'objet d'une distillation à 165°C sous une pression réduite qui a donné 590 g de distillat et 3290 g de résidus. Ce résidu (3290 g) a été soumis à une distillation à 185°C sous la même pression réduite qui a donné 67,8 g de distillat.

Ainsi de proche en proche, à partir de la température de 165°C, des paliers de distillation ont été réalisés, pour lesquels les distillats et les résidus ont été recueillis. Les viscosités de ces distillats et résidus ont été mesurées et il apparaît que plus la température de distillation est élevée, plus les fractions séparées ont une viscosité plus élevée (c'est-à-dire des poids moléculaires de plus en plus élevés).

Les résultats de la distillation par paliers successifs sont rassemblés dans le tableau ci-après, ce tableau comprenant les viscosités en centistock (cSt).

Tableau 4

Température °C	Pression mb	Distillat (g)	Viscosité (cSt) A 40°C	Résidu (g)	Viscosité (cSt) A 40°C *	Débit (g/h)
Référence	Avant distillation		7500		110	
165	2.10-2	590	260	3290	142	Environ 1000
185	2.10-2	67.8	903	Collecte		
205	2.10-2	84.6	1300	Collecte		
220	2.10-2	81.9	1725	Collecte		
240	2.10-2	111	2070	Collecte	162	
250	2.10-2	286	2204	530	192	1200
Piège N2 liquide	Après distillation		84 **			
Bilan % (dernière/global)		35/54.4		65/45.6		

* mesure de viscosité effectuée après une dilution à 25% dans du carbonate de glycérol

** à titre de comparaison, la viscosité du carbonate de glycérol à 40°C est de 36 cSt.

A travers les résultats énoncés par ce tableau, il apparaît que la distillation à « court-chemin » permet :

- de fractionner les polymères et copolymères de la composition organique selon l'invention se manifestant par des pouvoirs épaississants dans les distillats et les résidus (l'évolution des viscosités en corrélation avec les poids moléculaires);
- de séparer de 35 jusqu'à environ 55% en poids des différents distillats et résidus de la composition organique selon l'invention suivant les besoins et avec un débit acceptable et extrapolable industriellement.

Exemple 14 : Application des compositions organiques selon l'invention à la lubrification : propriétés épaississantes.

Les compositions organiques selon l'invention provenant des exemples n° 1 à 4 sont totalement solubles dans le carbonate de glycérol (CG) et dans l'eau. Elles sont testées en dilution dans ces deux solvants ou bien telles quelles.

Dans le domaine des lubrifiants industriels, la viscosité est un paramètre fondamental et conditionne l'épaisseur du film lubrifiant. Pour les utilisateurs, une gamme de viscosité est proposée, chaque viscosité correspondant à une application précise : une classification ISO basée sur la viscosité (ISO 3448) des lubrifiants industriels existe et permet de différencier ces lubrifiants les uns des autres. Par exemple,

l'indication « ISO 46 » veut dire que le lubrifiant ainsi repéré possède une viscosité cinématique de 46 cSt avec un écart de $\pm 10\%$, mesuré à 40°C.

Toutes les données expérimentales sont réunies dans le tableau 4.

Tableau 5 : Composition organique selon l'invention en solution dans du carbonate de glycérol et telle quelle.

Composition organique issue de l'exemple :	ISO46 (% mélange)	ISO68 (% mélange)	Tel Quel à 100°C	Tel Quel à 40°C
2			8.07	94.1
3		19		30200
1	65		62	6.1
4	13		365	18200

Ainsi pour avoir une classification :

- de grade ISO46, il faut un mélange de 65% en poids de la composition organique selon l'invention avec 35% en poids de carbonate de glycérol,

- de grade ISO68, il faut un mélange de 19% en poids de la composition organique selon l'invention avec 81% en poids de carbonate de glycérol.

Enfin la composition selon l'invention est soumise telle quelle à une mesure de viscosité à 100°C et à 40°C.

Tableau 6 :

Composition organique selon l'invention en solution dans l'eau et telle quelle.

Composition organique issue de l'exemple :	ISO46 (% mélange)	ISO68 (% mélange)	Tel Quel à 100°C	Tel Quel à 40°C
3	70 (42cSt)			
3				30200
4	70 (49cSt)		365	18200

Ces exemples montrent que les compositions organiques selon l'invention (débarassées des résidus catalytiques insolubles) sont parfaitement solubles dans l'eau, dans le carbonate de glycérol, dans tous les solvants polaires et que dans ces milieux, elles sont de très bons épaississants malgré leurs relatives faibles poids moléculaires.

Exemple 15 :

Propriétés anti-usure et extrême pression :

Ces propriétés ont été mesurées par une machine dénommée « machine ou essai 4 billes » d'après respectivement les normes ASTM D4172 et D2783. On détermine après test en présence des lubrifiants la trace d'usure d'une bille (en mm) sous charge constante (40 kg), tournant sur 3 autres billes ou bien la charge de soudure des billes (charge croissante). Les exemples suivants ont été conduits avec des billes aciers 100C6 en comparaison avec des fluides hydrauliques commerciaux HFC et HFDU standard du marché et d'après la recommandation CETOP R97H des fluides hydrauliques difficilement inflammables et constituant des références de comparaison.

Tableau 7

Composition organique issue de l'exemple :	Solvant	Diamètre (mm)	Charge soudure (kg)
2	Tel Quel	0.74	300
3	Tel Quel	0.40	300
1	Tel Quel	0.95	330
3	Carbonate de Glycérol	0.87	230
1	Carbonate de Glycérol	0.85	200
4	Carbonate de Glycérol	0.85	260
4	Eau	0.56	200
4	Eau	0.57	170
HFC (ISO46)	Eau	0.65	100
HFDU (ISO46)	Esters végétaux	0.60	150

Les mêmes essais ont été réalisés également sur des billes INOX (304L).

Tableau 8

Composition organique issue de l'exemple :	Solvant	Diamètre (mm)	Charge soudure (kg)
2	Tel Quel		170
3	Carbonate de Glycérol		150

Les compositions organiques selon l'invention sont comme dans les exemples précédents dissoutes dans un solvant (grade ISO46 ou 68) avant essai ou telles quelles.

Il est constaté que tous les essais conduits à partir des compositions organiques selon l'invention mises en œuvre telles quelles, sont ou dissoutes dans du carbonate de glycérol ou de l'eau et conduisent à des résultats au moins égaux à ceux procurés par les témoins mais quasiment toujours supérieurs à ceux des témoins.

Exemple 16 : Propriétés anti-frictions : (figure 6)

La performance anti-friction des compositions organiques selon l'invention déterminée au moyen d'un tribomètre Cameron Plint (géométrie cylindre/plan acier 100C6), en mouvement réciproque de fréquence 6Hz, en pur glissement avec une vitesse de glissement de 10 cm/s et une charge de Hertz maximale de 845MPa. Les compositions selon l'invention et la composition témoin HFDU ISO46 étaient à température ambiante au départ. Les coefficients de frottement et usures des produits testés sont de loin supérieurs par rapport au témoin comme le montre le tableau ci-après :

Tableau 9

Composition organique issue de l'exemple	Coefficient de frottement	Usure en micron mètre
3	0,08	Environ 2 µm
4	0,07	Environ 2 µm
Témoin HFDU ISO46	0,14	20 µm

La figure 6 montre également la stabilité des coefficients de frottement en charge en fonction du temps montrant la durabilité des performances sous contrainte.

Ces propriétés (anti-usure, modificateur de friction, « extrême pression ») sont particulièrement recherchées dans les lubrifiants en général mais plus particulièrement dans les lubrifiants de déformation (frappe, extrusion, emboutissage, étirage, tréfilage etc...) et d'usinage (tournage, rectification, taraudage etc...) des aciers et autres matériaux métalliques...

Exemple 17 : Propriétés rhéologiques à basses températures : recherche d'un effet anti-congélation.

L'écoulement des lubrifiants industriels à basse température, par exemple dans le cas des fluides hydrauliques, est une propriété particulièrement recherchée dans les régions froides et au démarrage (d'installations). Cette propriété a été évaluée d'après la norme ASTM D97.

Pour ce faire, la composition organique issue de l'exemple 4 a été dissoute dans du carbonate de glycérol pour obtenir un grade de viscosité ISO46 comme les 2 témoins standards du marché.

Tableau 10

Composition organique issue de l'exemple 4		Solvant	Point d'écoulement (°C)
		Carbonate de glycérol	- 40
Témoins	HFDU (ISO46)	Esters végétaux	- 24
	HF (ISO46)	Bases minérales	- 24
	HFC (ISO46)	Eau	- 30

Il est constaté que la composition selon l'invention révèle une excellente résistance au froid par rapport aux témoins.

Exemple 18 : Propriétés surfactantes :

Les tensions superficielles des solutions tous au grade de viscosité ISO46 (excepté le carbonate de glycérol et l'eau) ont été mesurées à 25°C par un tensiomètre à anneau et montrent les propriétés surfactantes de ces mélanges surtout en milieu aqueux et en comparaison avec un polyglycérol.

Tableau 11

	Carbonate de glycérol	Eau	Polyglycérol commercial (Solvay) 76% en poids dans l'eau Témoin	Composition selon l'invention provenant de l'exemple 3 (70% en poids dans de l'eau)	Composition selon l'invention provenant de l'exemple 4 (65% en poids dans du Carbonate de glycérol)	Composition selon l'invention provenant de l'exemple 7 (88,5% en poids dans l'eau)
Densité (1)	1.386	1	1.1991	1.210	1.366	1.298
Tension superficielle (2)	53.81	70	62.39	33.45	51.72	48.09

(1) obtenue à 25°C (densimètre)

(2) obtenue à 25°C

Composition dissoute dans du carbonate de glycérol selon la norme ISO46.

Exemple 19 : stabilité à l'hydrolyse et à l'oxydation. (figure 7)

La composition organique selon l'invention issue de l'exemple 3 a été dissoute dans du carbonate de glycérol pour avoir un grade de viscosité ISO46. Cette composition organique diluée a été soumise à un bullage d'air (10 litres/h chauffée à 95°C) en présence de copeaux de fonte et d'une lame de cuivre. L'état de dégradation de la composition selon l'invention a été suivi par l'augmentation de la viscosité dans le temps mesuré en cSt.

Le fluide témoin HFDU ISO46 à base d'esters végétaux a été soumis aux mêmes conditions expérimentales de comportement.

Exemple 20 : Résistance à l'inflammation

a) Essai au jet pulvérisé « dégagement de chaleur d'une flamme stabilisée » (« Commission Européenne » Rapport 7^e édition de Luxembourg : Exigences et essais applicables aux liquides difficilement inflammables utilisés pour les transmissions mécaniques et les régulations (hydrostatiques et hydrocinétiques).

Le principe est le suivant : Dans une chambre de combustion dans laquelle circule de l'air, un jet pulvérisé composé de liquide (produit à tester) et d'air sous pression est soumis à une flamme définie d'un brûleur à gaz. On mesure les températures des fumées et des gaz en sortie et de l'air à l'entrée avec et sans le jet et on détermine un indice d'inflammabilité (RI) et en même temps, on mesure la longueur de la flamme (RL), la densité optique des fumées etc...Suivant principalement, les 2 premiers paramètres, une classification de dangerosité à l'inflammation est donné dans le tableau

suisant, plus le RI ou le RL est élevé, plus le fluide hydraulique est difficilement inflammable et sa longueur de flamme faible.

Tableau 12 : INFLAMMABILITÉ (classement principal)

Classe	A	B	C	D	E	F	G	H
Indice d'inflammabilité RI	> 100	100-80	79-65	64-50	49-36	35-25	24-14	< 14
(longueur de flamme) RL	> 100	100-56	55-51	50-11	10-7	<7		

Les compositions suivant l'invention ont été réalisées dans l'eau et dans le carbonate de glycérol en comparaison avec des échantillons du commerce standard, toutes de grade ISO46 ont été soumises à ce test, neuves et après cisaillement mécanique dans le test « Bosch » (CETOP RP112H), 250 cycles, ce test permettant d'évaluer la stabilité de l'indice d'inflammabilité des produits en fonctionnement dans les centrales hydrauliques.

Tableau 13 : RI des composés avec les témoins commerciaux standards

Echantillons testés	Solvant	RI	Stabilité RI en fonctionnement
HFDU (ISO46)	Esters végétaux	6-14	Stable
HFDU (ISO46)	Esters végétaux + additifs anti-brouillard	13-28	Instable : < 14
HFC (ISO46)	Eau (40%)	65-75	Stable
HFDR (ISO46)	Esters phosphates	30-35	Stable
Exemple 4	Carbonate de glycérol	25	Stable
Exemple 5	Eau (30%)	75	Stable

Tableau 14 : RI et RL des composés avec les témoins

Echantillons testés	Solvant	RI	RL
HFDU (ISO46)	Esters végétaux + esters phosphate + additifs anti-brouillard	19	7
Composition selon l'invention de l'exemple 3	Carbonate de glycérol	25	31

b) La chaleur de combustion (kJ/g) a également été mesurée selon la norme ASTM D240. La chaleur de combustion caractérise l'énergie calorifique dégagée par un composé en brûlant. Plus cette valeur est élevée, plus le composé est un bon carburant et plus le « feu » s'entretient par ce facteur qui est la température.

Tableau 15

Echantillons	Chaleur de combustion (kJ/g)
Huiles minérales	44
Heptane	40.2
Esters végétaux	38.2
Esters phosphates	34.8
Ethanol	26.4
Méthanol	19.6
Composition selon l'invention de l'exemple 3 dans du carbonate de glycérol selon le grade ISO46	14.5
Composition selon l'invention de l'exemple 2 dans du carbonate de glycérol selon le grade ISO46	14.3
Témoin HFC (40% eau) ISO46	12.6

Exemple 21 :

Compatibilité aux joints élastomériques

La composition organique selon l'invention provenant de l'exemple 4 a été soumise au test de compatibilité avec les joints d'étanchéité de différents types d'élastomères d'après la norme ISO672 et se révèle « compatible » d'après ces normes.

Tableau 16

<u>Elastomère</u>	<u>T°C/durée</u>	<u>Volume %</u>	<u>Dureté</u>	<u>Contrainte</u>	<u>Allongement</u>
	<u>h</u>		<u>DIDC</u>	<u>Rupture %</u>	<u>%</u>
NBR(1)	100°C/68 h	3.17	- 5	0,22	- 1.37
EPDM(2)	100°C/68 h	0.02	- 2	4,89	5.44
FPM(3)	100°C/68 h	1.07	1	- 13,42	28.58

(1) NBR : Nitrile/Butyle/Rubber

(2) EPDM : Ethylène/Propylène/Diène

(3) FPM : Polymère fluoré

Exemple 22 :

Biodégradabilité

La composition organique selon l'invention issue de l'exemple 4 a été soumise au test de biodégradation d'après la norme OCDE 301B, son taux de biodégradabilité a été déterminé à 90.8% au bout de 28 jours.

Exemple 23 :

Boue de forage pour tunneliers ou exploitations pétrolières :
Les boues de forage sont constituées de bentonite (argile spécifique) et d'additifs organiques et minéraux divers. Parmi leurs nombreuses caractéristiques, leur rhéologie, c'est-à-dire leur propriété d'écoulement (viscosité) est essentielle dans les différentes phases d'utilisation. Pour déterminer la capacité des compositions organiques selon l'invention à être utilisées dans les boues de forage, la composition selon l'invention, issue de l'exemple 3 a été mise en œuvre dans une boue de forage à base de bentonite à 30g/l dans l'eau.

D'autres échantillons de boues de forage ont été préparées à titre de témoin (30 et 60g/l), et d'autres recevant du carbonate de glycérol, ou du polyglycérol. La rhéologie de chacun de ces échantillons a été évaluée au moyen d'un viscosimètre rotatif FANN qui donne un profil de viscosité dynamique en millipascal seconde (mPa.s) en fonction du cisaillement exprimé en seconde $^{-1}$ (S^{-1}), cette viscosité dynamique étant proportionnelle à la vitesse de rotation du mobile du viscosimètre : une extrapolation de ces mesures conduit à un seuil d'écoulement mesuré en Pascal (Pa).

En pratique, un seuil d'écoulement élevé accompagné d'une viscosité dynamique à $1021 S^{-1}$ le plus faible possible, sont en général recherchés pour avoir une boue de forage qui se pompe facilement et qui crée un « cake » très épais au front d'attaque de l'outil sur le terrain, qui assure une étanchéité parfaite dans les deux sens et, grâce à une portance importante, une évacuation facilitée des débris de terrains excavés.

Tableau 17

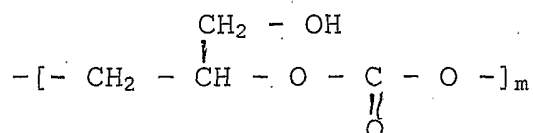
	Viscosité à 85 S ⁻¹	Viscosité à 170 S ⁻¹	Viscosité à 340 S ⁻¹	Viscosité à 511 S ⁻¹	Viscosité à 1021 S ⁻¹	Seuil d'écoulement (Pa)
Boue de forage bentonite à 30g/l (1) Témoin 1	5.4	5.4	5.25	5.3	6.75	Faible, non mesurable
(1) + 0,5% carbonate de glycérol	36.6	23.1	15.3	12.4	9.65	2.64
(1) + 0,5% de la composition de l'exemple 4	109.8	61.8	35.55	26.1	16.75	8.98
(1) + 0,5% polyglycérol	10.2	8.7	7.35	6.8	7.55	Faible, non mesurable
Boue de forage bentonite à 60g/l Témoin 2	67.8	45.9	31.8	25.7	19.3	6.5

La composition organique selon l'invention révèle des qualités propres à son utilisation dans le domaine des boues de forage.

REVENDICATIONS

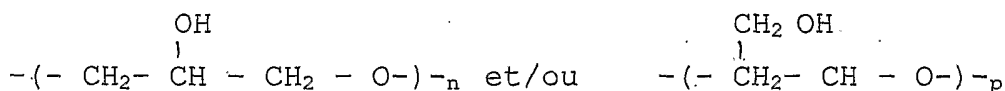
1. Composition organique présentant des caractéristiques de grande stabilité thermique, de résistance au feu, de multifonctionnalité tribologique, de biodégradabilité, de non-toxicité et d'écotoxicité, de résistance à l'oxydation et l'hydrolyse de haut pouvoir mouillant, d'excellentes propriétés rhéologiques, électriques, qui se caractérise en ce qu'elle comprend au moins :

a) des polycarbonates de glycérol représentés par la formule générale



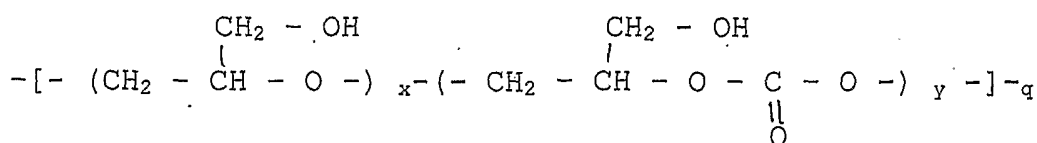
dans laquelle « m » est au moins égal à 2, prend une valeur comprise entre 2 et 100.

b) des polyglycérols répondant aux formules générales



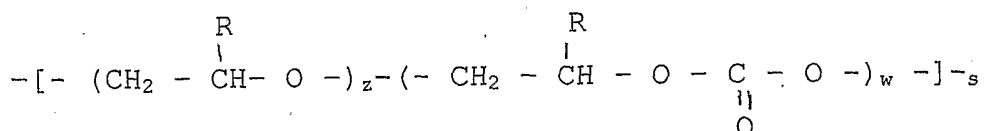
dans laquelle « n » et « p » sont au moins égal à 2, prennent une valeur comprise entre 2 et 150.

c) des copolymères[(α -hydroxyméthyl) oxyéthylène (α -hydroxyméthyl) éthylène carbonate] représentés par la formule générale :



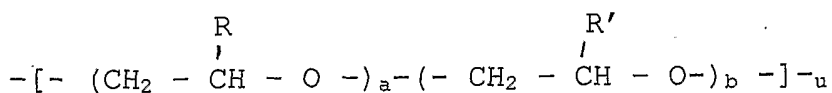
dans laquelle « x » est au moins égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100, « y » est au moins égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100 et « q » est au moins égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100.

d) éventuellement des copolymères [(α -alkyl) oxyéthylène/(α -alkyl) éthylène carbonate] représentés par la formule générale :



dans laquelle « z » est au moins égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100, « w » est au moins égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100 et « s » est au moins égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100, tandis que R est H ou une chaîne hydrocarbonée en C₁ à C₄.

e) Eventuellement des copolymères [(α -alkyl) oxyéthylène/(α -hydroxyalkyl) oxyéthylène] représentés par la formule générale :



dans laquelle « a » est au moins égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100, « b » est au moins égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100 et « u » est au moins égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100, tandis que R est H ou une chaîne hydrocarbonée en C₁ à C₄ et R' est une chaîne hydrocarbonée hydroxylée en C₁ à C₄.

2. Composition organique selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'elle contient :

- de 5% en poids à 85% en poids de polycarbonate de glycérol

- de 15% en poids à 50% en poids de polyglycérol
- de 0,1% en poids à 50% en poids de poly[(α -hydroxyméthyl) oxyéthylène/(α -hydroxyméthyl éthylène carbonate)]
- de 0% à 50% en poids de copolymères [(α -alkyl) oxyéthylène/(α -alkyl) éthylène carbonate] dans lesquels l' α -alkyl est choisi dans le groupe formé par l'hydrogène et une chaîne hydrocarbonée en C₁ à C₄ et l' α -hydroxyalkyl est une chaîne hydroxylée en C₁ à C₄.

3. Composition organique selon l'une au moins des revendications 1 et 2 caractérisée en ce qu'elle contient également :

- de 0,1% en poids à 60% en poids de carbonate de glycérol
- de 5% en poids à 50% en poids de glycérol.
- de 1% en poids à 5% en poids d'un mélange de carbonates organiques autres que le carbonate de glycérol et des alcools coproduits de réactions.

4. Composition organique selon l'une au moins des revendications 1 ou 2 caractérisée en ce que le rapport polycarbonate de glycérol/polyglycérol est compris entre 0,25 et 6.

5. Composition organique selon l'une au moins des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que le poids moléculaire moyen de chaque polymère présent dans ladite composition mesurée par Spectrométrie de masse MS-FAB est compris entre 100 g/mol et 10000 g/mol.

6. Composition organique selon l'une au moins des revendications 1 à 5 caractérisée en ce qu'elle détient un taux d'hydroxyle mesuré compris entre 200 et 1200 milligrammes de KOH par gramme d'échantillon et préférentiellement entre 650 et 1000 (Norme NFT 60/213).

7. Composition organique selon l'une au moins des revendications 1 à 6 caractérisée en ce que sa viscosité est comprise entre 50 et 50 000 centistok à 40°C (cSt).

8. Composition organique selon l'une au moins des revendications 1 à 7 caractérisée en ce qu'elle est soumise à une extraction séparative de chacun de ses composés.

9. Composition organique selon la revendication 8, caractérisée en ce que l'extraction séparative se fait par chromatographie préparative sur gel perméable (méthode GPC).

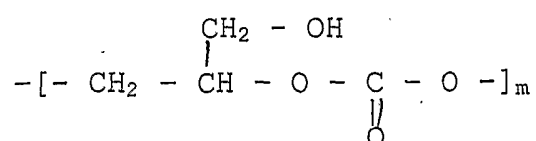
10. Composition organique selon la revendication 8, caractérisée en ce que l'extraction séparative se fait par un mélange liquide/liquide au moyen de solvants.

11. Composition organique selon la revendication 10, caractérisée en ce que le solvant est choisi dans le groupe constitué par l'acétone, l'acétonitrile, le tétrahydrofurane, éther éthylique.

12. Composition organique selon la revendication 8, caractérisée en ce que l'extraction séparative se fait par une distillation classique ou moléculaire « à court chemin ».

13. Composition organique selon la revendication 8, caractérisée en ce que l'extraction séparative se fait selon une séparation en continu, par chromatographie sur résine selon la méthode SMB (Simulated Moving Bead).

14. Polycarbonates de glycérol, homopolymères, en tant que produits nouveaux, répondant à la formule générale :

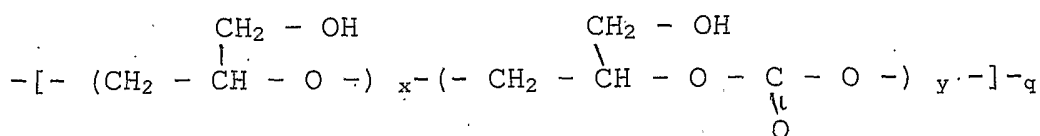


dans laquelle « m » est au moins égal à 2, prend une valeur comprise entre 2 et 100.

15. Polycarbonates de glycérol homopolymères extraits de la composition organique selon l'une au moins des revendications 8 à 13.

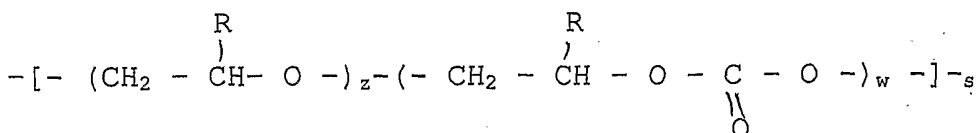
16. Polyglycérols extraits de la composition organique selon l'une au moins des revendications 8 à 13.

17. Copolymères [(α-hydroxyméthyl) oxyéthylène/(α-hydroxyméthyl éthylène carbonate) représentés par la formule générale :



dans laquelle « x » est au moins égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100, « y » est au moins égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100 et « q » est au moins égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100.

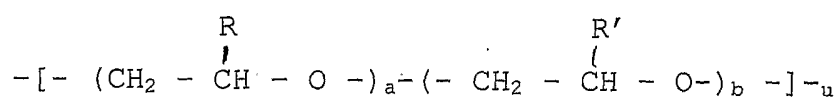
18. Copolymères [(α-alkyl) oxyéthylène/(α-alkyl) éthylène carbonate] représentés par la formule générale :



dans laquelle « z » est au moins égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100, « w » est au moins égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100 et « s » est au moins égal à 2 et

prend une valeur comprise entre 2 et 100, tandis que R est H ou une chaîne hydrocarbonée en C₁ à C₄.

19. Copolymères [(α-alkyl) oxyéthylène/(α-hydroxyalkyl) oxyéthylène] représentés par la formule générale :



dans laquelle « a » est au moins égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100, « b » est au moins égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100 et « u » est au moins égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100, tandis que R est H ou une chaîne hydrocarbonée en C₁ à C₄ et R' est une chaîne hydrocarbonée hydroxylée en C₁ à C₄.

20. Copolymères [(α-hydroxyméthyl) oxyéthylène/(α-hydroxyméthyl éthylène carbonate) extraits de la composition organique selon l'une au moins des revendications 8 à 13.

21. Copolymères [(α-alkyl) oxyéthylène/(α-alkyl) éthylène carbonate], dont l'α-alkyl est H ou une chaîne hydrocarbonée en C₁ à C₄, extraits de la composition organique selon l'une au moins des revendications 8 à 13.

22. Copolymères [(α-alkyl) oxyéthylène/(α-hydroxyalkyl) oxyéthylène] dont l'α-alkyl est H ou une chaîne hydrocarbonée en C₁ à C₄, et dont l'α-hydroxyalkyl est une chaîne hydroxylée en C₁ à C₄, extraits de la composition organique selon l'une au moins des revendications 8 à 13.

23. Procédé de production catalytique d'une composition organique, comprenant au moins des polycarbonates de glycérol, en mélange

avec d'autres composés utiles, en particulier, des polyglycérols, des copolymères [(α -hydroxyméthyl) oxyéthylène/(α -hydroxyméthyl éthylène carbonate)], éventuellement des copolymères [(α -alkyl) oxyéthylène/(α -alkyl) éthylène carbonate], éventuellement des copolymères [(α -alkyl) oxyéthylène/(α -hydroxyalkyl) oxyéthylène], du carbonate de glycérol et/ou d'autres carbonates organiques, du glycérol et d'autres composés coproduits et/ou résiduels, par une polymérisation catalytique dans un milieu réactionnel hétérogène comportant une phase organique liquide formée d'au moins un composé donneur de fonctions hydroxyles et d'au moins un composé donneur de fonctions carbonates, une phase solide pouvant être solubilisée formée d'un catalyseur contenant des sites actifs au sens de Lewis et/ou de Bronsted et une phase gazeuse ambiante, le milieu réactionnel étant chauffé, caractérisé en ce que la polymérisation catalytique est conduite :

- dans une première étape, en portant le milieu réactionnel hétérogène à une température d'au plus 160°C, en soumettant le milieu réactionnel et la phase gazeuse ambiante à une pression au plus égale à 10^5 Pascal, en contrôlant le flux des coproduits réactionnels tout au long de ladite étape,
- puis dans une deuxième étape, dès lors que se produit un début de dégagement de CO_2 , en portant le milieu réactionnel hétérogène à une température au moins égale à la température finale de la première étape, en soumettant la phase gazeuse contenant le CO_2 généré in situ à une pression au moins égale à $2,5 \cdot 10^3$ Pascal et en contrôlant le dégagement gazeux naissant.

24. Procédé de production catalytique selon la revendication 23 caractérisé en ce que les quantités de composés donneurs de fonctions hydroxyles et de composés donneurs de fonctions

carbonates mises en présence dans le milieu réactionnel sont d'environ 0,65 à 2,00 moles et préférentiellement de 0,80 à 1,20 moles de composés donneurs de fonctions carbonates pour une mole de composés donneurs de fonctions hydroxyles.

25. Procédé de production catalytique selon l'une au moins des revendications 23 à 24 caractérisé en ce que les composés donneurs de fonctions hydroxyles sont choisis dans le groupe constitué par le glycérol, le glycidol, l'éthylène glycol, les propanes diols, le 2,2 diméthyl 1,3 dioxolane 4 méthanol pris seuls ou en mélange.

26. Procédé de production catalytique selon l'une au moins des revendications 23 à 25 caractérisé en ce que les composés donneurs de fonctions carbonates sont choisis dans le groupe constitué par l'urée, les carbonates d'alkylène cycliques, en particulier le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, le carbonate de butylène, les carbonates de dialkyl en particulier le carbonate de diéthyl, le carbonate de diméthyl.

27. Procédé de production catalytique selon l'une au moins des revendications 23 à 26 caractérisé en ce que la réaction catalytique de polymérisation s'initie à travers une carbonatation directe mettant en œuvre un composé donneur de fonctions hydroxyles qui est le glycérol et un composé donneur de fonctions carbonates qui est l'urée.

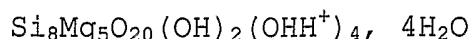
28. Procédé de production catalytique selon l'une au moins des revendications 23 à 27 caractérisé en ce que la réaction catalytique de polymérisation s'initie à travers une transcarbonatation mettant en œuvre au moins un composé donneur de fonctions hydroxyles choisi dans le groupe constitué par le glycérol, le glycidol, l'éthylène glycol, les propanes diols, le 2,2 diméthyl 1,3 dioxolane 4 méthanol, et au moins un composé

donneur de fonctions carbonates choisi dans le groupe constitué par les carbonates d'alkylène cycliques, en particulier le carbonate d'éthylène et le carbonate de propylène, le carbonate de butylène et les carbonates de dialkyls en particulier le carbonate de diméthyl et le carbonate de diéthyl.

29. Procédé de production catalytique selon l'une au moins des revendications 23 à 25 caractérisé en ce que le catalyseur intervenant dans la réaction catalytique est choisi parmi les sels métalliques du groupe constitué par les sulfates, les phosphates, les nitrates métalliques, préférentiellement parmi les sulfates métalliques du groupe constitué par le sulfate de zinc, le sulfate de manganèse, le sulfate de magnésium, le sulfate de nickel, le sulfate de fer, le sulfate de cobalt, le sulfate de sodium.

30. Procédé de production catalytique selon l'une au moins des revendications 23 à 25 caractérisé en ce que le catalyseur intervenant dans la réaction catalytique est choisi parmi les oxydes métalliques simples en particulier, l'oxyde de zinc, de magnésium, d'étain, de nickel et de fer, de cobalt, de manganèse ou parmi les oxydes métalliques doubles en particulier, l'oxyde d'étain et de sodium, l'oxyde de zinc et de sodium, l'oxyde de magnésium et de sodium.

31. Procédé de production catalytique selon l'une au moins des revendications 23 à 25 caractérisé en ce que le catalyseur mis en œuvre est choisi parmi les argiles de la famille des attapulgites (zéolithes) de formule générale :



dans laquelle le magnésium peut être remplacé en tout ou partie par de l'aluminium, ces argiles étant des complexes d'oxydes métalliques et de fonctions base métalliques.

32. Procédé de production catalytique selon l'une au moins des revendications 23 à 25 caractérisé en ce que le catalyseur est choisi dans le groupe constitué par des composés chimiques, solubles dans le milieu réactionnel en particulier l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, les amines supportés, les alcoolates métalliques en particulier le méthylate ou l'éthylate de sodium, le glycérol.

33. Procédé de production catalytique selon l'une au moins des revendications 23 à 25 caractérisé en ce que le catalyseur est une résine échangeuse d'ions choisie dans le groupe des résines cationiques sur lesquelles sont fixées des métaux en particulier, du zinc, du magnésium, de l'étain et dans le groupe des résines macroporeuses anioniques hydroxylées ou bicarbonatées.

34. Procédé de production catalytique selon l'une au moins des revendications 23 à 25 caractérisé en ce que le catalyseur est un composé organo-métallique choisi préférentiellement dans le groupe constitué par les organomagnésiens, les organozinciques, les organostaniques.

35. Procédé de production catalytique selon l'une au moins des revendications 23 à 34 caractérisé en ce que le catalyseur est introduit dans le milieu réactionnel à raison de 0,01% en poids à 5% en poids par rapport au composé donneur de fonctions hydroxyles introduit dans le milieu réactionnel.

36. Procédé de production catalytique selon l'une au moins des revendications 23 à 25 caractérisé en ce que la pression appliquée

au milieu réactionnel au cours de la première étape est préférentiellement comprise entre 2.10^2 et 5.10^4 Pascal.

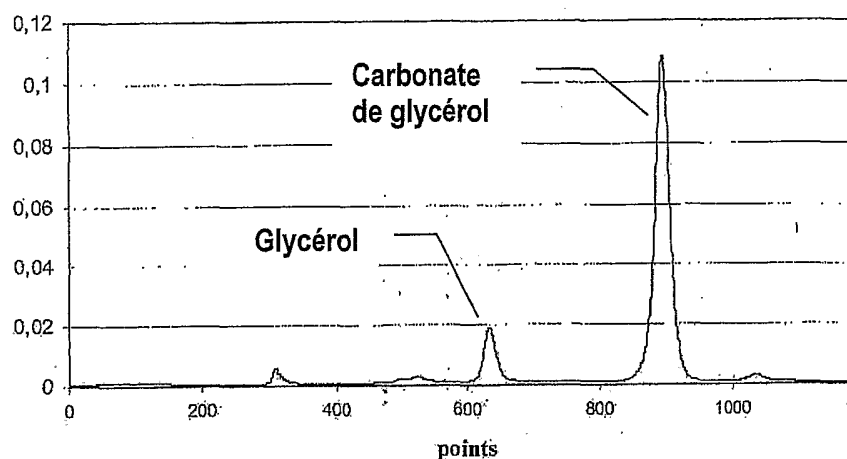
37. Procédé de production catalytique selon l'une au moins des revendications 23 à 25 caractérisé en ce que la pression appliquée au milieu réactionnel au cours de la deuxième étape est comprise préférentiellement entre $2,5 \cdot 10^3$ et $2,5 \cdot 10^6$ Pascal.

38. Procédé de production catalytique selon l'une au moins des revendications 23 à 25 caractérisé en ce que la température à laquelle est porté le milieu réactionnel au cours de la deuxième étape est au moins égale à la température finale de la première étape et préférentiellement choisie dans l'intervalle compris entre 180°C et 220°C .

39. Applications prises seules ou en mélange de la composition organique, des polycarbonates de glycérol, des copolymères $[(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{ éthylène carbonate}]$, des copolymères $[(\alpha\text{-alkyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-alkyl}) \text{ éthylène carbonate}]$, des polyglycérols, extraits de ladite composition selon les revendications 1 à 22 ou encore résultant du procédé selon les revendications 23 à 38 aux domaines techniques, des lubrifiants et additifs lubrifiants des fluides hydrauliques, en particulier ceux résistants au feu, les agents lubrifiants, plus particulièrement les lubrifiants industriels dont les lubrifiants pour le travail et la déformation des métaux, les agents de démoulage, les produits pour le traitement et la décoration du bois, dans les composés résistants au feu, de l'ignifugation, de la détergence, des additifs mouillants, épaississants et dispersants de l'exploration et de la production pétrolière, du traitement des eaux, de la cosmétique, de la pharmacie, de l'alimentaire et des intermédiaires de la chimie.

Chromatogramme HPLC
Milieu réactionnel de la première étape de l'exemple 2

Absorption (unité d'absorption)

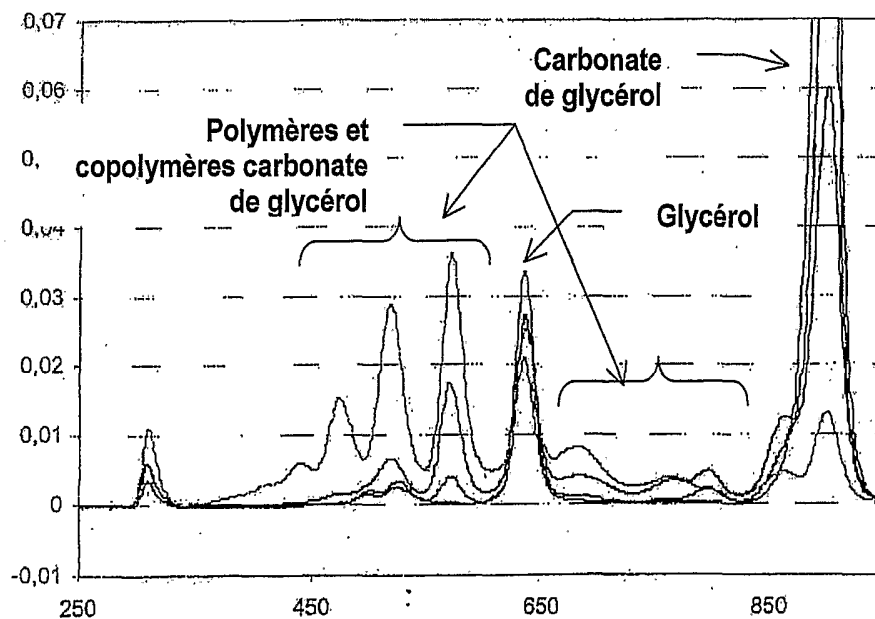


Points = unités représentatives d'un volume d'éluant acidifié

Figure 1

Chromatogramme HPLC sur colonne acide
Milieu réactionnel de la fin de la deuxième étape de l'exemple 2

Absorption (unité d'absorption)



Points = unités représentatives d'un volume d'éluant acidifié

Figure 2

Spectrométrie de masse

Fréquence de présence

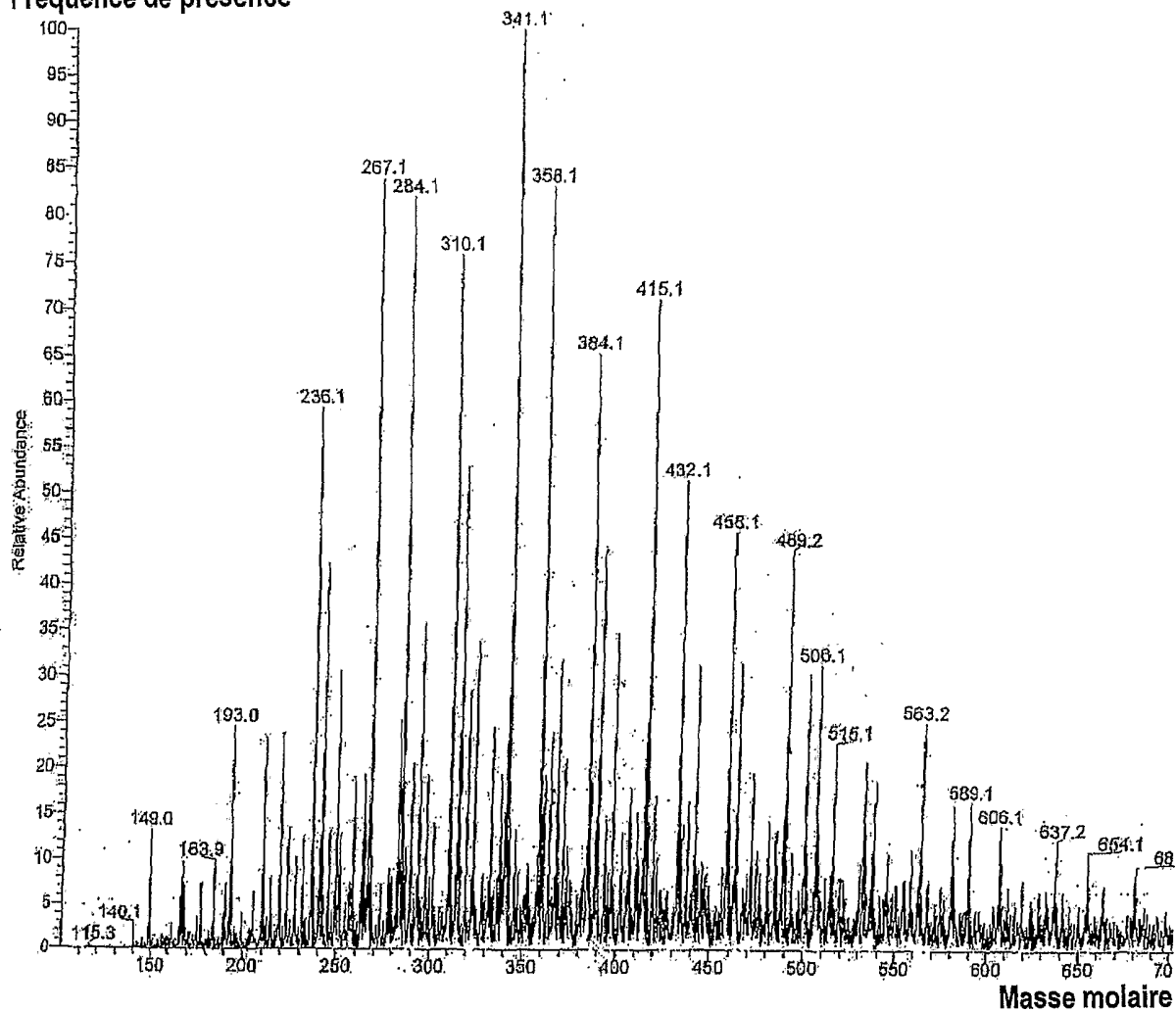


Figure 3

Spectre infrarouge de la composition issue de l'exemple 4

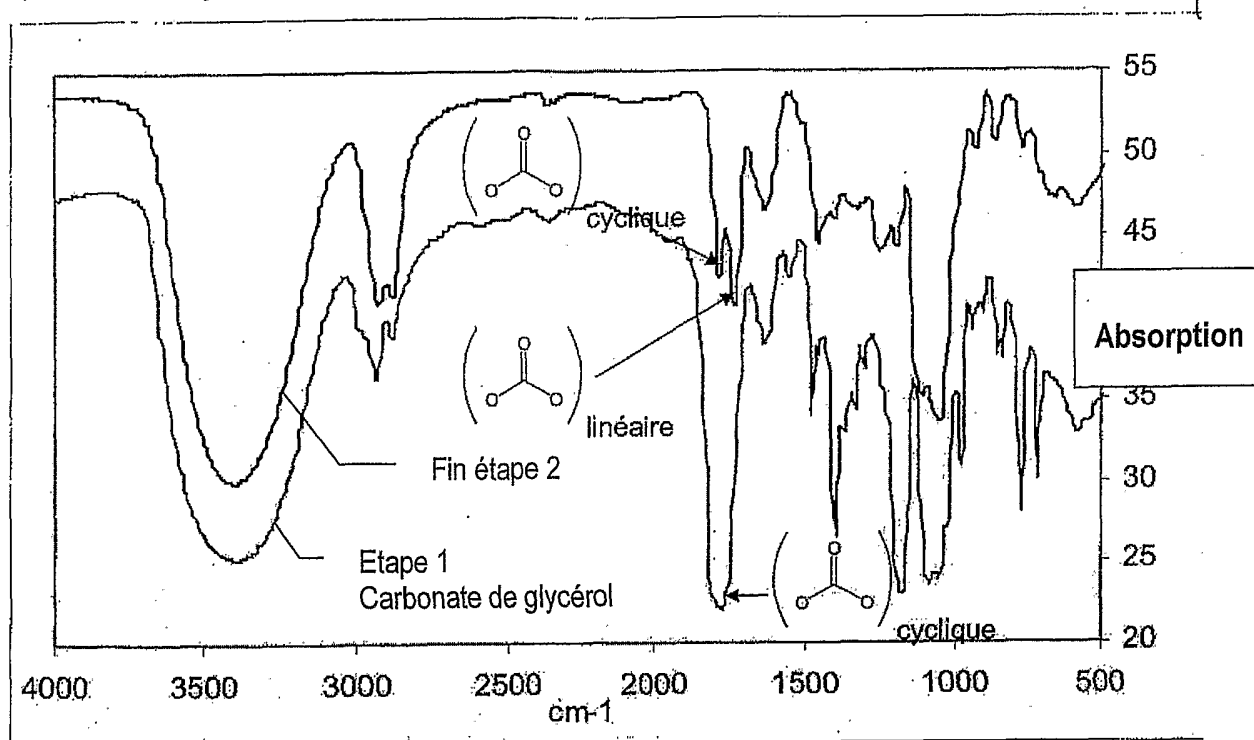


Figure 4

Comparaison des analyses GPC pour des mélanges issus de la
2eme étape avec des températures opératoires selon les tableaux 1 et 2

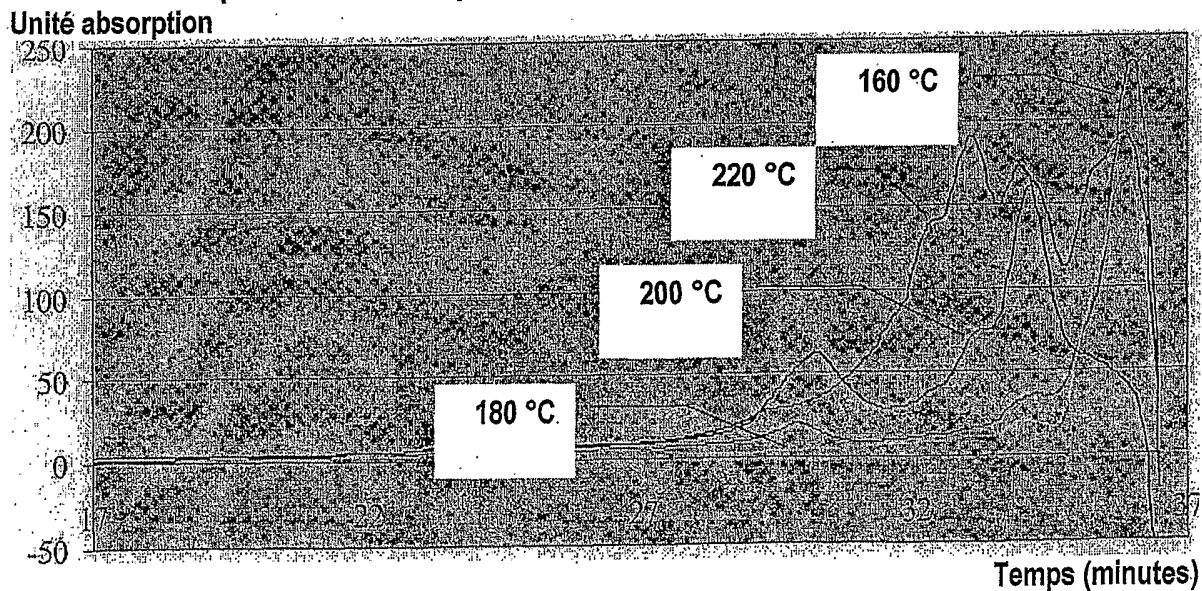


Figure 5

Test d'usure

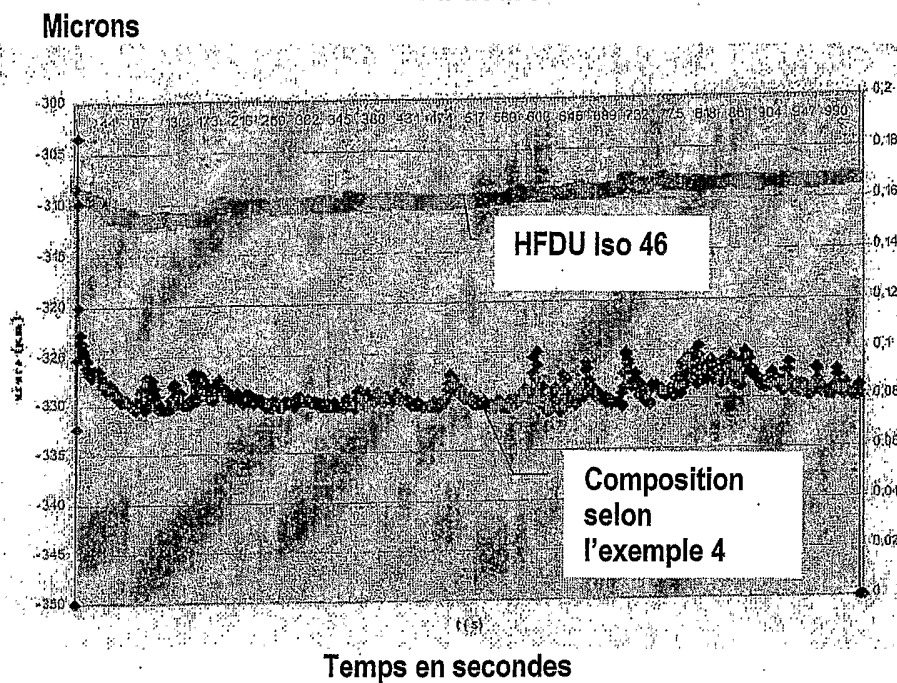


Figure 6

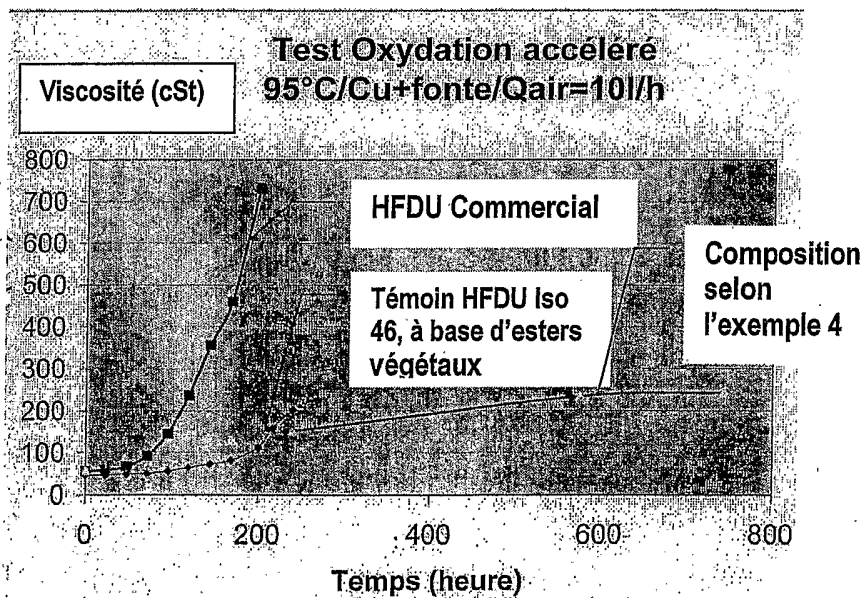


Figure 7