

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

11 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

3 003 261

21 N° d'enregistrement national : 13 52297

51 Int Cl<sup>8</sup> : C 08 G 65/00 (2013.01), C 08 L 71/00, C 07 C 29/32

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 14.03.13.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 19.09.14 Bulletin 14/38.

56 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : AGRONUTRITION — FR, INSTITUT  
NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE — FR  
et INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRO-  
NOMIQUE Société anonyme — FR.

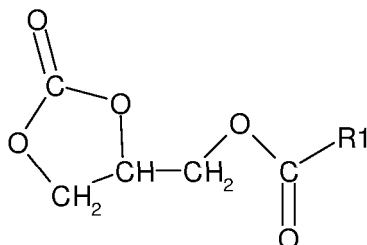
72 Inventeur(s) : MOULOUNGUI ZEPHIRIN, ABDEL  
BAKI ZAHER, VALENTIN ROMAIN et ZEBIB BACHAR.

73 Titulaire(s) : AGRONUTRITION, INSTITUT NATION-  
AL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE, INSTITUT  
NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE  
Société anonyme.

74 Mandataire(s) : CABINET BARRE LAFORGUE ET  
ASSOCIES.

54 PROCÉDE DE SYNTHÈSE D'OLIGOMÈRES DE GLYCÉROL ACYLES.

57 L'invention concerne un procédé de synthèse d'oligo-  
mères de glycérol acylés caractérisé en ce qu'on fait réagir:  
■ au moins un précurseur choisi dans le groupe formé  
des esters carboniques de glycérol cycliques  $\alpha/\alpha'$ -acylés de  
formule (IV) suivante:



(IV), et;

■ au moins un catalyseur métallique choisi dans le  
groupe formé des sels de cations métalliques, des compo-  
sés organométalliques et des oxydes métalliques, et;

■ au moins un amorceur organique choisi dans le  
groupe formé des composés organiques hydroxylés,  
à une température de réaction inférieure à 220°C.

FR 3 003 261 - A1



## PROCÉDÉ DE SYNTHÈSE D'OLIGOMÈRES DE GLYCÉROL ACYLÉS

L'invention concerne un procédé de synthèse d'oligomères de glycérol qui sont acylés, et plus particulièrement un procédé de synthèse d'esters carboniques linéaires de glycérol  $\alpha/\alpha'$ -acylé sous forme d'oligomères et une  
5 composition organique comprenant au moins un tel oligomère de glycérol acylé.

Dans toute la suite :

- les termes « carbone  $\alpha$  » et/ou « carbone  $\alpha'$  » et/ou « carbone  $\alpha/\alpha'$  » du glycérol, désignent les deux atomes de carbone du glycérol qui sont porteurs chacun de deux atomes d'hydrogène et par « carbone  $\beta$  » du glycérol, l'atome de  
10 carbone qui est porteur d'un seul atome d'hydrogène, et ;
- le terme « oligomère » désigne un composé polymère comprenant un nombre de monomères compris entre 2 et 50.

On connaît (par exemple de FR 2 880 025) un procédé d'acylation de polycarbonates de glycérol, de poly-glycérols, de copolymères [( $\alpha$ -  
15 hydroxyméthyl) oxyéthylène / ( $\alpha$ -hydroxyméthyl) éthylène carbonate], de copolymères [( $\alpha$ -hydroxyalkyle) oxyéthylène / ( $\alpha$ -hydroxyalkyle) éthylène carbonate] et de copolymères [( $\alpha$ -alkyl) oxyéthylène / ( $\alpha$ -hydroxyalkyle) éthylène carbonate]. Dans un tel procédé, on traite au moins l'un des polymères poly-  
hydroxylés par un agent d'acylation des groupes hydroxyles des polymères poly-  
20 hydroxylés dans un mélange à deux phases.

Par ailleurs, la revue générale « Aliphatic cyclic carbonates and spiroorthocarbonates as monomers », Rokicki G., (2000), Prog. Polym. Sci., 25 pp259-342 décrit la polymérisation du carbonate d'éthylène ou du carbonate de propylène en présence d'un catalyseur de transestérification, à une température  
25 respectivement de 170°C et 180°C. Cette revue enseigne que la polymérisation des carbonates cycliques de glycérol à 5 chaînons pour former des composés poly(éthylène carbonate) ou poly(propylène carbonate) est thermodynamiquement défavorable et que cette polymérisation s'accompagne d'une décarboxylation importante et d'un dégagement de CO<sub>2</sub> corrélé avec la formation de poly(éther-carbonate)s présentant une proportion de fonction carbonate au plus égale à 50 % en  
30 mole. Une telle polymérisation nécessite en outre des produits de départ d'origine

pétrochimique (carbonate d'éthylène et du carbonate de propylène), une durée de réaction très longue -notamment de plusieurs jours-, et est incompatible avec son exploitation à l'échelle industrielle. En outre, un tel procédé ne conduit qu'à des oligomères de faible poids moléculaire.

5 L'invention vise à proposer un procédé de synthèse d'oligomères de glycérol acylés qui soit compatible avec une exploitation à l'échelle industrielle, notamment à température modérée et avec des faibles durées de réaction -en particulier en moins de 24 heures -, de façon simple et peu coûteuse, à partir de réactifs issus de ressources naturelles -notamment de ressources  
10 végétales- qui sont renouvelables.

L'invention vise aussi à proposer un tel procédé pouvant être mis en œuvre à partir de précurseurs dans un même réacteur (« one-pot ») et en une étape ou avec un faible nombre d'étapes.

L'invention vise en particulier un tel procédé qui ne nécessite  
15 pas d'étapes et de moyens complexes de mise sous pression réduite et de maintien sous pression réduite du milieu de réaction.

L'invention vise aussi à proposer un tel procédé permettant d'obtenir une composition organique comprenant des oligomères de glycérol qui sont acylés pouvant être utilisée telle quelle, c'est-à-dire sans nécessiter d'extraction  
20 ni de purification subséquente desdits oligomères.

L'invention vise aussi à proposer un tel procédé qui soit respectueux de la santé humaine ou animale et de l'environnement, et en particulier ne mette pas en œuvre des composés toxiques pour l'homme et/ou pour l'environnement, et ne nécessite pas d'étape complexe d'élimination finale de  
25 réactifs et/ou de produits toxiques en eux-mêmes pour l'homme et/ou pour l'environnement.

L'invention vise aussi à proposer un tel procédé qui ne conduise pas à la formation de déchets nuisibles pour l'environnement et/ou pour la santé humaine ou animale.

30 L'invention vise aussi à proposer un tel procédé permettant l'obtention d'une composition organique d'oligomères de glycérol acylés qui soit

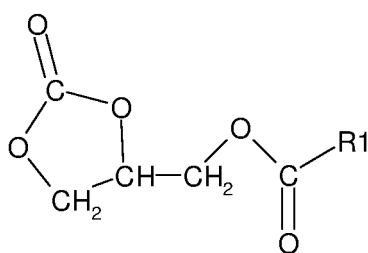
directement exploitable, notamment à titre d'intrant agricole pour le traitement des plantes et/ou comme adjuvant de vectorisation.

L'invention vise aussi à proposer une composition organique pouvant trouver des applications en particulier dans le domaine des oligomères de glycérol acylés « biosourcés », c'est-à-dire des oligomères susceptibles d'être obtenus à partir de ressources naturelles et essentiellement biologiques, -notamment de ressources végétales-.

L'invention vise aussi en particulier à proposer une telle composition qui ne présente pas de toxicité pour l'homme et/ou pour l'animal et/ou les végétaux. L'invention vise aussi en particulier à proposer une telle composition qui soit respectueuse de l'environnement et qui n'est pas susceptible de libérer dans l'environnement des composés qui sont toxiques ou néfastes pour le monde végétal ou animal.

Pour ce faire, l'invention concerne un procédé de synthèse d'oligomères de glycérol acylés, caractérisé en ce qu'on fait réagir :

- au moins un précurseur choisi dans le groupe formé des esters carboniques de glycérol cycliques  $\alpha/\alpha'$ -acylés de formule (IV) suivante :



(IV), dans laquelle ;

R1 représente un groupement organique formés d'au moins deux atomes liés par des liaisons covalentes et appartenant au groupe formé du carbone (C), de l'hydrogène (H), de l'oxygène (O) et de l'azote (N), et ;

- au moins un catalyseur métallique choisi dans le groupe formé des sels de cations métalliques, des composés organométalliques et des oxydes métalliques, et ;

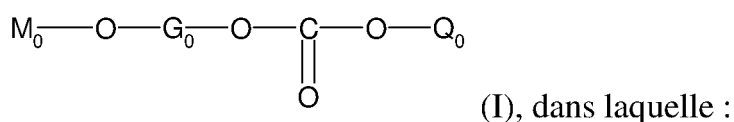
- au moins un amorceur organique choisi dans le groupe formé des composés organiques hydroxylés -notamment des polyols-,

à une température de réaction inférieure à 220°C -notamment comprise entre 150°C et 220°C -notamment comprise entre 150°C et 200°C, de préférence de l'ordre de 170°C à 180°C.

Un procédé de synthèse d'oligomères de glycérol acylés selon l'invention est respectueux de l'environnement et permet la valorisation de ressources naturelles renouvelables -notamment de ressources végétales-.

Un procédé selon l'invention permet d'obtenir des oligomères de glycérol qui sont acylés. En particulier, un tel procédé selon l'invention permet d'obtenir des oligomères de glycérol  $\alpha/\alpha'$ -acylés.

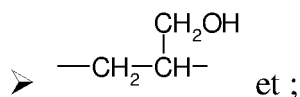
Un procédé selon l'invention permet en particulier d'obtenir des esters carboniques linéaires de glycérol  $\alpha/\alpha'$ -acylés de formule (I) générale suivante :



-  $M_0$  est choisi dans le groupe formé d'un hydrogène (H) et d'un groupement organique d'au moins deux atomes liés par des liaisons covalentes et appartenant au groupe formé du carbone (C), de l'hydrogène (H) et de l'oxygène (O) ;

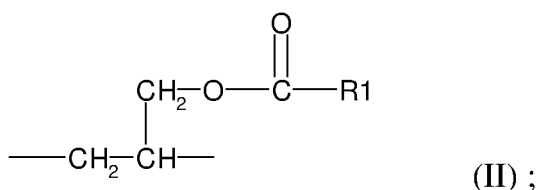
-  $Q_0$  représente un groupement organique d'au moins deux atomes liés par des liaisons covalentes et appartenant au groupe formé du carbone (C), de l'hydrogène (H) et de l'oxygène (O) ;

-  $G_0$  est choisi dans le groupe formé de :



➤ des groupements d'atomes de formule (II)

générale suivante :



dans laquelle R1 est choisi parmi les groupements organiques formés d'au moins deux atomes liés par des liaisons covalentes et appartenant au groupe formé du carbone (C), de l'hydrogène (H) et de l'oxygène (O).

Les inventeurs ont découvert qu'il est possible de réaliser la  
5 synthèse d'oligomères de glycérol qui sont acylés -notamment sous forme d'esters carboniques linéaires de glycérol  $\alpha/\alpha'$ -acylés - de formule générale (I) sans former aucun composé toxique pour l'homme et/ou pour l'environnement, par mise en contact d'au moins un précurseur de formule générale (IV), d'au moins un catalyseur métallique et d'au moins un amorceur organique à une température de  
10 réaction inférieure à 220°C, pendant une durée réduite -notamment de l'ordre de 2 heures-. Cette mise en contact est avantageusement effectuée par simple mélange de chaque précurseur avec chaque catalyseur métallique et chaque amorceur organique, ce mélange réactionnel étant placé à la température de réaction.

Avantageusement et selon l'invention, dans une première  
15 étape on mélange et on chauffe le(s) précurseur(s), le(s) catalyseur(s) et l'(les) amorceur(s) organique(s) dans un réacteur clos étanche aux gaz de façon à atteindre la température de réaction et une pression, dite pression autogène, supérieure à la pression atmosphérique dans le réacteur clos, puis, à la température de réaction, dans une deuxième étape, on réalise une fuite de composition gazeuse de façon à  
20 diminuer la pression dans le réacteur et on maintient la température de réaction dans le réacteur pendant une durée supérieure à 5 minutes.

La mise en contact est avantageusement effectuée par simple mélange de chaque précurseur avec chaque catalyseur métallique et chaque amorceur organique, ce mélange réactionnel étant placé à la température de réaction  
25 et sous pression autogène supérieure à la pression atmosphérique, générée par le chauffage du mélange réactionnel dans le réacteur hermétiquement clos. Le choix de chaque précurseur ester carbonique de glycérol cyclique  $\alpha/\alpha'$ -acylé, de chaque amorceur organique et de chaque catalyseur, de préférence placé sous une pression autogène -notamment une pression comprise entre 1000 et 5000 hPa- à une  
30 température de réaction inférieure à 220°C, notamment comprise entre 150°C et 220°C, permet d'obtenir un oligomère de glycérol acylé -en particulier un ester

carbonique linéaire de glycérol  $\alpha/\alpha'$ -acylé et notamment sous forme d'oligomère-présentant une proportion molaire de groupement ester carbonique linéaire de glycérol par rapport au nombre total de monomère comprise entre 30% et 50%.

La combinaison précurseur(s) / catalyseur(s) métallique(s) /  
5 amorceur(s) organique(s) avec une température de réaction inférieure à 220°C et de préférence avec une pression autogène supérieure ou égale à la pression atmosphérique, notamment une pression comprise entre 1000 et 5000 hPa, en particulier de l'ordre de 3000 hPa, permet l'ouverture du cycle à 5-chainons du précurseur ester carbonique de glycérol cyclique  $\alpha/\alpha'$ -acylé de formule (IV).

10 Un procédé selon l'invention peut être mis en œuvre avec un seul précurseur, un seul catalyseur métallique et un seul amorceur organique. En variante, un procédé selon l'invention peut être mis en œuvre avec plusieurs précurseurs et/ou plusieurs catalyseurs métalliques et/ou plusieurs amorceurs organiques. Le choix de chaque précurseur, de chaque catalyseur métallique et de  
15 chaque amorceur organique est effectué en fonction de la composition organique à obtenir.

De façon totalement inattendue, il s'avère que la réaction d'un précurseur choisi dans le groupe formé des esters carboniques de glycérol cycliques  $\alpha/\alpha'$ -acylés de formule (IV) en présence à la fois d'un catalyseur métallique et d'un  
20 amorceur organique, suffit pour permettre l'ouverture du cycle à cinq chaînons à une température de réaction inférieure à 220°C et l'obtention d'oligomères de glycérol qui sont acylés -notamment d'esters carboniques linéaires de glycérol  $\alpha/\alpha'$ -acylés, c'est à dire sans perte totale des groupements esters carboniques-. Une explication possible de ce phénomène surprenant serait que le catalyseur permettrait  
25 l'ouverture catalytique du cycle d'un premier précurseur par l'amorceur organique, puis de façon synergique une attaque subséquente de l'amorceur ainsi formée sur un deuxième précurseur conduisant à une oligomérisation :

- soit par une attaque nucléophile de l'amorceur organique sur le carbone du carbonyle du précurseur et conduisant à la formation  
30 d'un ester carbonique linéaire de glycérol  $\alpha/\alpha'$ -acylé,

- soit par une attaque nucléophile sur l'un des atomes de carbone du précurseur conduisant à la formation irréversible d'un groupement hydroxyle par décarbonatation spontanée.

Avantageusement et selon l'invention, on laisse en contact  
5 le(s) précurseur(s), le(s) catalyseur(s) et le(s) amorceurs organiques à la température de réaction pendant une durée comprise entre 5 min et 3 heures.

Dans ce mode de réalisation avantageux de ce procédé, et selon l'invention, on met en contact chaque précurseur, chaque catalyseur métallique et chaque amorceur organique dans le réacteur, puis on ferme ledit  
10 réacteur hermétiquement aux gaz, puis on chauffe le mélange du(des) précurseur(s), du(des) catalyseur(s) et du(des) amorceurs de façon que la température dans le réacteur atteigne une température de réaction comprise entre 150°C et 220°C et de façon à placer le mélange liquide sous pression, dite pression autogène, dans ledit réacteur, puis on ajuste la pression à l'intérieur du réacteur à une valeur comprise  
15 entre la valeur de la pression autogène et la pression atmosphérique pendant une durée nécessaire pour permettre la formation d'au moins un ester carbonique linéaire de glycérol  $\alpha/\alpha'$ -acylé de formule (I) générale.

Les inventeurs ont observé qu'une telle pression autogène est avantageuse pour permettre l'initiation de l'oligomérisation, l'ouverture du cycle du  
20 précurseur libérant un hydroxyle du glycérol et la formation d'oligomères de glycérol qui sont acylés et en particulier d'esters carboniques linéaires de glycérol  $\alpha/\alpha'$ -acylé de formule (I) générale. Ils ont aussi observé que, de façon avantageuse, l'ajustement -notamment par l'établissement d'une fuite de composition gazeuse du réacteur- de la pression à l'intérieur du réacteur à une valeur comprise entre la  
25 valeur de la pression autogène et la pression atmosphérique permet de contrôler la formation des esters carboniques de glycérol  $\alpha/\alpha'$ -acylés.

Avantageusement, lorsque le mélange formé atteint la température de réaction et la pression autogène, on ouvre le réacteur de façon à diminuer la pression à l'intérieur du réacteur. Pour ce faire :

30 - on réalise une fuite de composition gazeuse du réacteur de façon à ajuster la pression dudit réacteur à une valeur de pression

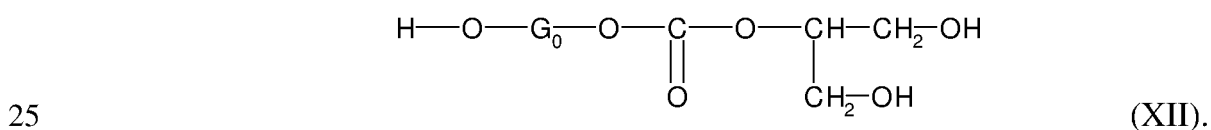
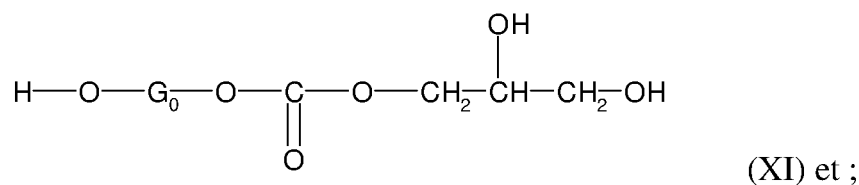
comprise entre la valeur de la pression atmosphérique et la valeur de pression autogène, atteinte dans le réacteur clos à la température de réaction, et ;

- on maintient la température de réaction pendant une durée adaptée pour permettre une oligomérisation d'au moins une partie de la quantité de précurseur et la formation de nouveaux oligomères de glycérol qui sont acylés.

Avantageusement, au moins un amorceur organique est un amorceur nucléophile. Un tel amorceur est adapté pour pouvoir former une liaison covalente avec un précurseur par attaque nucléophile de l'amorceur sur le carbonyle du précurseur, pour pouvoir libérer un groupement hydroxyle du précurseur apte à réagir avec une deuxième molécule de précurseur et pour pouvoir former des oligomères de glycérol acylés selon l'invention -notamment au moins un ester carbonique linéaire de glycérol  $\alpha/\alpha'$ -acylé de formule (I)- et présentant une extrémité terminale fonctionnalisée.

Avantageusement et selon l'invention, on utilise le glycérol à titre d'amorceur organique.

Avantageusement, en variante, avec le glycérol à titre d'amorceur organique, un procédé selon l'invention permet l'obtention d'oligomères de glycérol qui sont acylés, notamment d'esters carboniques linéaires de glycérol  $\alpha/\alpha'$ -acylés de formule (I) générale et dans lesquels le groupement organique  $Q_0$  est choisi dans le groupe formé de  $CH_2OH-CHOH-CH_2O-$  et de  $(CH_2OH)_2CH-O-$ . Avantageusement,  $M_0$  est un hydrogène. Les esters carboniques linéaires de glycérol  $\alpha/\alpha'$ -acylés sont de formule (XI) ou (XII) générales suivantes :



Avantageusement et selon l'invention, au moins un catalyseur métallique est choisi dans le groupe formé du sulfate de zinc ( $ZnSO_4$ ), du stéarate

de zinc ( $\text{Zn}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$ ), du sulfate de fer ( $\text{FeSO}_4$ ), du phosphate ferrique ( $\text{FePO}_4$ ), du sulfate de manganèse ( $\text{MnSO}_4$ ), de l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ), du carbonate de calcium ( $\text{Ca}_2\text{CO}_3$ ), du carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), du carbonate de potassium ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) et du sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

5                   Avantageusement, au moins un catalyseur métallique est choisi dans le groupe formé des catalyseurs homogènes. Avantageusement, il est aussi possible de choisir au moins un catalyseur métallique dans le groupe formé des catalyseurs hétérogènes.

10                   Avantageusement, la pression autogène dans le réacteur est comprise entre la pression atmosphérique -notamment de l'ordre de 1000 hPa- et 5000 hPa.

15                   Avantageusement et selon l'invention, lors de la deuxième étape on laisse en contact le(s) précurseur(s), le(s) catalyseur(s) et le(s) amorceurs organiques à la température de réaction pendant une durée comprise entre 5 minutes et 3 heures.

Avantageusement, le groupement R1 d'au moins un précurseur est choisi dans le groupe formé des groupements alkyles comprenant de 1 à 22 atomes de carbone.

20                   Avantageusement, le groupement hydrocarboné R1 d'au moins un précurseur est choisi dans le groupe formé :

- des groupements alkyles saturés de formule générale  $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  dans laquelle n est un nombre entier compris entre 1 et 22, et ;
  - des groupements insaturés -notamment des groupements mono-insaturés de formule générale  $-\text{C}_m\text{H}_{2m-1}$  dans laquelle m est un nombre entier
- 25                   compris entre 1 et 22 -et des groupements poly-insaturés-.

Avantageusement et selon l'invention, le groupement R1 d'au moins un précurseur est choisi dans le groupe formé du méthyle ( $-\text{CH}_3$ ), de l'éthyle ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), du *n*-propyle ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), de l'*iso*-propyle ( $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), du *n*-butyle ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), de l'*iso*-butyle ( $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), du *tertio*-butyle

30                   ( $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), du *n*-pentyle ( $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ ), du *n*-hexyle ( $-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$ ), du

*n*-octyle  $-(\text{CH}_2)_7\text{-CH}_3$ , de l'undécyle  $-(\text{CH}_2)_{10}\text{-CH}_3$ , du pentadécyle  $-(\text{CH}_2)_{14}\text{-CH}_3$  et de l'heptadécyle  $-(\text{CH}_2)_{16}\text{-CH}_3$ .

Avantageusement et selon l'invention, le groupement R1 d'au moins un précurseur est choisi dans le groupe formé des groupements hydrocarbonés insaturés, notamment du 9-ène-decyle  $-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7\text{-CH}_3$  et du 9-ène-heptadécyle  $-(\text{CH}_2)_7\text{-CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7\text{-CH}_3$ .

Rien n'empêche de former le mélange réactionnel dans un tiers solvant. Néanmoins, dans un procédé selon l'invention, on utilise avantageusement un ester carbonique de glycérol cyclique  $\alpha/\alpha'$ -acylé de formule (IV) à titre de solvant et de précurseur. On ne procède alors à aucune addition d'un tiers solvant -notamment d'un tiers solvant organique- distinct du(des) précurseur(s), du(des) amorceur(s) et du(des) catalyseur(s).

Avantageusement et selon l'invention, on réalise la synthèse des oligomères de glycérol acylés sans séparation et/ou de purification d'intermédiaires de synthèse.

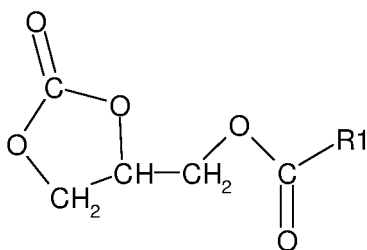
Avantageusement et selon l'invention, on choisit au moins un précurseur dans le groupe formé de l'acétate de 4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one, du *n*-propanoate de 4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one, du *n*-butanoate de 4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one, du 2-méthyl-propanoate de 4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one, du *n*-pentanoate de 4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one, du 3-méthyl-butanoate de 4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one, du 2,2-diméthyl-propanoate de 4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one, du *n*-hexanoate de 4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one, du *n*-heptanoate de 4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one, du *n*-octanoate de 4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one, du *n*-nonanoate de 4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one, du *n*-dodecanoate de 4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one, du *n*-hexadecanoate de 4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one, du *n*-heptadecanoate de 4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one, du 2-ène-undécanoate de 4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one, du 9-ène-hexadecanoate de 4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one et du 9-ène-octadecanoate de 4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one.

Avantageusement et selon l'invention, on choisit au moins un précurseur dans le groupe formé :

- de l'acétate de 4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one (ou ester carbonique de glycérol acétylé, ECG-C2), dans lequel R1 est le méthyle ;
- du *n*-heptanoate de 4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one (ou ester carbonique de glycérol heptanoilé, ECG-C7) dans lequel R1 est l'hexyle ;
- 5           - du *n*-nonanoate de 4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one (ou ester carbonique de glycérol nonanoilé, ECG-C9) dans lequel R1 est l'octyle ;
- du 2-ène-undécanoate de 4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one (ou ester carbonique de glycérol undécylénoilé, ECG-C11:1) dans lequel R1 est le 1-ène-décyle ;
- 10           - du 9-ène-octadécanoate de 4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one (ou ester carbonique de glycérol oléilé, ECG-C18:1) dans lequel R1 est le 9-ène heptadécyle.

Avantageusement, dans un procédé selon l'invention, le mélange est formé par mise en contact d'une quantité massique d'au moins un précurseur de formule (IV), d'une quantité massique de catalyseur métallique dans un rapport précurseur(s) de formule (IV) / catalyseur métallique compris entre 100 et 500 et d'une quantité efficace d'amorceur(s) organique(s).

L'invention vise aussi une composition organique obtenue par un procédé selon l'invention. Elle concerne donc une composition organique caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un oligomère de glycérol qui est acylé et au moins un ester carbonique de glycérol cyclique  $\alpha/\alpha'$ -acylé de formule (IV) suivante :



(IV).

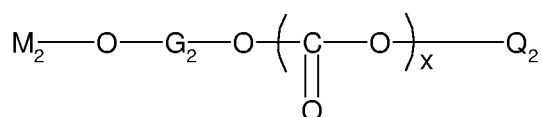
L'invention concerne donc aussi une composition organique caractérisée en ce qu'elle comprend :

- 25           - au moins un ester carbonique linéaire de glycérol  $\alpha/\alpha'$ -acylé -notamment sous forme d'oligomère- de formule (I) générale suivante :



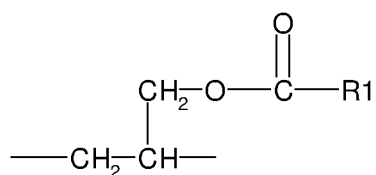
Avantageusement et selon l'invention, une composition selon l'invention comprend aussi au moins un amorceur organique choisi dans le groupe formé des composés organiques hydroxylés -notamment des composés organiques hydroxylés présentant une chaîne principale comprenant de 3 à 10 atomes de carbone et des polyols, en particulier du glycérol-

Une composition organique selon l'invention comprend aussi avantageusement au moins un composé de formule (VII) générale suivante :



(VII), dans laquelle :

- $M_2$  est choisi dans le groupe formé d'un hydrogène (H) et d'un groupement organique d'au moins deux atomes liés par des liaisons covalentes et appartenant au groupe formé du carbone (C), de l'hydrogène (H) et de l'oxygène (O) ;
- $Q_2$  représente un groupement organique d'au moins deux atomes liés par des liaisons covalentes et appartenant au groupe formé du carbone (C), de l'hydrogène (H) et de l'oxygène (O) ;
- $x$  est un nombre entier égal à 0 ou à 1 ;
- $G_2$  est un groupement d'atomes de formule (II) générale suivante :



(II), et ;

dans laquelle  $R_1$  est choisi dans le groupe formé des groupements formés d'au moins deux atomes liés par des liaisons covalentes et appartenant au groupe formé du carbone (C), de l'hydrogène (H) et de l'oxygène (O).

Avantageusement, une composition selon l'invention comprend une quantité d'au moins un ester carbonique linéaire de glycérol  $\alpha/\alpha'$ -acylés de formule (I) générale et une quantité d'au moins un précurseur ester carbonique de glycérol cyclique  $\alpha/\alpha'$ -acylé de formule (IV).

Avantageusement et selon l'invention, l'ester carbonique linéaire de glycérol  $\alpha/\alpha'$ -acylé de formule (I) générale présente une masse molaire supérieure à 400 g/mole.

Avantageusement et selon l'invention, la composition selon l'invention est une composition thixotrope.

L'invention concerne également un procédé de synthèse d'oligomères de glycérol qui sont acylés -notamment un procédé de synthèse d'esters carboniques linéaires de glycérol  $\alpha/\alpha'$ -acylés- et une composition organique comprenant de tels d'oligomères de glycérol qui sont acylés -notamment de tels esters carboniques linéaires de glycérol  $\alpha/\alpha'$ -acylés- caractérisés en combinaison par tout ou partie des caractéristiques mentionnées ci-dessus ou ci-après.

D'autres buts, caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description suivante et des exemples de mise en œuvre d'un procédé selon l'invention donnés uniquement à titre non limitatif et dans lesquels la figure 1 est un spectrogramme de masse d'un milieu de réaction formé par la mise en œuvre d'un procédé selon l'invention.

EXEMPLE 1 – Synthèse d'esters carboniques de glycérol cycliques  $\alpha/\alpha'$ -acylés à titre de précurseur.

On réalise la synthèse d'esters carboniques de glycérol cycliques  $\alpha/\alpha'$ -acylés, en particulier de l'ester carbonique de glycérol  $\alpha/\alpha'$ -heptanoïque (ECG-C7), de l'ester carbonique de glycérol  $\alpha/\alpha'$ -nonanoïque (ECG-C9), de l'ester carbonique de glycérol  $\alpha/\alpha'$ -undécylénoïque (ECG-C11:1) et de l'ester carbonique de glycérol  $\alpha/\alpha'$ -oléique (ECG-C18:1) par estérification du carbonate de glycérol cyclique  $\alpha/\alpha'$ -hydroxylé par l'acide gras correspondant.

Dans un réacteur de 500 mL équipé d'un dispositif d'agitation mécanique, d'un dispositif de mise sous pression réduite et d'un dispositif « Dean-Stark » d'élimination de l'eau formée, on place 1,64 moles d'acide gras et 0,0078 moles d'acide 4-méthylbenzènesulfonique (CAS n° 6192-52-5, acide para-toluène-sulfonique, ApTs). On porte la température du mélange à la

température de 110°C sous pression réduite de 800 hPa pendant une durée de 15 min. On ajoute ensuite goutte à goutte dans le réacteur 0,84 moles de carbonate de glycérol cyclique  $\alpha/\alpha'$ -hydroxylé sous agitation mécanique à 800 rotations par minutes (rpm) pendant 15 min. On place le réacteur dans un bain d'huile porté à la  
5 température de 110°C et sous agitation mécanique (800 rpm) pendant 3 heures.

EXEMPLE 2 – Purification des esters carboniques de glycérol cycliques  $\alpha/\alpha'$ -acylés.

On dilue le milieu réactionnel dans 150 mL d'éther éthylique et on place le mélange obtenu dans une ampoule à décanter de 1 L. On lave le  
10 mélange successivement avec 4 volumes d'eau saturée en NaCl jusqu'à neutralité de la phase aqueuse. La phase organique lavée est séchée sur du sulfate de magnésium, puis est séparée du sulfate de magnésium hydraté par filtration. L'éther de la phase organique est éliminé par évaporation sous pression réduite. On obtient une masse de produit sec de 277g. L'ester carbonique de glycérol cyclique  
15  $\alpha/\alpha'$ -acylé est séparé des acides gras en excès par distillation en film mince sous pression réduite (0,6 hPa) à une température inférieure à la température d'ébullition de l'acide gras sous cette pression réduite et inférieure à 155°C. On obtient l'ester carbonique de glycérol cyclique  $\alpha/\alpha'$ -acylé dont la pureté évaluée par chromatographie en phase gazeuse est comprise entre 85 % et 95 %.

EXEMPLE 3 – Synthèse de l'ester carbonique de glycérol cyclique  $\alpha/\alpha'$ -acétylé (ECG-C2).

Dans un ballon tricol en verre de 2 L équipé d'un agitateur mécanique et d'un dispositif « Dean-Stark » d'élimination de l'eau formée comprenant un réfrigérant et placé dans un bain d'huile, on introduit 472 g de  
25 carbonate de glycérol cyclique (4-(hydroxyméthyle)-1,3-dioxolan-2-one, CAS 931-40-8) et 4 g de résine Lewatit K2431. On ajoute 6 moles d'anhydride acétique goutte à goutte dans le réacteur de façon à contrôler et maintenir la température du réacteur à 50°C sous agitation mécanique de 800 rpm pendant 4 heures.

On élimine l'excès d'anhydride acétique par évaporation à la  
30 température de 60°C et sous pression réduite de 55 hPa. On purifie l'ester carbonique linéaire de glycérol  $\alpha/\alpha'$ -acétylé par la technique du film mince

conduite dans un évaporateur/séparateur à la température de 170°C et sous pression réduite de 0,33 hPa. On obtient l'ester carbonique de glycérol  $\alpha/\alpha'$ -acétylé dont la pureté évaluée par chromatographie en phase gazeuse est comprise entre 98 % et 99 %.

- 5 Les caractéristiques structurales des esters carboniques de glycérol cycliques  $\alpha/\alpha'$ -acylés obtenus aux exemples 1, 2 et 3 sont données au tableau 1 ci-après.

	Pureté, %	RMN $^{13}\text{C}$ , $^1\text{H}$	IRTF	Spectrométrie de masse, m/z
ECG-C2	98	conforme	conforme	160,1
ECG-C7	94	conforme	conforme	230,2
ECG-C9	95	conforme	conforme	258,3
ECG-C11 :1	85	conforme	conforme	284,3
ECG-C18 :1	96	conforme	conforme	382,5

Tableau 1

- 10 EXEMPLE 4 – Oligomérisation de l'ester carbonique de glycérol cyclique  $\alpha/\alpha'$ -acétylé (ECG-C2).

On réalise l'oligomérisation de l'ester carbonique de glycérol  $\alpha/\alpha'$ -acétylé (ECG-C2) obtenu à l'exemple 3 en présence d'un catalyseur métallique, de glycérol à titre d'amorceur organique, et dans les conditions décrites au tableau 2 ci-après.

Masse ECG-C2, g	Catalyseur métallique		Amorceur Glycérol, g	Conditions	TC, %	Masses molaires en nombre
	Nature	Masse, mg				
4,25	Stéarate de zinc $\text{Zn}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$	25	1,5	160°C, $P_{\text{atm}}$ , 2h	59	393, 195, 64
8,5	$\text{Zn}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$	25	1,5	160°C, $P_{\text{atm}}$ , 2h	95	970, 688, 352, 274, 202, 190

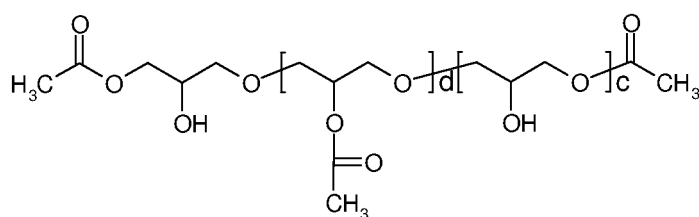
42,5	$\text{Zn}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$	250	7,5	160°C, 1800 hPa, 2h	61	321, 157, 91
21,25	$\text{Zn}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$	125	3,75	160°C, $P_{\text{atm}}$ , 2h	84	714, 336, 206, 139, 92
21,5	$\text{Zn}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$	125	3,75	160°C, $P_{\text{atm}}$ , 2h	99,2	405, 253, 172, 93
21,5	$\text{Zn}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$	125	3,75	160°C, $P_{\text{atm}}$ , 2h	98,4	574, 320, 160, 95
21,5	$\text{Zn}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$	125	3,75	160°C, $P_{\text{atm}}$ , 2h	98,4	395, 189, 140, 92
21,5	$\text{Zn}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$	125	3,75	160°C, $P_{\text{atm}}$ , 2h	98,4	395, 189, 140, 192
8,5	$\text{ZnSO}_4$	50	1,75	160°C, 3400 hPa, 2h	76	420, 173, 122, 84, 36
9	$\text{ZnSO}_4$	50	1,7	160°C, $P_{\text{atm}}$ , 30h	55	431, 160, 83
21,25	$\text{ZnSO}_4$	125	3,75	160°C, $P_{\text{atm}}$ , 2h	66	389, 159, 83
21,5	$\text{FeSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	60	3,75	160°C, $P_{\text{atm}}$ , 2h	40,3	446, 162, 96
21,5	$\text{ZnO}$	55	3,75	160°C, $P_{\text{atm}}$ , 2h	46	322, 156, 95
21,5	$\text{MnSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	118	3,75	160°C, $P_{\text{atm}}$ , 2h	51	327, 156, 96
21,5	$\text{MnSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	85	3,75	160°C, $P_{\text{atm}}$ , 2h	34	323, 154, 94

21,5	ZnSO <sub>4</sub> , 1H <sub>2</sub> O	125	3,75	160°C, P <sub>atm</sub> , 2h	36	327, 157, 94
21,5	CaCO <sub>3</sub>	70	3,75	160°C, P <sub>atm</sub> , 2h	31	324, 154, 94
21,5	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	74	3,75	160°C, P <sub>atm</sub> , 2h	98	632, 314, 192, 137, 99

Tableau 2

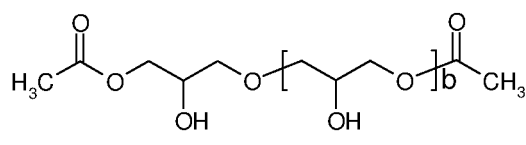
La valeur TC (%) indique le taux de conversion de l'ester carbonique de glycérol cyclique  $\alpha/\alpha'$ -acylé de départ. Les valeurs de masse molaire en nombre sont obtenues par analyse du milieu de réaction en chromatographie par perméation de gel sur colonne PLgel 3  $\mu$ m MIXED-E. Les esters carboniques linéaires de glycérol  $\alpha/\alpha'$ -acylés sont détectés en sortie de colonne par réfractométrie et les masses moléculaires sont déterminées par comparaison avec des standards de polystyrène.

Un exemple de spectre de masse réalisé sur un milieu de réaction obtenu par mise en œuvre d'un procédé d'oligomérisation de l'ester carbonique de glycérol  $\alpha/\alpha'$ -acétylé (ECG-C2) tel que décrit à l'exemple 4 est représenté en figure 1. Sont détectés des signaux correspondant à des ions moléculaires et fragments de valeurs m/z comprises entre 180,9 et 761,4 et correspondant à des oligomères de formules (A), (B) et (C) suivantes :

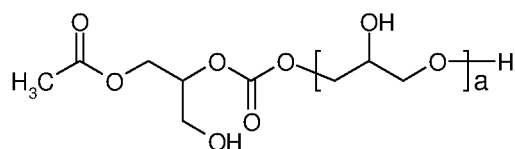


15

dans laquelle c peut prendre la valeur 1, 2 ou 4 et d peut prendre la valeur 1, 2, 3 ou 4 ;

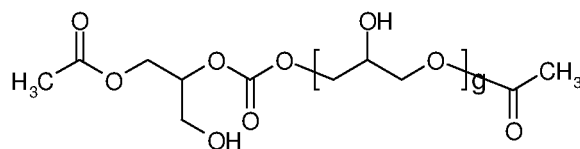


dans laquelle b peut prendre la valeur 1, 2, ou 3;



(C) ;

dans laquelle a est 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou 8, et ;



(D) ;

dans laquelle g peut prendre la valeur 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10.

- 5 EXEMPLE 5 – Synthèse d'esters carboniques linéaires de glycérol  $\alpha/\alpha'$ -acylés à partir d'esters carboniques de glycérol cycliques  $\alpha/\alpha'$ -acylés (ECG-C2, ECG-C7, ECG-C9, ECG-C11:1 et ECG-C18:1).

On réalise une oligomérisation des esters carboniques de glycérol cycliques  $\alpha/\alpha'$ -acylés selon l'invention dans les conditions décrites au tableau 3 ci-après.

ECG, masse	Catalyseur métallique		Amorceur Glycérol, g	Conditions	TC, %	Masses molaires en nombre
	Nature	Masse, mg				
ECG-C2, 21,25 g	Zn(C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	125	3,75	160°C, P <sub>atm</sub> , 2h	98	714, 335, 206, 139, 92
ECG-C2, 21,25 g	ZnSO <sub>4</sub>	125	3,75	160°C, P <sub>atm</sub> , 2h	66	389, 159, 83
ECG-C7, 20 g	ZnSO <sub>4</sub>	113	2,42	200°C, P <sub>atm</sub> , 2h	64	639, 420, 252, 96
ECG-C9, 20 g	ZnSO <sub>4</sub>	110	2,15	180°C, P <sub>atm</sub> , 2h	88	992, 541, 303, 90
ECG-C11:1, 10 g	ZnSO <sub>4</sub>	86	1,3	190°C, P <sub>atm</sub> , 2h	98	7632, 2113,1084, 750, 486

ECG- C18:1, 10 g	ZnSO <sub>4</sub>	50	0,7	200°C, P <sub>atm.</sub> , 2h	97	3724, 1787, 1169, 613, 94
------------------------	-------------------	----	-----	----------------------------------	----	------------------------------------

Tableau 3

La valeur TC (%) indique le taux de conversion de l'ester carbonique de glycérol cyclique  $\alpha/\alpha'$ -acylé de départ. Les valeurs de masse molaire apparente sont obtenues par analyse du milieu de réaction par chromatographie par perméation de gel. On obtient des oligomères de masse molaire apparente atteignant 7600 Da.

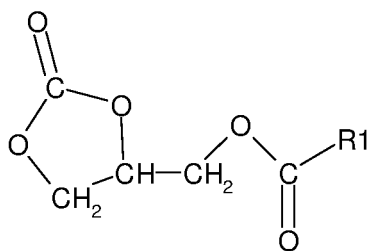
Il va de soi que l'invention peut faire l'objet de nombreuses variantes de réalisation et applications. En particulier le procédé de synthèse des esters carboniques linéaires  $\alpha/\alpha'$ -acylés est sujet à des infinités de variantes, en particulier concernant la température de réaction, la pression de réaction, la proportion massique de catalyseur métallique, d'ester(s) carbonique(s) de glycérol cycliques  $\alpha/\alpha'$ -acylés et d'amorceur organique.

Bien entendu, cette description est donnée à titre d'exemple illustratif uniquement et l'homme du métier pourra y apporter de nombreuses modifications, variantes et applications sans sortir de la portée de l'invention, en particulier en faisant varier la nature et les proportions des réactifs et catalyseurs utilisés, la durée et la température de réaction ainsi que la pression autogène.

## REVENDEICATIONS

1/- Procédé de synthèse d'oligomères de glycérol acylés, caractérisé en ce qu'on fait réagir :

- 5                   ▪ au moins un précurseur choisi dans le groupe formé des esters carboniques de glycérol cycliques  $\alpha/\alpha'$ -acylés de formule (IV) suivante :



(IV), dans laquelle ;

R1 représente un groupement organique formés d'au moins deux atomes liés par des liaisons covalentes et appartenant au groupe formé du carbone (C), de l'hydrogène (H), de l'oxygène (O) et de l'azote (N), et ;

- 10                   ▪ au moins un catalyseur métallique choisi dans le groupe formé des sels de cations métalliques, des composés organométalliques et des oxydes métalliques, et ;
- 15                   ▪ au moins un amorceur organique choisi dans le groupe formé des composés organiques hydroxylés, à une température de réaction inférieure à 220°C.

20                   2/- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans une première étape, on mélange et on chauffe le(s) précurseur(s), le(s) catalyseur(s) et l'(les) amorceur(s) organique(s) dans un réacteur clos étanche aux gaz de façon à atteindre la température de réaction et une pression, dite pression autogène, supérieure à la pression atmosphérique dans ledit réacteur clos, puis, à la température de réaction, dans une deuxième étape, on réalise une fuite de composition gazeuse de façon à diminuer la pression dans le réacteur et on maintient la température de réaction dans le réacteur pendant une durée supérieure à

25                   5 minutes.

3/- Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on utilise le glycérol à titre d'amorceur organique.

4/- Procédé selon l'une des revendications 2 ou 3, caractérisé en ce que lors de la deuxième étape on laisse en contact le(s) précurseur(s), le(s) catalyseur(s) et le(s) amorceurs organiques à la température de réaction pendant une durée comprise entre 5 minutes et 3 heures.

5 5/- Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que au moins un catalyseur métallique est choisi dans le groupe formé du sulfate de zinc ( $ZnSO_4$ ), du stéarate de zinc ( $Zn(C_{18}H_{35}O_2)_2$ ), du sulfate de fer ( $FeSO_4$ ), du phosphate ferrique ( $FePO_4$ ), du sulfate de manganèse ( $MnSO_4$ ), de l'oxyde de zinc ( $ZnO$ ), du carbonate de calcium ( $Ca_2CO_3$ ), du carbonate de sodium  
10 ( $Na_2CO_3$ ), du carbonate de potassium ( $K_2CO_3$ ) et du sulfate de sodium ( $Na_2SO_4$ ).

6/- Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le groupement R1 est choisi dans le groupe formé des groupements alkyles comprenant de 1 à 22 atomes de carbone.

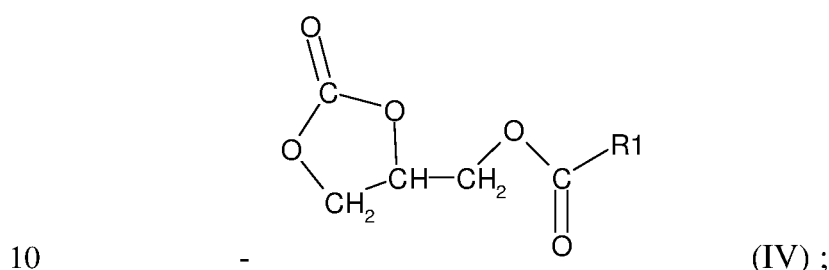
7/- Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé  
15 en ce que le groupement R1 est choisi dans le groupe formé du méthyle ( $-CH_3$ ), de l'éthyle ( $-CH_2-CH_3$ ), du *n*-propyle ( $-CH_2-CH_2-CH_3$ ), de l'*iso*-propyle ( $-CH(CH_3)_2$ ), du *n*-butyle ( $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ ), de l'*iso*-butyle ( $-CH_2-CH(CH_3)_2$ ), du *tertio*-butyle ( $-C(CH_3)_3$ ), du *n*-pentyle ( $-CH_2-(CH_2)_3-CH_3$ ), du *n*-hexyle ( $-(CH_2)_5-CH_3$ ), du *n*-octyle ( $-(CH_2)_7-CH_3$ ), de l'undécyle ( $-(CH_2)_{10}-CH_3$ ), du  
20 pentadécyle ( $-(CH_2)_{14}-CH_3$ ) et de l'heptadécyle ( $-(CH_2)_{16}-CH_3$ ).

8/- Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'on choisit au moins un précurseur dans le groupe formé de l'acétate de 4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one, du *n*-propanoate de 4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one, du  
25 *n*-butanoate de 4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one, du 2-méthyl-propanoate de 4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one, du *n*-pentanoate de 4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one, du 3-méthyl-butanoate de 4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one, du 2,2-diméthyl-propanoate de 4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one, du *n*-hexanoate de 4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one, du  
*n*-heptanoate de 4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one, du *n*-octanoate de 4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one, du *n*-nonanoate de 4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one, du  
30 *n*-dodécanoate de 4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one, du *n*-hexadécanoate de 4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one, du *n*-heptadécanoate de 4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one,

du 2-ène-undécanoate de 4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one, du 9-ène-hexadécanoate de 4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one et du 9-ène-octadécanoate de 4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one.

9/- Composition organique caractérisée en ce qu'elle  
5 comprend :

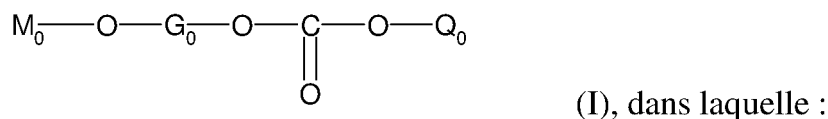
- au moins un oligomère de glycérol acylé, et ;
- et au moins un ester carbonique de glycérol cyclique  $\alpha/\alpha'$ -acylé de formule (IV) suivante :



dans laquelle R1 représente un groupement organique formés d'au moins deux atomes liés par des liaisons covalentes et appartenant au groupe formé du carbone (C), de l'hydrogène (H) et de l'oxygène (O).

10/- Composition organique selon la revendication 9  
15 caractérisée en ce qu'elle comprend :

- au moins un ester carbonique linéaire de glycérol  $\alpha/\alpha'$ -acylé de formule (I) générale suivante :



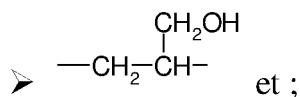
20 

- $M_0$  est choisi dans le groupe formé d'un hydrogène (H) et d'un groupement organique d'au moins deux atomes liés par des liaisons covalentes et appartenant au groupe formé du carbone (C), de l'hydrogène (H) et de l'oxygène (O) ;

- $Q_0$  représente un groupement organique d'au moins deux atomes liés par des liaisons covalentes et appartenant au groupe formé du

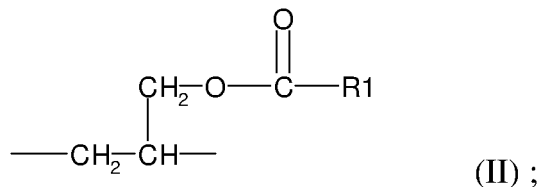
25 carbone (C), de l'hydrogène (H) et de l'oxygène (O) ;

- $G_0$  est choisi dans le groupe formé de :



➤ des groupements d'atomes de formule (II)

générale suivante :

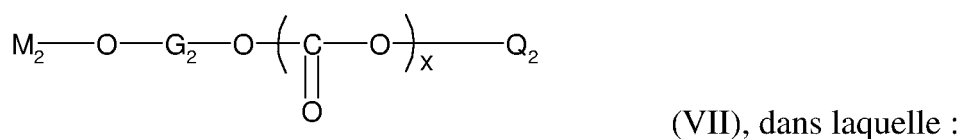


5 dans laquelle R1 représente un groupement organique formés d'au moins deux atomes liés par des liaisons covalentes et appartenant au groupe formé du carbone (C), de l'hydrogène (H) et de l'oxygène (O).

11/- Composition selon l'une des revendications 9 ou 10, caractérisée en ce qu'elle comprend aussi au moins un catalyseur métallique choisi dans le groupe formé des sels de cations métalliques des composés organométalliques et des oxydes métalliques.

12/- Composition selon l'une des revendications 9 à 11, caractérisée en ce qu'elle comprend aussi au moins un amorceur organique choisi dans le groupe formé des composés organiques hydroxylés.

15 13/- Composition organique selon l'une des revendications 9 à 12, caractérisée en ce qu'elle comprend aussi au moins un composé de formule (VII) générale suivante :

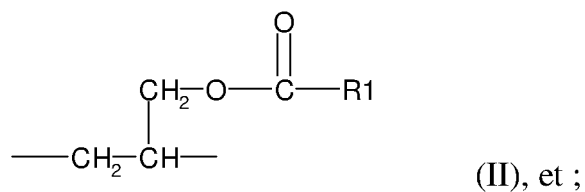


20 - M<sub>2</sub> est choisi dans le groupe formé d'un hydrogène (H) et d'un groupement organique d'au moins deux atomes liés par des liaisons covalentes et appartenant au groupe formé du carbone (C), de l'hydrogène (H) et de l'oxygène (O) ;

25 - Q<sub>2</sub> représente un groupement organique d'au moins deux atomes liés par des liaisons covalentes et appartenant au groupe formé du carbone (C), de l'hydrogène (H) et de l'oxygène (O) ;

- x est un nombre entier égal à 0 ou à 1 ;

- G<sub>2</sub> est un groupement d'atomes de formule (II)  
générale suivante :



dans laquelle R1 est choisi dans le groupe formé des groupements formés d'au  
5 moins deux atomes liés par des liaisons covalentes et appartenant au groupe formé  
du carbone (C), de l'hydrogène (H) et de l'oxygène (O).

1 / 1

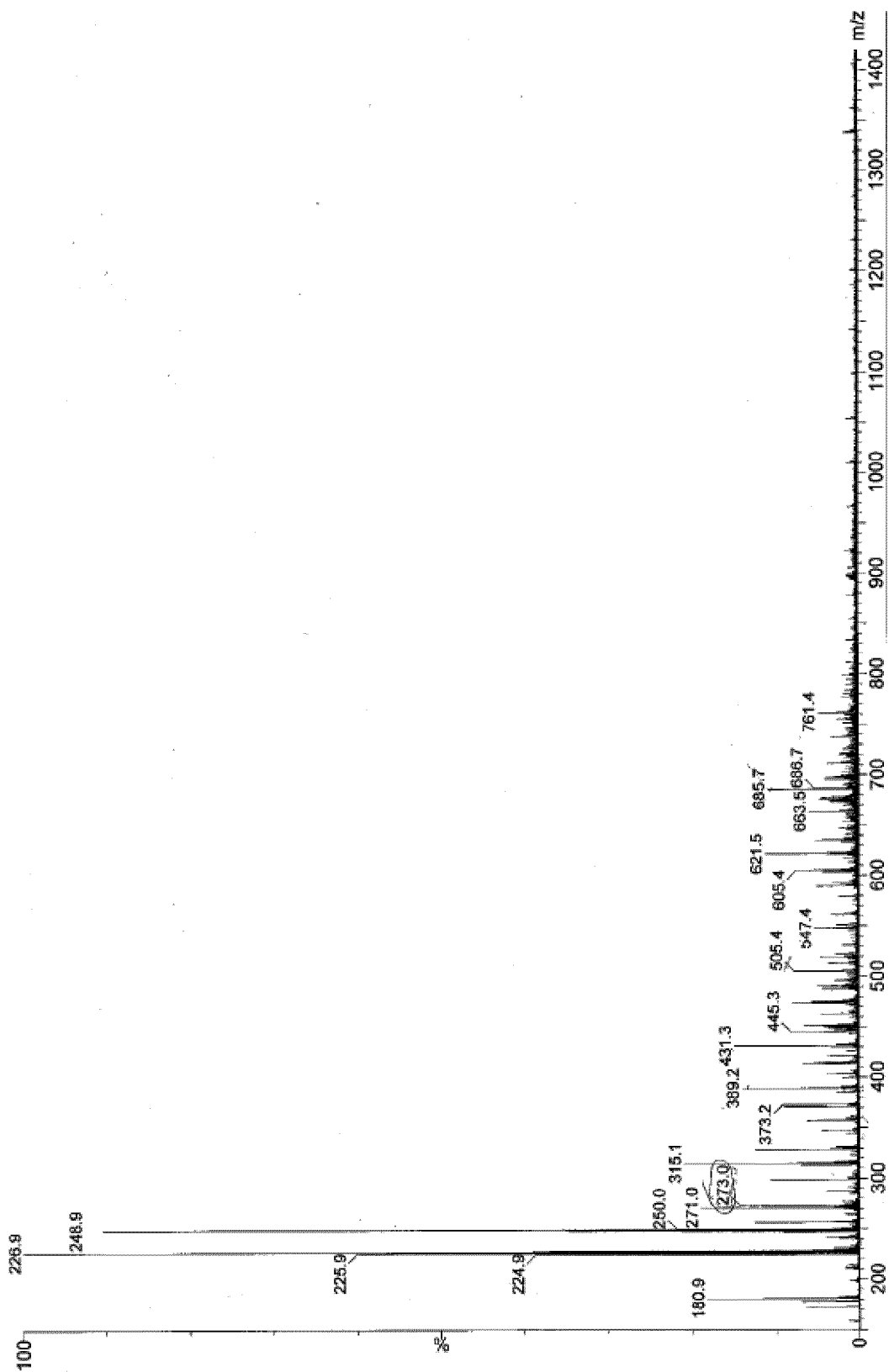


Fig 1



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FA 779236  
FR 1352297

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A, D	FR 2 880 025 A1 (AGRONOMIQUE INST NAT RECH [FR]; INP INST NAT POLYTECHNIQUE [FR]; CONDA) 30 juin 2006 (2006-06-30) * revendications; exemples * -----	1-13	C08G65/00 C08L71/00 C07C29/32
A	FR 2 874 217 A1 (AGRONOMIQUE INST NAT RECH [FR]; INST NAT POLYTECHNIQUE [FR]; CONDAT SA) 17 février 2006 (2006-02-17) * revendications; exemples * -----	1-13	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
24 octobre 2013		Masson, Patrick	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1352297 FA 779236**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **24-10-2013**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2880025	A1	30-06-2006	AT 444982 T	15-10-2009
			BR PI0519704 A2	10-03-2009
			CA 2594090 A1	31-08-2006
			EP 1833876 A1	19-09-2007
			ES 2334809 T3	16-03-2010
			FR 2880025 A1	30-06-2006
			US 2009036642 A1	05-02-2009
			WO 2006090022 A1	31-08-2006
-----				
FR 2874217	A1	17-02-2006	AT 540995 T	15-01-2012
			BR PI0514233 A	03-06-2008
			CA 2576434 A1	02-03-2006
			EP 1776406 A2	25-04-2007
			ES 2380351 T3	10-05-2012
			FR 2874217 A1	17-02-2006
			US 2009054271 A1	26-02-2009
			WO 2006021676 A2	02-03-2006
-----				