



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2005/12/22
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2006/08/31
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2012/12/11
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2007/06/22
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2005/003244
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2006/090022
(30) Priorité/Priority: 2004/12/23 (FR0413826)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C08G 64/02* (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:
MOULOINGUI, ZEPHIRIN, FR;
TRUONG DINH, NGUYEN, FR;
MARECHAL, PHILIPPE, FR

(73) Propriétaires/Owners:
CONDAT, FR;
INRA, FR

(74) Agent: GOUDREAU GAGE DUBUC

(54) Titre : POLYESTERS DE POLYCARBONATE DE GLYCEROL ET D'AUTRES POLYMERES ET COPOLYMERES
POLYHYDROXYLES, PROCEDE D'ACYLATION ET APPLICATIONS
(54) Title: GLYCEROL POLYCARBONATE POLYESTERS AND OTHER HYDROXYLATED POLYMERS AND
COPOLYMERS, ACYLATION METHOD AND USES

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne les polyesters de l'un au moins des composés polyhydroxylés au moins partiellement acylés, appartenant au groupe constitué par les composés polyhydroxylés que sont les polycarbonates de glycérol, les polyglycérols spécifiques, les copolymères [(α -hydroxyméthyl) oxyéthylène/ (α -hydroxyméthyl) éthylène carbonate] , les copolymères [(α -hydroxyalkyl) oxyéthylène/ (α -alkyl) éthylène carbonate], les copolymères [(α - alkyl) oxyéthylène/ (α -hydroxyalkyl) oxyéthylène] . L'invention concerne également un procédé d'acylation au moins partiel de l'un au moins des composés polyhydroxylés précités. L'invention s'applique aux domaines techniques relatifs aux lubrifiants moteurs et industriels, les graisses, aux fluides hydrauliques, aux lubrifiants de déformation et du travail des métaux, aux produits de démoulage et de poteyage, à l'exploration pétrolière, aux mines, aux tunneliers, à la cosmétique, à la détergence, aux encres, aux revêtements textiles et papiers, au domaine de l'alimentation à la protection du bois et comme intermédiaires de synthèse.



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international

PCT

(43) Date de la publication internationale
31 août 2006 (31.08.2006)(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/090022 A1(51) Classification internationale des brevets :
C08G 64/02 (2006.01)(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/003244(22) Date de dépôt international :
22 décembre 2005 (22.12.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0413826 23 décembre 2004 (23.12.2004) FR(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]; 147, rue de l'Université,
F-75007 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
MOULOUNGUI, Zéphirin [FR/FR]; 48, chemin de
Hérédia, Appt 205, F-31500 Toulouse (FR). TRUONG
DINH, Nguyen [FR/FR]; 78, chemin du Vernay, F-69440
St Laurent d'Agnay (FR). MARECHAL, Philippe
[FR/FR]; 45, rue des Saules, F-31400 Toulouse (FR).(74) Mandataire : IXAS CONSEIL; Gaucherand Michel, 15,
rue Emile Zola, F-69002 Lyon (FR).(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, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY,
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.(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).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

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

(54) Title: GLYCEROL POLYCARBONATE POLYESTERS AND OTHER HYDROXYLATED POLYMERS AND COPOLY-
MERS, ACYLATION METHOD AND USES(54) Titre : POLYESTERS DE POLYCARBONATE DE GLYCEROL ET D'AUTRES POLYMERES ET COPOLYMERES PO-
LYHYDROXYLES, PROCEDE D'ACYLATION ET APPLICATIONS(57) Abstract: The invention concerns polyesters of at least one of polyhydroxylated compounds at least partly acylated, belong-
ing the group consisting of polyhydroxylated compounds constituted by glycerol polycarbonates, specific polyglycerols, [(a-hy-
droxymethyl) oxyethylene/(a-hydroxymethyl) ethylene carbonate] copolymers, [(a-hydroxymethyl) oxyethylene/(a-hydroxymethyl)
ethylene carbonate] copolymers, [(a- alkyl) oxyethylene/(a-hydroxyalkyl) oxyethylene] copolymers. The invention also concerns
a method for acylating at least partly one of said polyhydroxylated compounds. The invention is applicable to the technical fields
relating to engine and industrial lubricants, greases, hydraulic fluids, metal deformation and processing lubricants, stripping and
mold dressing products, oil prospecting, mines, tunnel borers, cosmetics, detergency, inks, textile coatings and papers, to the field
of food products, to the protection of wood as synthesis intermediates.(57) Abrégé : L'invention concerne les polyesters de l'un au moins des composés polyhydroxylés au moins partiellement acy-
lés, appartenant au groupe constitué par les composés polyhydroxylés que sont les polycarbonates de glycérol, les polyglycérols
spécifiques, les copolymères [(α-hydroxyméthyl) oxyéthylène/ (α-hydroxyméthyl) éthylène carbonate] , les copolymères [(α-hy-
droxyalkyl) oxyéthylène/ (α-alkyl) éthylène carbonate], les copolymères [(α- alkyl) oxyéthylène/ (α-hydroxyalkyl) oxyéthylène] .
L'invention concerne également un procédé d' acylation au moins partiel de l'un au moins des composés polyhydroxylés précités.
L'invention s'applique aux domaines techniques relatifs aux lubrifiants moteurs et industriels, les graisses, aux fluides hydrauliques,
aux lubrifiants de déformation et du travail des métaux, aux produits de démoulage et de poteyage, à l'exploration pétrolière, aux
mines, aux tunneliers, à la cosmétique, à la détergence, aux encres, aux revêtements textiles et papiers, au domaine de l'alimentation
à la protection du bois et comme intermédiaires de synthèse.

WO 2006/090022 A1

**POLYESTERS DE POLYCARBONATE DE GLYCEROL ET D'AUTRES POLYMERES ET
COPOLYMERES POLYHYDROXYLES, PROCEDE D'ACYLATION ET APPLICATIONS**

5 DOMAINE DE L'INVENTION

L'invention concerne les polyesters de l'un au moins des composés polyhydroxylés au moins partiellement acylés, c'est à dire partiellement ou totalement acylés, appartenant au groupe
10 constitué par les composés polyhydroxylés que sont les polycarbonates de glycérol, des polyglycérols spécifiques, les copolymères $[(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{ éthylène carbonate}]$, les copolymères $[(\alpha\text{-hydroxyalkyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-alkyl}) \text{ éthylène carbonate}]$, les copolymères $[(\alpha\text{-alkyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-hydroxyalkyl}) \text{ oxyéthylène}]$.
15

L'invention concerne en particulier les polyesters de polycarbonates de glycérol et/ou les polyglycérols spécifiques au moins partiellement acylés.

20

L'invention concerne aussi les polyesters de composés polyhydroxylés en mélange dans une composition organique comprenant des polycarbonates de glycérol, des polyglycérols spécifiques et des copolymères $[(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{ éthylène carbonate}]$, des
25 copolymères $[(\alpha\text{-hydroxyalkyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-alkyl}) \text{ éthylène carbonate}]$, des copolymères $[(\alpha\text{-alkyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-hydroxyalkyl}) \text{ oxyéthylène}]$, éventuellement en présence de carbonate de glycérol et/ou d'autres carbonates organiques et de
30 glycérol, dont l'un au moins desdits composés polyhydroxylés est au moins partiellement acylé.

L'invention concerne aussi un procédé catalytique ou non d'acylation au moins partielle de l'un au moins des composés
35 polyhydroxylés appartenant au groupe constitué par les

polycarbonates de glycérol, des polyglycérols spécifiques, les copolymères $[(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{ éthylène carbonate}]$, les copolymères $[(\alpha\text{-hydroxyalkyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-alkyl}) \text{ éthylène carbonate}]$, les copolymères $[(\alpha\text{-alkyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-hydroxyalkyl}) \text{ oxyéthylène}]$.

i) après leur séparation sélective quand ils sont initialement en mélange ou

ii) en mélange, éventuellement avec du carbonate de glycérol et/ou d'autres carbonates organiques, du glycérol et/ou d'autres composés coproduits et/ou résiduels avant l'acylation, ladite acylation au moins partielle étant suivie d'une extraction séparative de chacun des composés au moins partiellement acylés.

L'invention concerne aussi un procédé d'extraction de chaque constituant de la composition organique,

i) avant l'acylation, suivie de l'acylation au moins partielle du constituant extrait de la composition organique,

ii) après acylation collective au moins partielle de l'un au moins des constituants du mélange.

L'invention concerne enfin l'utilisation et l'application à de nombreux domaines de la composition organique au moins partiellement acylée, ou de chacun de ses constituants au moins partiellement acylés, en raison des nombreuses caractéristiques spécifiques mais surtout en particulier leur caractère lipophile ou liposoluble.

ETAT DE LA TECHNIQUE

Depuis longtemps, avec plus ou moins de réussites, les industriels ont essayé de remplacer les matières premières issues de l'industrie pétrolière ou de l'industrie chimique par

leurs transformations en produits finis, soit en de nouvelles molécules, soit en de nouvelles formulations d'usage pour des raisons multiples, techniques ou économiques. Récemment, le renforcement des contraintes environnementales en Europe, notamment dans la protection du milieu aqueux (Ecolabel, Blue Angel, classement Wasser Gefährdung Klasse...) et de l'air (Protocole de Kyoto..) et toxicologiques (directives Biocides, projet européen REACH..) ont fait plus qu'orienter la recherche vers une nouvelle voie, celle des produits végétaux provenant de l'exploitation des forêts et surtout de l'agriculture, encore appelés « agro-molécules ». Ces dernières se révèlent particulièrement intéressantes car complètement naturelles, non toxiques, biodégradables, avec un bilan CO₂ équilibré et surtout renouvelables. Cette voie est également très encouragée en particulier dans les pays développés du fait qu'elle donne un débouché industriel pour la première fois intéressant et concret à la filière agricole avec potentiellement une alternative aux ressources fossiles.

Parmi ces « agro-molécules » disponibles, se trouvent en première place « les huiles végétales » ou animales, c'est-à-dire des matières grasses et ceci depuis l'antiquité. Ces matières grasses sont des esters d'acides gras et de glycérol ou triacylglycérols, c'est-à-dire présentant des acides gras à longue chaîne carbonée, saturée ou non, avec une ou plusieurs insaturations et autres fonctions hydroxyle, époxyde ou autres. Antérieurement, on les utilisait telles quelles ou comme « support » ou additifs dans des formulations d'usage complexes. Mais grâce à l'évolution des technologies on peut, d'aujourd'hui, les transformer en bio-carburants, bio-solvants, bio-détergents, bio-lubrifiants, bio-plastiques, bio-matériaux, dans des domaines d'applications très diverses.

Parmi les voies de transformations les plus « riches » et les plus utilisées, l'estérification occupe une place privilégiée car l'estérification est régiosélective et touche essentiellement les centres carboxyliques des acides gras ou les centres carboxyesters des esters gras, des triglycérides et les centres hydroxyles des monoalcools ou des polyols. Il en résulte des modifications chimiques structurales et fonctionnelles de la molécule organique des esters gras engendrés. Dès lors, par cette technique d'estérification et à partir de ces huiles végétales, il est possible de remédier à certains défauts intrinsèques ou à apporter de nouvelles propriétés d'usage.

De tels esters ont été décrits dans de nombreux articles et travaux, mais ne sont retenues parmi eux à titre illustratif, que quelques applications significatives, en tant que bio-lubrifiants.

- Les esters résultant de l'estérification de monoacides gras par les néopentyl polyols pour produire des esters de néopentyl polyols constituent des bases lubrifiantes, en particulier pour les turboréacteurs d'aviation (Les lubrifiants à base d'esters de néopentyl polyols. OCL -VOL. 3 N°1 janvier/février 1996 - p 57 à 63 et Total or partial Erucate of Pentaerythritol JAOCS Vol. 75 N° 2 1998 p 293 à 299).

Par la suite, les conditions de l'estérification des acides gras ont également fait l'objet de publications, en particulier des acides dicarboxyliques en C₈ à C₂₀, dont les esters sont destinés à des bases lubrifiantes (Fatty Acids in Industry edited by Robert W. Johnson Earl Fritz pages 327 à 349). Cette estérification s'effectue en présence de catalyseurs appropriés, de tels catalyseurs pouvant être des acides (H₃PO₄, H₂SO₄, R-SO₃H), des superacides (HClO₄, ClSO₃H, HSO₃F, CF₃SO₃H et autres)

(Erdöl und Kohle -Erdgas Petrochimie Vereinigt mit Brennstoff - Chemie : part I pages 244 à 248).

Enfin l'estérification catalytique en présence de catalyseurs acides (acide paratoluène sulfonique, acide sulfurique ou
5 autres), de catalyseurs alcalins (acétate métallique, oxyde métallique et autres) est également évoquée dans l'état de la technique (Transestérification of Junzo OTERA - American Chemical Society - Chemical reviews 1993 -vol 93 n° 4, p 1449 à 1470).

10

Outre la bio-dégradation et la non-toxicité qui leur sont inhérentes (oleochemical esters - environmentally compatible raw materials for oils and lubricants from renewable resources. Fett/Lipid, vol 101 Nr 6,S. 1999 p 192 à 198), ces esters
15 modifiés sont particulièrement performants en lubrification (modificateur de friction, anti-usure), en rhéologie à basse température (point de congélation à température négative) et à haute température (peu de variation entre haute et moyenne température, se traduisant par un indice de viscosité élevé),
20 stable à l'oxydation et à la température, stable thermiquement, résistance au feu comparativement aux « homologues » provenant de l'industrie pétrolière.

Ces esters appelés souvent « polyesters » sont en fait des
25 molécules « simples » polyfonctionnelles, ayant plusieurs fonctions esters, au nombre de quatre maximum, à la suite d'une estérification sur un polyol, ayant plusieurs fonctions alcool, et non sur des polymères, au sens des macromolécules, à l'exception de deux catégories de produits, que sont les esters
30 complexes résultant de l'estérification avec un diacide et les esters de polyglycérol, le polyglycérol étant un polymère.

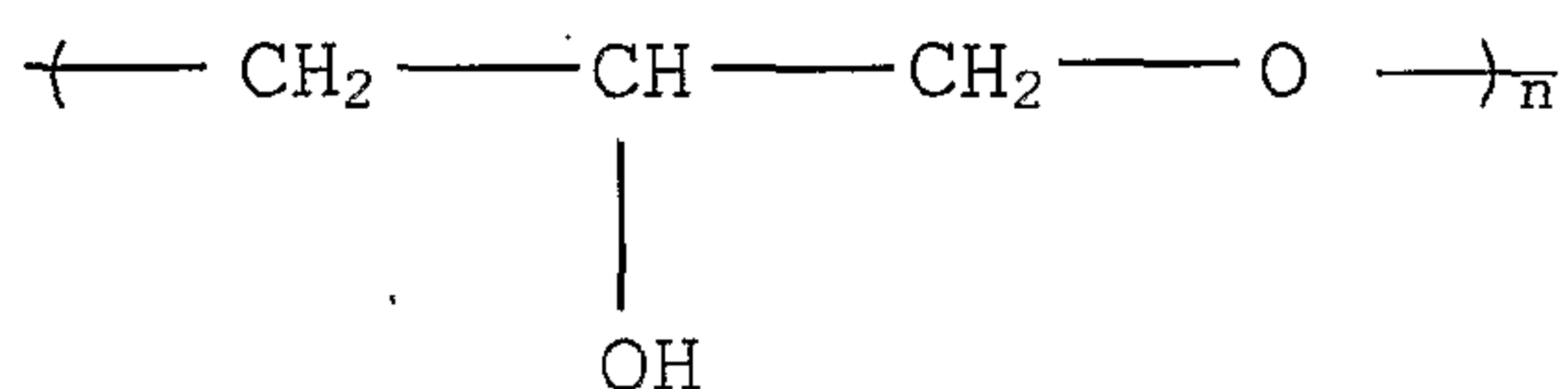
Dans tous les « polyols » utilisés pour l'estérification de ces acides gras, ne sont mentionnés que, des molécules ayant

plusieurs fonctions alcool comme les polyglycérols, c'est à dire un polymère ayant plusieurs fonction alcool.

Or, il est connu que des documents de l'état de la technique décrivent des procédés d'obtention du polyglycérol par
5 polymérisation catalytique de glycérol, suivie d'une estérification.

Un premier document (US 3,637,774) décrit un procédé de préparation catalytique de polyglycérols qui consiste à
10 polymériser du glycérol par condensation avec élimination de l'eau formée, à une température supérieure à 100°C en présence d'un catalyseur alcalin, le polyglycérol obtenu répondant à la formule :

15



20

Or, la masse de polyglycérol formée par la polymérisation apparaît être un mélange d'oligomères de glycérol homogène, parce qu'il est constitué d'un seul type de polymère et qu'il peut être estérifié au moyen d'un acide organique.

25

* Un autre document (US 5,721,305) décrit également un procédé de polymérisation catalytique du glycérol ou de certains de ses dérivés comme le glycidol ou le carbonate de glycérol en mélange avec du glycérol à pression atmosphérique et à une température
30 comprise entre 150°C et 350°C. La masse résultante de la polymérisation est un mélange d'oligomères de glycérol dont certains de ces oligomères peuvent être des oligomères de glycérol monocarbonatés. Ce mélange qui apparaît dès lors, formé

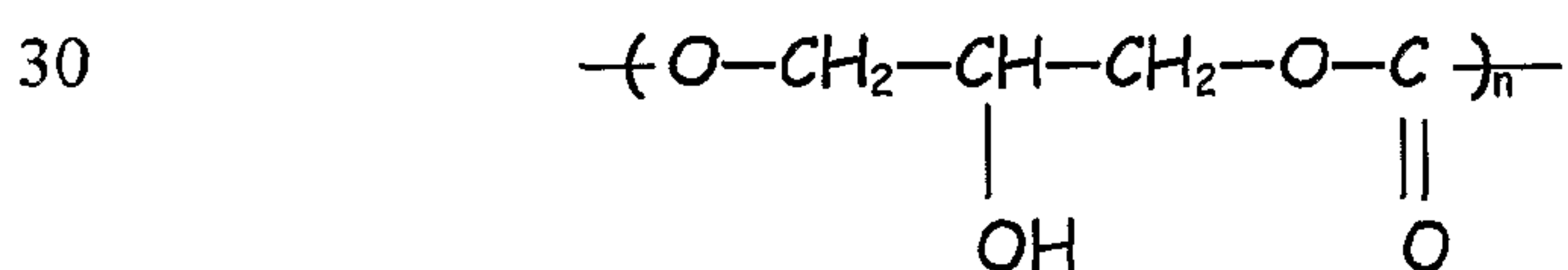
d'un seul type de polymère, est un mélange homogène qui peut être facilement estérifié dans cet état de mélange.

* Un autre document RAY C.R.III, GRINSTAFF M.W. : »Polycarbonate and Poly(carbonate-ester)s synthesized from biocompatible building block of glycerol and lactic acid" MACROMOLECULES, vol. 36, 2003, pages 3557-3562, XP002340308, est une publication scientifique qui concerne la synthèse et la caractérisation d'un polycarbonate très particulier et d'un poly(carbonate-ester) par réaction avec l'acide lactique.

Selon ce document, il apparaît que le monomère mis en œuvre pour la fabrication d'un polycarbonate est particulier et complexe. En effet, ce monomère est le « 5-benzyloxy-1-3-dioxan-2-one » qui est un carbonate cyclique à six chaînons, spécialement préparé par un procédé en deux étapes et qui ne peut être confondu avec le monomère carbonate de glycérol cyclique ayant par définition cinq chaînons.

En outre, ce monomère est muni d'un groupe protecteur « benzyl » présent tout au long de la réaction de polymérisation. Ainsi des monomères aussi particuliers et complexes et le procédé associé pour assurer la polymérisation ne laissent aucune possibilité de développement économique à l'échelle industrielle, d'un procédé qui apparaît être de laboratoire.

Enfin, l'un des motifs de base répétés est celui du polycarbonate qui répond à la formule générale :



Ce motif apparaît être le poly (2-hydroxy 3-oxo propyl ester) et non le polycarbonate de glycérol, l'autre motif associé étant

celui de l'acide lactique et la polymérisation se faisant par l'intermédiaire de l'acide lactique et non par le carbonate.

5 Mais dans tous les polyols utilisés pour l'estérification des acides gras, ne sont pas mentionnés des polymères et/ou copolymères à base de carbonate de glycérol cyclique à cinq chaînons et de glycérol.

Or :

10 • 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
15 des biocarburants.

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

20

• Le glycérol peut être transformé par hétérocyclisation en carbonate de glycérol à plus forte valeur ajoutée (US 2,915,529, EP 0739888, FR 2 778 182) pour des applications dans lesquelles le carbonate de glycérol s'est révélé
25 exceller grâce aux excellentes caractéristiques intrinsèques qu'il offre, le carbonate de glycérol étant un composé :

* bi-fonctionnel ce qui lui permet de jouer un rôle de solvant à
30 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.

5

- Le glycérol peut aussi être transformé en polymère et/ou copolymères de carbonate de glycérol qui sont des composés polyhydroxylés ayant des qualités intrinsèques importantes telles que une multifonctionnalité, une absence de toxicité et d'écotoxicité, une biodégradabilité, des qualités tribologiques, une stabilité thermique et une bonne résistance à l'oxydation et à l'hydrolyse, un haut pouvoir mouillant, des propriétés rhéologiques, électriques, des qualités hydrophiles qui les rendent hydrosolubles et d'autres encore.

10

15

De tels polymères et/ou copolymères ont été décrits dans l'art antérieur en tant que composés polyhydroxylés et procédé de polymérisation catalytique pour les obtenir sous forme d'un mélange de polymères et/ou copolymère en composition organique, mais leur transformation en esters et leur exploitation en tant que tel n'apparaissent pas dans l'état de la technique antérieur à ces travaux.

20

25

Dès lors, l'invention se propose :

- de créer un procédé d'acylation au moins partielle d'au moins un composé polyhydroxylé appartenant au groupe constitué par les polycarbonates de glycérol, des polyglycérols spécifiques, les copolymères $[(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{ éthylène carbonate}]$, les copolymères $[(\alpha\text{-hydroxyalkyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-alkyl}) \text{ éthylène carbonate}]$, les copolymères $[(\alpha\text{-$

30

alkyl) oxyéthylène/(α -hydroxyalkyl) oxyéthylène], et d'obtenir ledit composé polyhydroxylé souhaité au moins partiellement acylé.

- 5 - de créer un procédé d'acylation au moins partielle d'au moins un composé polyhydroxylé appartenant au groupe spécifique précité, se trouvant en mélange dans une composition organique formée de polycarbonates de glycérol, de polyglycérols spécifiques, de copolymères [(α -hydroxyméthyl) oxyéthylène/(α -
10 hydroxyméthyl) éthylène carbonate], de copolymères [(α -hydroxalkyl) oxyéthylène/(α -alkyl) éthylène carbonate], de copolymères [(α -alkyl) oxyéthylène/(α -hydroxyalkyl) oxyéthylène], éventuellement en présence de carbonate de glycérol et/ou d'autres carbonates organiques, du glycérol et/ou
15 d'autres composés coproduits et/ou résiduels.

i) après leur séparation sélective quand ces divers composés sont initialement en mélange ou

- ii) en mélange, suivie d'une extraction séparative de chacun
20 des composés au moins partiellement acylés.

- de créer un procédé d'extraction de chaque constituant de la composition organique,

- 25 i) avant l'acylation collective, suivi de l'acylation au moins partielle du constituant extrait de la composition organique,

ii) après acylation collective au moins partielle des constituants du mélange.

30

- de transformer les composés polyhydroxylés appartenant au groupe sélectionné précité en polyesters simples, mixtes, complexes, partiels, totaux, intermoléculaires ou

intramoléculaires, par acylation simple, complexe, partielle et totale,

- 5 - de disposer des polyesters que sont les polymères et copolymères polyhydroxylés appartenant au groupe sélectionné précité, transformés par acylation en tant que produits,
- de disposer d'intermédiaires de synthèse que seraient les polyesters de polyglycérols spécifiques, de polycarbonates de glycérol et de copolymères au moins partiellement acylés.
- 10 - de montrer les principales applications desdits polyesters que sont les polymères et/ou copolymères acylés au moins partiellement, appartenant au groupe sélectionné précité.

15

Sommaire de l'invention

Dans l'invention, et tout au long de sa description, l'acylation se définit comme la substitution d'un radical acyle Y-R-CO- à un hydrogène, non lié directement à un carbone, le composé acyle étant représenté par la formule Y-R-CO-X, dans laquelle X peut être -OH (acide)-O-CO-R' (anhydride), Cl (chlorure) ou -O-R' (esters) et Y est H quand le composé acylé est monofonctionnel et Y est -COOH (acide), -CO-O-R'' (esters) quand le composé acylé est polyfonctionnel, R, R' et R'' étant des chaînes hydrocarbonées en C₁ à C₄₃, saturées ou insaturées, éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles et/ou époxy, R, R' et R'' pouvant être identiques ou différents.

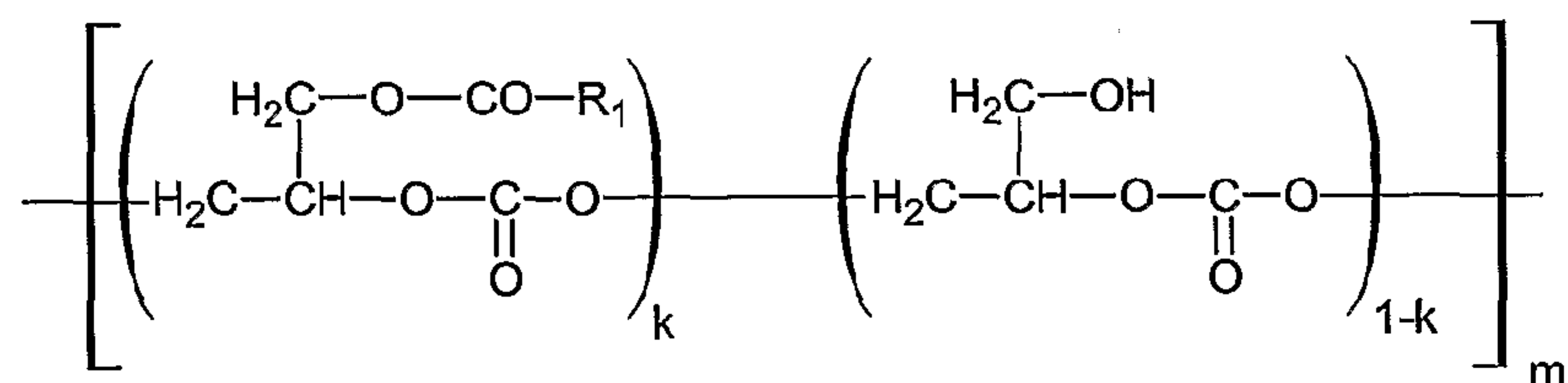
30 Dans l'invention et tout au long de la description, l'acylation au moins partielle de l'un au moins des composés polyhydroxylés appartenant au groupe constitué par les composés polyhydroxylés que sont les polycarbonates de glycérol, les polyglycérols spécifiques, les copolymères [(α -hydroxyméthyl) oxyéthylène/(α -

hydroxyméthyl) éthylène carbonate], les copolymères [(α-hydroxyalkyl) oxyéthylène/(α-alkyl) éthylène carbonate], les copolymères [(α-alkyl) oxyéthylène/(α-hydroxyalkyl) oxyéthylène], signifie que cette acylation selon l'invention
 5 desdits composés polyhydroxylés est partielle ou totale.

L'invention concerne les polyesters de l'un au moins des composés polyhydroxylés au moins partiellement acylés appartenant au groupe sélectionné constitué par
 10 les polycarbonates de glycérol, des polyglycérols spécifiques, les copolymères [(α-hydroxyméthyl) oxyéthylène/(α-hydroxyméthyl) éthylène carbonate], les copolymères [(α-hydroxyalkyl) oxyéthylène/(α-alkyl) éthylène carbonate], les copolymères [(α-alkyl) oxyéthylène/(α-hydroxyalkyl) oxyéthylène], les composés
 15 polyhydroxylés de ce groupe étant pris seul ou en mélange caractérisé en ce que lesdits polyesters, seuls ou en mélange, des composés au moins partiellement acylés répondent aux formules générales suivantes dans lesquelles k est le taux d'acylation compris entre 0,01 et 1, bornes incluses :

20

a) pour les polyesters des polycarbonates de glycérol au moins partiellement acylés :

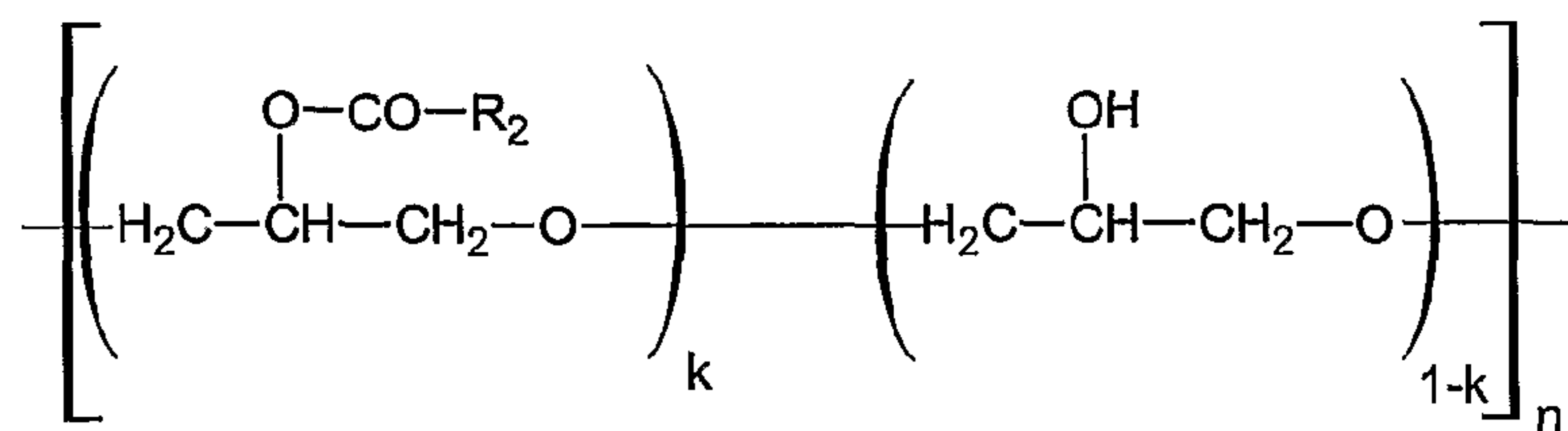


25

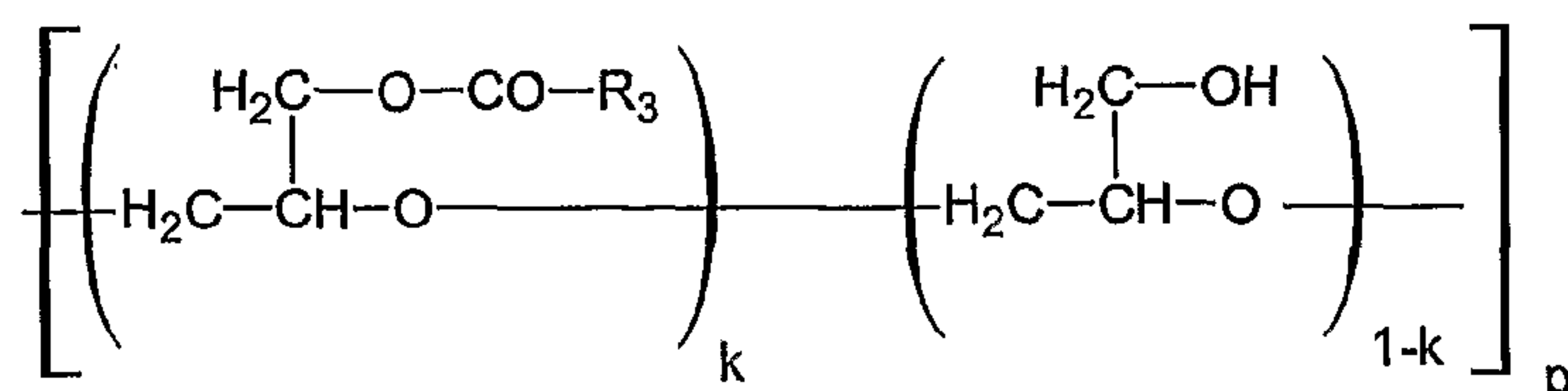
dans laquelle « m » est au moins égal à 2, qui peut prendre une valeur comprise entre 2 et 100, bornes incluses.

b) pour les polyesters des polyglycérols spécifiques au moins
 30 partiellement acylés :

b1)



et/ou b2)

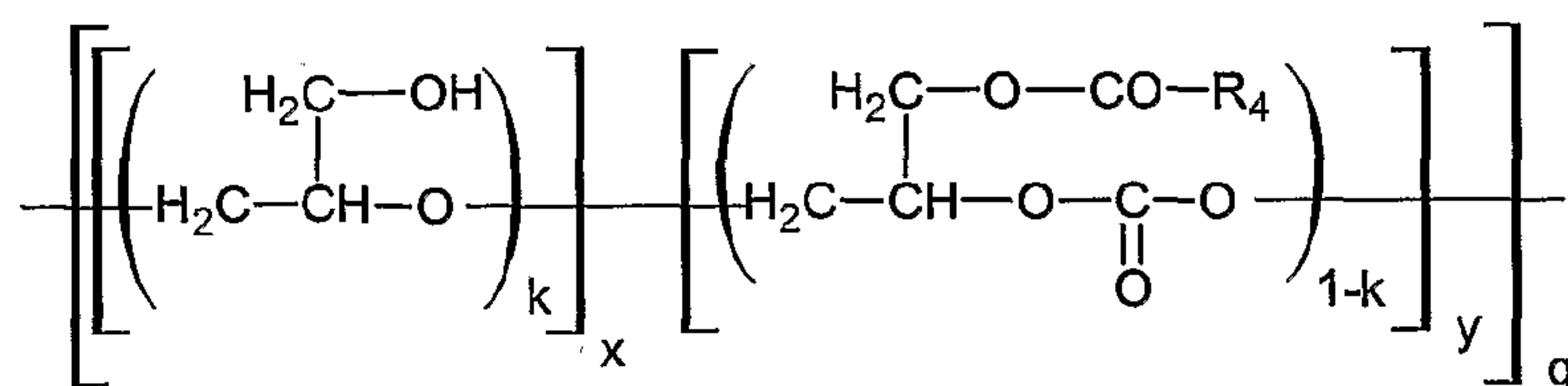


5

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

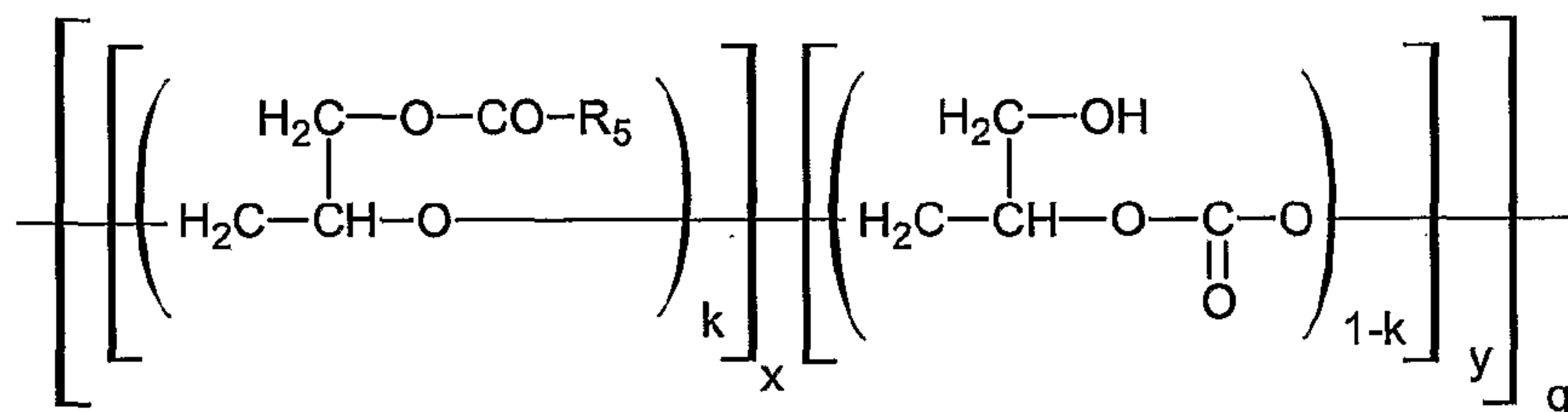
- 10 c) pour les polyesters des copolymères[(α-hydroxyméthyl) oxyéthylène (α-hydroxyméthyl) éthylène carbonate)] au moins partiellement acylés:

c1)



15

et/ou c2)



20

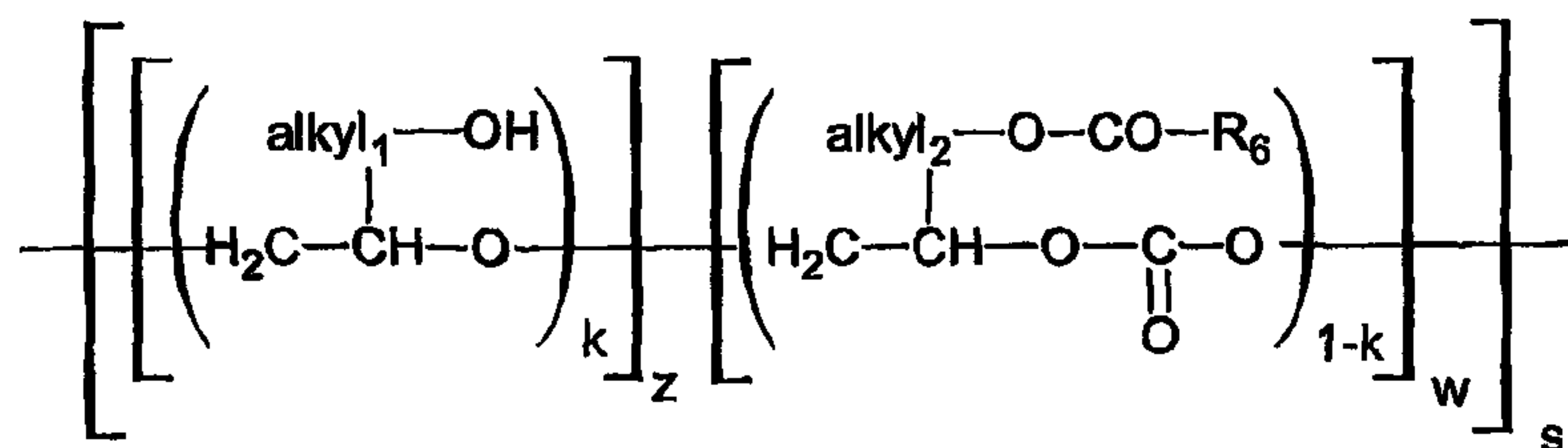
dans lesquelles « x » est au moins égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100, bornes incluses, « y » est au moins

égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100, bornes incluses, et « q » est au moins égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100, bornes incluses.

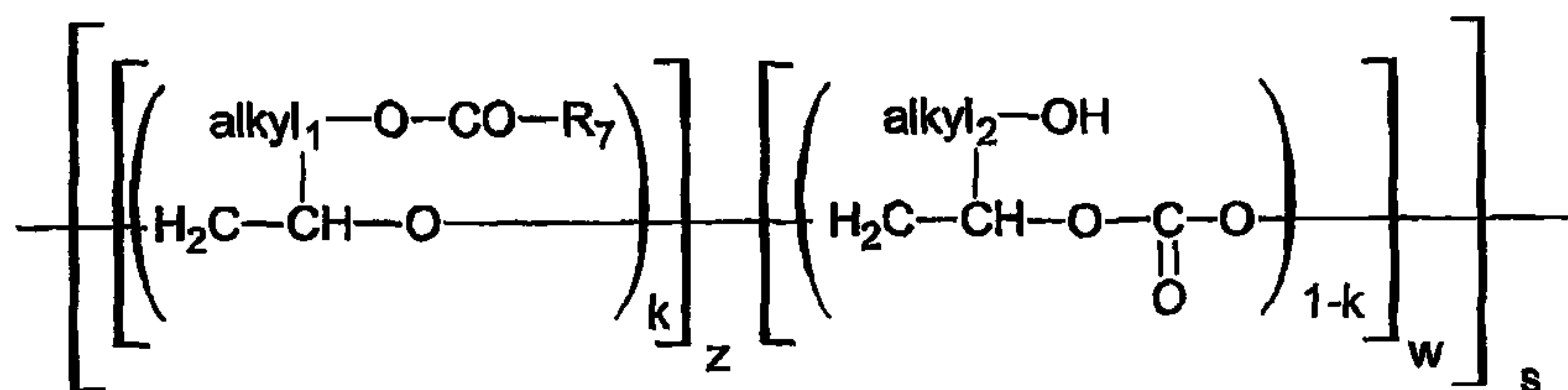
- 5 d) pour les polyesters des copolymères [(α -hydroxyalkyl) oxyéthylène/(α -alkyl) éthylène carbonate] dans lesquels l'un au moins des α -alkyl 1 ou α -alkyl 2 est une chaîne hydrocarbonée hydroxylée en C₁ à C₄ au moins partiellement acylés, alors que l'autre α -alkyl est H ou une chaîne hydrocarbonée en C₁ à C₄ :

10

d1)



et/ou d2)



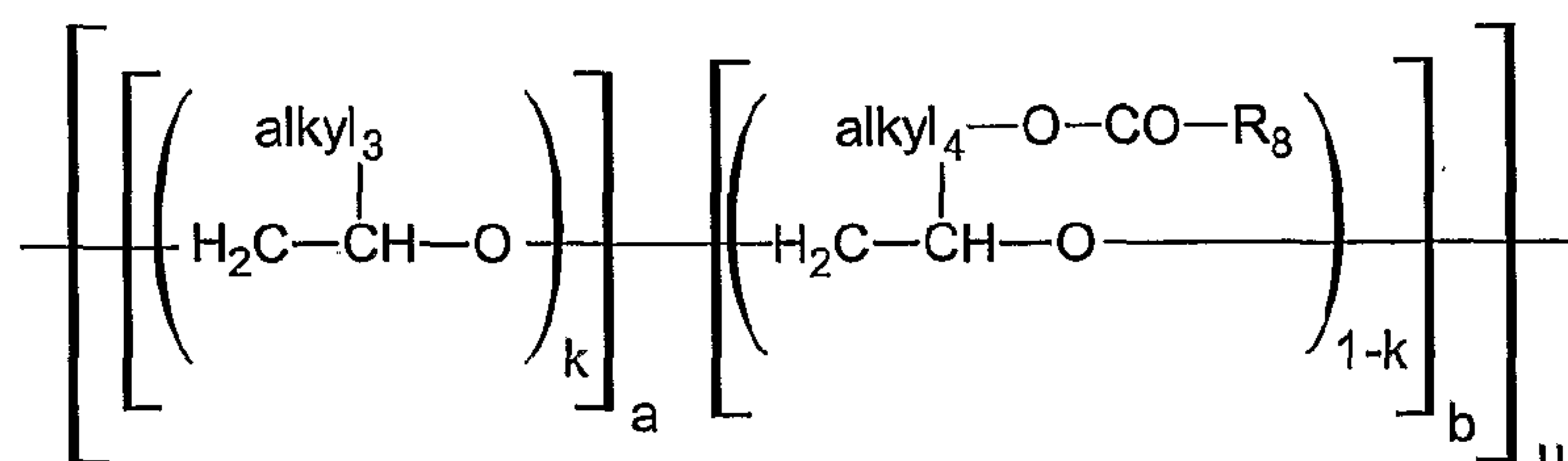
15

- 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,

- e) pour les polyesters des copolymères [(α -alkyl)₃ oxyéthylène/(α -hydroxyalkyl)₄ oxyéthylène] au moins partiellement acylés représentés par la formule générale :

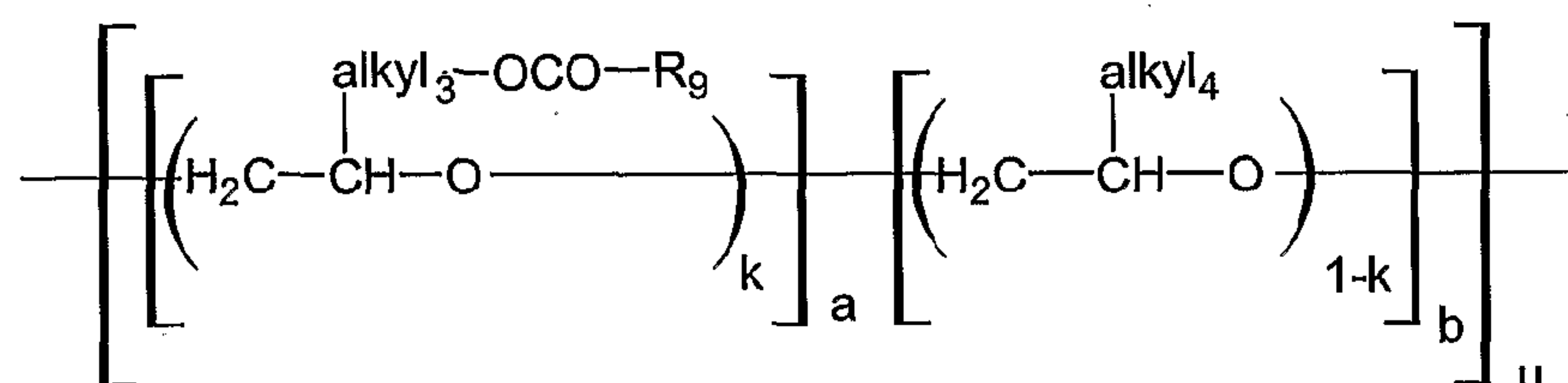
25

e1)



et/ou

5 e2)



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 l'α-alkyl 3 et α-alkyl 4 sont H ou une chaîne hydrocarbonée en C₁ à C₄,

15 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ et R₉ étant des chaînes hydrocarbonées en C₁ à C₄₃, saturés ou insaturés, éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles et/ou époxy et pouvant être identiques ou différents.

20 L'invention concerne également un procédé catalytique ou non d'acylation au moins partielle de l'un au moins des composés polyhydroxylés appartenant au groupe constitué par les polycarbonates de glycérol, des polyglycérols spécifiques, les copolymères [(α-hydroxyméthyl) oxyéthylène/(α-hydroxyméthyl) éthylène carbonate], les copolymères [(α-hydroxyalkyl) oxyéthylène/(α-alkyl) éthylène carbonate], les copolymères [(α-alkyl) oxyéthylène/(α-hydroxyalkyl) oxyéthylène],

25

"i " seul et après une séparation sélective quand lesdits composés sont initialement en mélange,

"ii " en mélange homogène avec du carbonate de glycérol et/ou
5 d'autres carbonates organiques, du glycérol et/ou d'autres composés coproduits et/ou résiduels.

Le procédé catalytique, selon l'invention, d'acylation au moins partielle de l'un au moins des composés polyhydroxylés
10 appartenant au groupe constitué par les polycarbonates de glycérol, des polyglycérols spécifiques, les copolymères [(α -hydroxyméthyl) oxyéthylène/(α -hydroxyméthyl) éthylène carbonate], les copolymères [(α -hydroxyalkyl) oxyéthylène/(α -alkyl) éthylène carbonate], les copolymères [(α -alkyl) oxyéthylène/(α -hydroxyalkyl) oxyéthylène] se caractérise en ce
15 que la réaction catalytique d'acylation au moins partielle s'effectue dans un milieu réactionnel hétérogène biphasique, de type liquide/liquide formé d'au moins un des composés polyhydroxylés à acyler et d'un composé d'acylation de formule
20 $Y-R-CO-X$, dans lequel X peut être $-OH$ (acide), $-O-CO-R'$ (anhydride), Cl (chlorure) ou $-O-R'$ (esters) et Y est H quand le composé acylé est monofonctionnel et Y est $-COOH$ (acide)- $CO-O-R''$ (esters) quand le composé acylé est polyfonctionnel, R, R' et R'' sont des chaînes hydrocarbonées en en C_1 à C_{43} , saturées ou
25 insaturées, éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles et/ou époxy, R, R' et R'' étant identiques ou différents, milieu réactionnel :

(i) dans lequel le catalyseur est dispersé quand il ne se forme
30 pas in situ dès l'amorce de la réaction d'acylation

(ii) qui est porté à une température d'au plus $220^{\circ}C$

(iii) qui est soumis à une pression comprise entre 10^5 Pascal et $1,5 \cdot 10^2$ Pascal, au cours de la réaction

(iv) qui est soumis à une agitation mécanique tout au long de la réaction.

L'invention concerne également un procédé d'extraction sélective de chaque composé polyhydroxylé appartenant au groupe constitué
5 par les polycarbonates de glycérol, des polyglycérols spécifiques, les copolymères $[(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{ éthylène carbonate}]$, les copolymères $[(\alpha\text{-hydroxyalkyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-alkyl}) \text{ éthylène carbonate}]$, les copolymères $[(\alpha\text{-alkyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-hydroxyalkyl})$
10 $\text{oxyéthylène}]$, quand ces composés polyhydroxylés sont en mélange, avant ou après l'acylation au moins partielle.

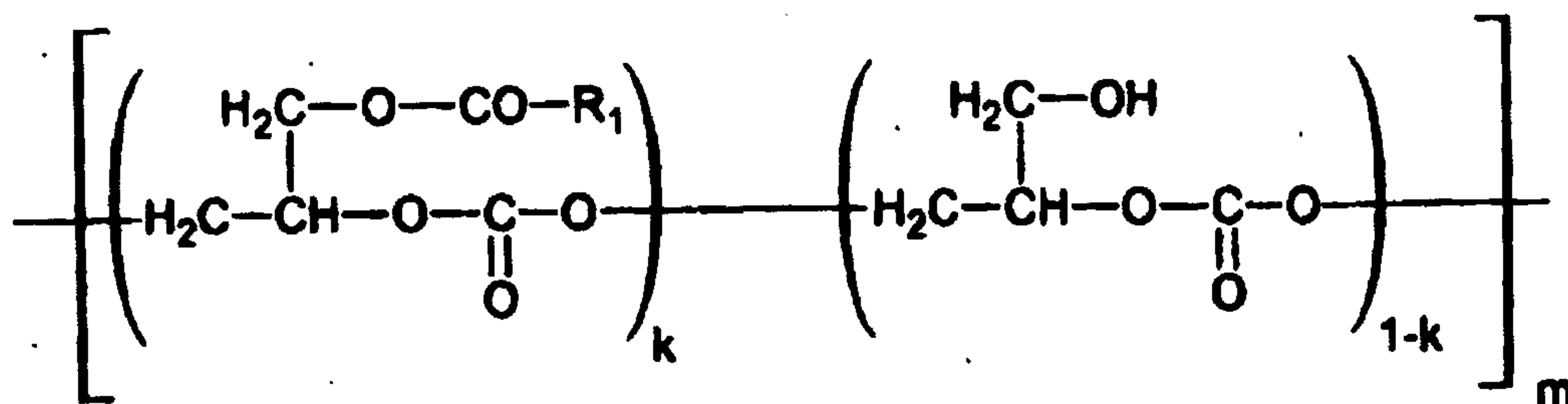
L'invention concerne enfin les nombreuses applications auxquelles au moins un des composés polyhydroxylés précités au moins partiellement acylés peut être dédié.

15 Plus précisément, la présente invention concerne :

1. Compositions de polyesters au moins partiellement acylés de composés polyhydroxylés en mélange constitué de polycarbonates de glycérol, de polyglycérols spécifiques, de copolymères $[(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{ éthylène}$
20 $\text{carbonate}]$, de copolymères $[(\alpha\text{-hydroxyalkyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-alkyl}) \text{ éthylène carbonate}]$ et de copolymères $[(\alpha\text{-alkyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-hydroxyalkyl}) \text{ oxyéthylène}]$, caractérisées en ce que lesdits polyesters au moins partiellement acylés de composés polyhydroxylés répondent aux formules générales suivantes, dans
25 lesquelles « k » est le taux d'acylation compris entre 0,01 et 1, bornes incluses :

a) pour les polyesters des polycarbonates de glycérol au moins partiellement acylés :

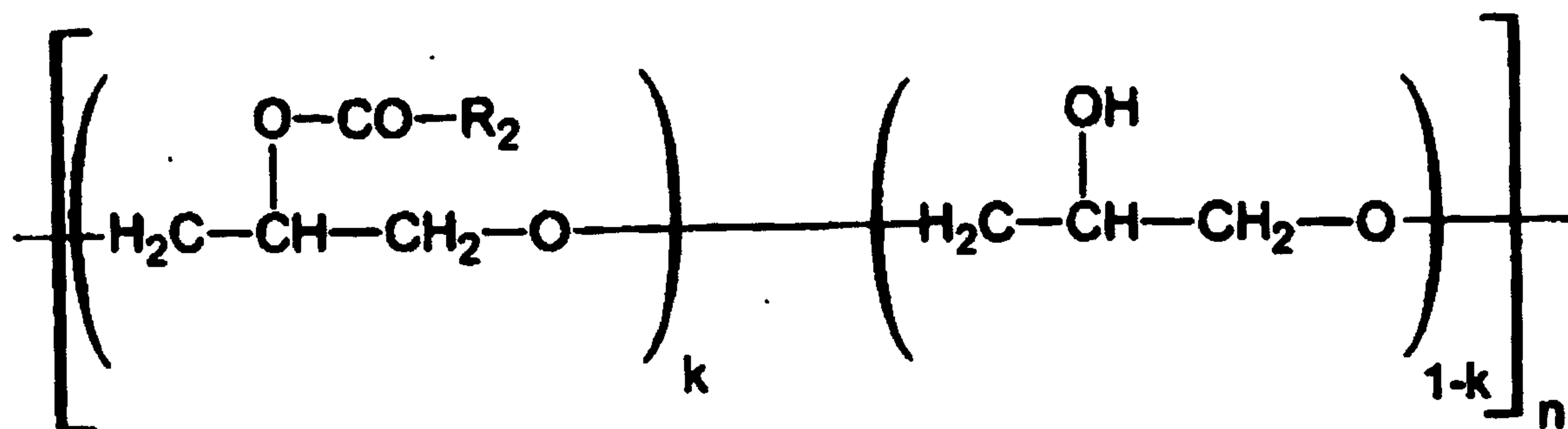
17a



dans laquelle « m » est au moins égal à 2 ;

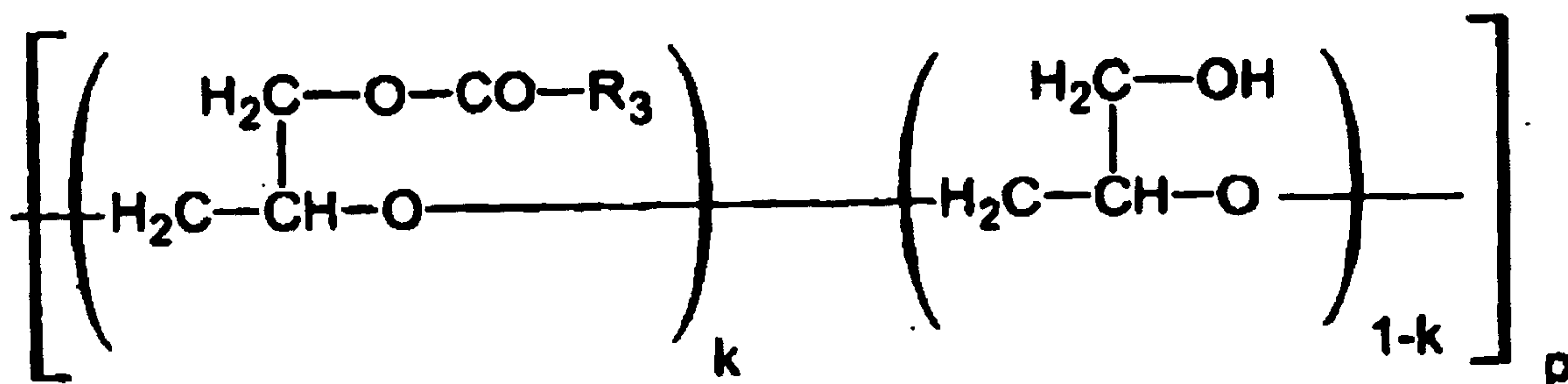
- 5 b) pour les polyesters des polyglycérols spécifiques au moins partiellement acylés :

b1)



10

ou b2)



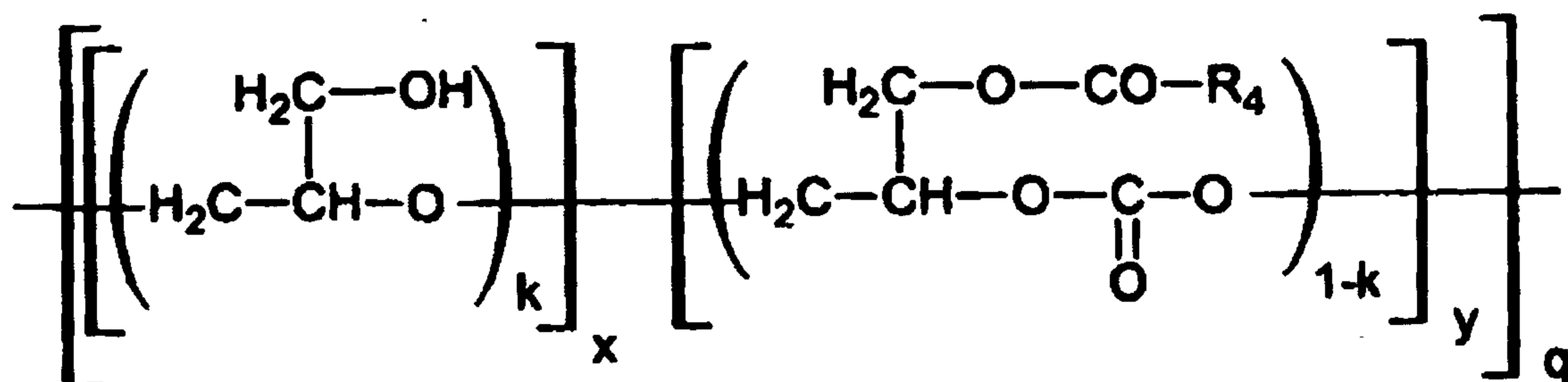
ou b1) et b2),

- 15 dans laquelle « n » et « p » prennent une valeur comprise entre 2 et 150, bornes incluses ;

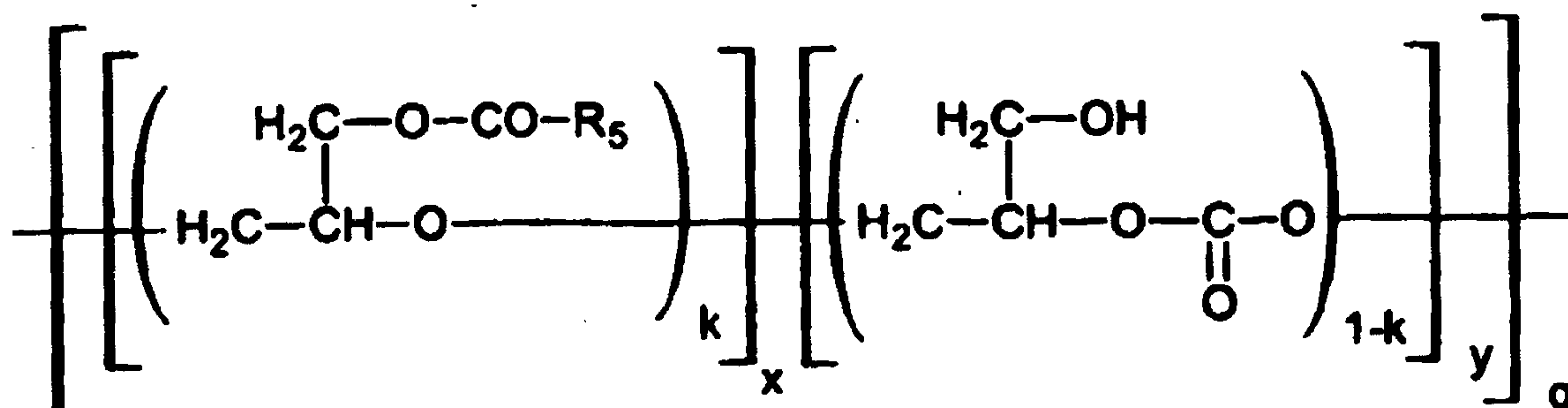
17b

c) pour les polyesters des copolymères [(α -hydroxyméthyl) oxyéthylène (α -hydroxyméthyl) éthylène carbonate)] au moins partiellement acylés :

5 c1)



ou c2)



10

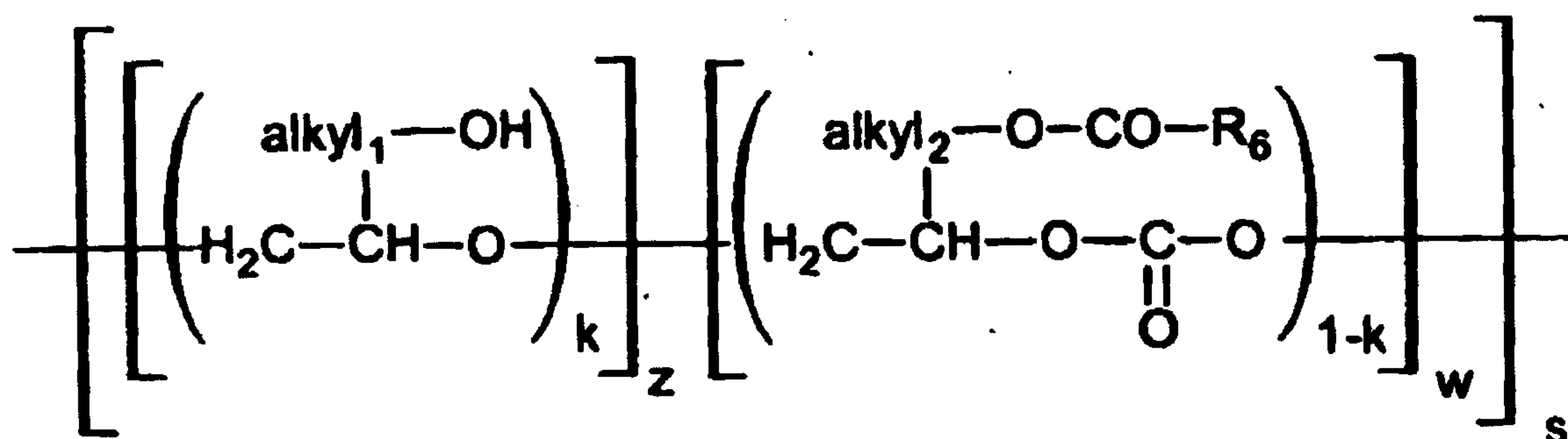
ou c1) et c2),

dans lesquelles « x » prend une valeur comprise entre 2 et 100, bornes incluses, « y » prend une valeur comprise entre 2 et 100, bornes incluses, et « q » prend une valeur comprise entre 2 et 15 100, bornes incluses ;

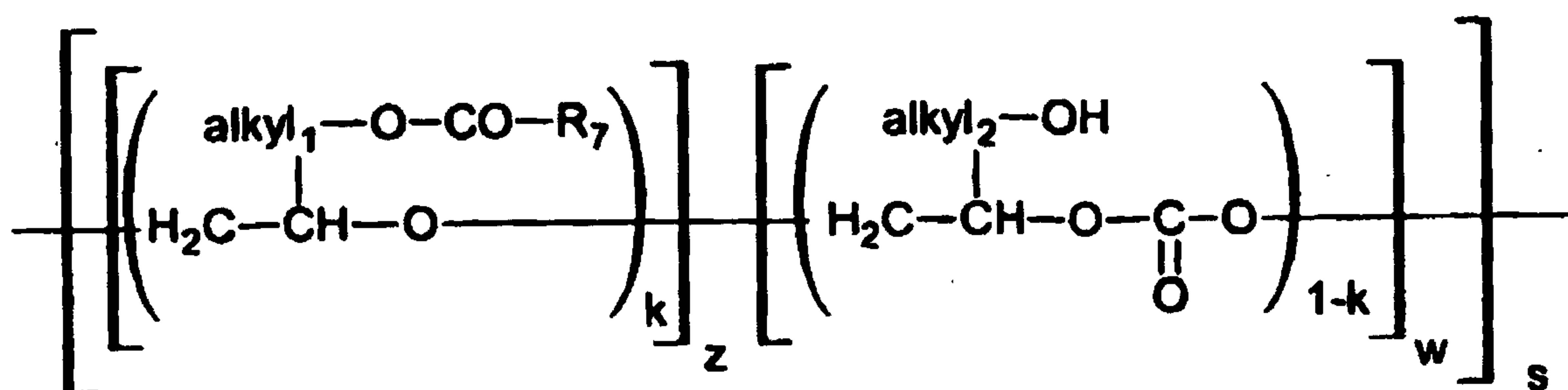
d) pour les polyesters des copolymères [(α -hydroxyalkyl) oxyéthylène/(α -alkyl) éthylène carbonate] dans lesquels l'un au moins des α -alkyl₁ et α -alkyl₂ est une chaîne hydrocarbonée hydroxylée en C₁ à C₄ au moins partiellement acylés, alors que 20 l'autre α -alkyl est une chaîne hydrocarbonée en C₁ à C₄ :

17c

d1)



ou d2)



5

ou d1) et d2),

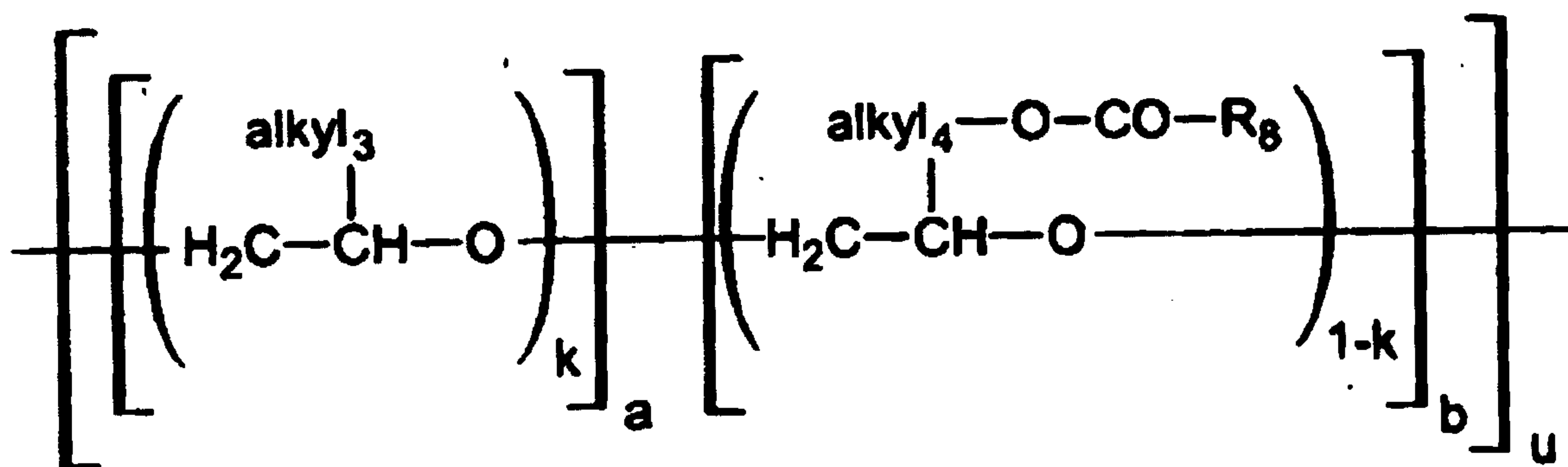
dans laquelle « z » prend une valeur comprise entre 2 et 100, «

w » prend une valeur comprise entre 2 et 100 et « s » prend une

10 valeur comprise entre 2 et 100 ; et

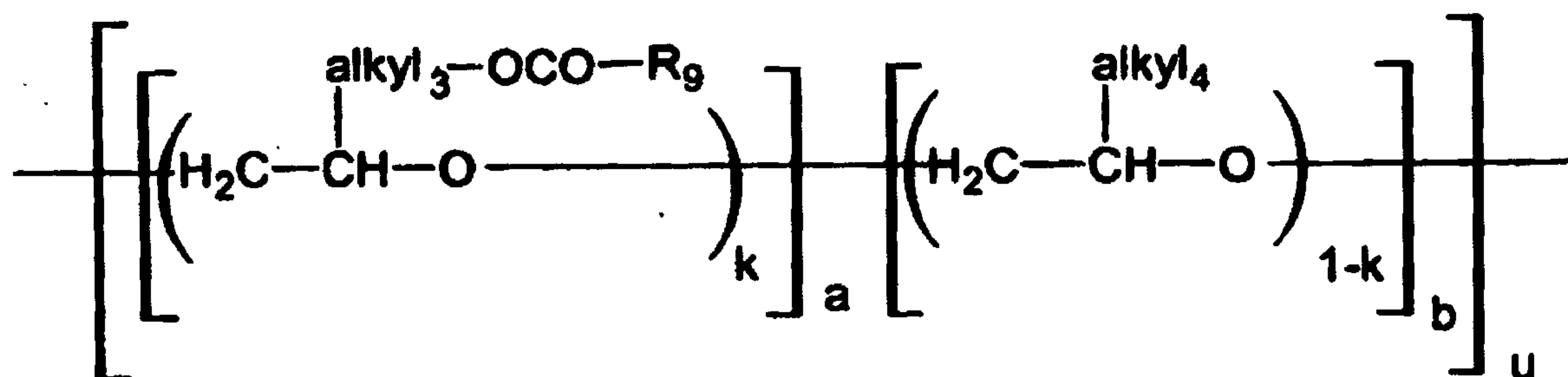
e) pour les polyesters des copolymères [(\alpha-alkyl) oxyéthylène/(\alpha-hydroxyalkyl) oxyéthylène] au moins partiellement acylés représentés par la formule générale :

15 e1)



17d

et e2)



5 dans laquelle « a » prend une valeur comprise entre 2 et 100, « b » prend une valeur comprise entre 2 et 100 et « u » prend une valeur comprise entre 2 et 100, tandis que l'alkyl₃ et l'alkyl₄ sont H ou une chaîne hydrocarbonée en C₁ à C₄, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ et R₉ étant des chaînes hydrocarbonées en C₁ à C₄₃,
 10 saturées ou insaturées, éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles ou époxy ou ces deux fonctions, et pouvant être identiques ou différentes.

2. Compositions selon le point 1, caractérisées en ce que
 15 « m » est compris entre 2 et 100, bornes incluses.

3. Compositions selon le point 1 ou 2, caractérisées en ce que les polyesters procèdent d'une réaction d'acylation simple, partielle ou totale, entre l'un au moins des composés
 20 polyhydroxylés du mélange et un composé d'acylation qui est un monoacide carboxylique R-COOH ou un chlorure d'acide carboxylique R-COCl, dans lesquels R est une chaîne hydrocarbonée en C₁ à C₄₃, saturée ou insaturée, éventuellement fonctionnalisée par des fonctions hydroxyles ou époxy ou ces
 25 deux fonctions.

4. Compositions selon le point 1 ou 2, caractérisées en ce que les polyesters procèdent d'une réaction d'acylation simple-mixte, partielle ou totale, entre l'un au moins des composés
 30 polyhydroxylés du mélange et au moins deux composés d'acylation

17e

qui sont des acides monocarboxyliques $R\text{-COOH}$ différents les uns des autres ou des chlorures d'acides carboxyliques $R\text{-COCl}$, dans lesquels R est une chaîne hydrocarbonée en C_1 à C_{43} , saturée ou insaturée, éventuellement fonctionnalisée par des fonctions
5 hydroxyles ou époxy ou ces deux fonctions.

5. Compositions selon le point 1 ou 2, caractérisées en ce que les polyesters procèdent d'une réaction d'acylation complexe-simple, partielle ou totale, entre l'un au moins des composés
10 polyhydroxylés du mélange, avec un seul composé d'acylation qui est un diacide carboxylique aliphatique $HO\text{-CO-R-CO-OH}$ ou aromatique ou un anhydride d'acide carboxylique $R\text{-CO-O-CO-R'}$, dans lesquels R et R' sont des chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{43} , saturées ou insaturées, éventuellement fonctionnalisées par
15 des fonctions hydroxyles ou époxy ou ces deux fonctions.

6. Compositions selon le point 5, caractérisées en ce que les polyesters procèdent de la réaction d'acylation complexe-simple, partielle ou totale du type intermoléculaire, par pontage par le
20 biaux des fonctions acides et des fonctions hydroxyles entre au moins deux molécules de l'un au moins des composés polyhydroxylés du mélange et une molécule de l'un au moins des composés d'acylation.

25 7. Compositions selon le point 5, caractérisées en ce que les polyesters procèdent de la réaction d'acylation complexe-simple, partielle ou totale du type intramoléculaire, par pontage entre deux sites hydroxylés de la même molécule polyhydroxylée du mélange au moyen des deux fonctions acides du composé
30 d'acylation.

8. Compositions selon le point 1 ou 2, caractérisées en ce que les polyesters procèdent d'une réaction d'acylation complexe-mixte, partielle ou totale, entre au moins un composé
35 polyhydroxylé du mélange et au moins deux composés d'acylation

17f

différents qui sont des acides dicarboxyliques HO-CO-R-COOH différents ou des anhydrides d'acides carboxyliques R-CO-O-CO-R' différents, dans lesquels R et R' sont des chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{43} , saturées ou insaturées, éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles ou époxy ou ces deux fonctions.

9. Compositions selon le point 8, caractérisées en ce que les polyesters procèdent de la réaction d'acylation complexe-mixte, partielle ou totale du type intermoléculaire, par pontage au moyen de fonctions hydroxyles entre au moins deux molécules polyhydroxylées du mélange, et au moins deux composés d'acylation différents appartenant au groupe des acides dicarboxyliques différents ou des anhydrides d'acides carboxyliques différents par le biais des fonctions acides ou des fonctions hydroxyles.

10. Compositions selon le point 8, caractérisées en ce que les polyesters procèdent de la réaction d'acylation complexe-mixte, partielle ou totale du type intramoléculaire, par une réaction de site à site entre les deux sites acides de l'un des composés d'acylation dicarboxylique et deux sites hydroxylés d'une même chaîne de l'une des molécules polyhydroxylées et entre les deux sites acides d'un autre des composés d'acylation dicarboxylique et deux sites hydroxylés d'une même chaîne ou d'une autre chaîne de l'un ou de plusieurs des molécules polyhydroxylées.

11. Compositions selon le point 1 ou 2, caractérisées en ce que les polyesters procèdent d'une réaction d'acylation simple par transestérification, partielle ou totale, entre l'un au moins des composés polyhydroxylés du mélange et un composé d'acylation qui est un monoester de formule R-CO-O-R' , dans lequel R et R' sont des chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{43} , saturées ou insaturées, éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles ou époxy ou ces deux fonctions.

17g

12. Compositions selon le point 11, caractérisées en ce que les monoesters sont des esters méthyliques d'huile de coco, de palme, de colza, de tournesol ou de ricin.

5

13. Compositions selon le point 1 ou 2, caractérisées en ce que les polyesters procèdent d'une réaction d'acylation simple-mixte, partielle ou totale, de type par transestérification, entre l'un au moins des composés polyhydroxylés du mélange et au moins deux composés d'acylation qui sont des monoesters $R-CO-O-R'$ et $R''-CO-OR'''$, dans lesquels R , R' , R'' et R''' sont des chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{43} , saturées ou insaturées, éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles ou époxy ou ces deux fonctions, R , R' , R'' et R''' pouvant être
10 différents ou identiques sous la réserve que R ou R' est différent de R'' et R''' .
15

14. Compositions selon le point 1 ou 2, caractérisées en ce que les polyesters procèdent d'une réaction d'acylation complexe-simple, partielle ou totale, de type par transestérification, entre l'un au moins des composés polyhydroxylés du mélange et un seul composé d'acylation qui est un diester de formule $R'-CO-O-R-CO-O-R''$ ou un monoester d'un diacide carboxylique de formule $R'-O-CO-R-CO-OH$, dans lesquels R , R' et R'' sont des chaînes
20 hydrocarbonées en C_1 à C_{43} , saturées ou insaturées, éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles ou époxy ou ces deux fonctions, R , R' et R'' pouvant être identiques ou différents.
25

15. Procédé catalytique d'acylation au moins partielle de compositions constituées d'un mélange de composés polyhydroxylés qui sont des polycarbonates de glycérol, des polyglycérols spécifiques, des copolymères $[(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{ éthylène carbonate}]$, des copolymères $[(\alpha\text{-hydroxyalkyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-alkyl}) \text{ éthylène carbonate}]$, et des
30
35

17h

copolymères $[(\alpha\text{-alkyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-hydroxyalkyl}) \text{ oxyéthylène}]$, tels que définis selon le point 1 ou 2, caractérisé en ce que la réaction catalytique d'acylation au moins partielle s'effectue dans un milieu réactionnel hétérogène biphasique, de type liquide/liquide formé des composés polyhydroxylés à acyler et d'un composé d'acylation de formule $Y\text{-R-CO-X}$, dans lequel X est -OH (acide), Cl (chlorure) ou -O-R' (ester) et Y est H quand le composé acylé est monofonctionnel et est -COOH (acide) ou -CO-O-R'' (ester) quand le composé acylé est au moins bi-fonctionnel, R, R' et R'' étant des chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{43} , saturées ou insaturées, éventuellement fonctionnalisée par des fonctions hydroxyles ou époxy ou ces deux fonctions, le milieu réactionnel hétérogène biphasique étant caractérisé en ce que :

15 (i) le catalyseur y est dispersé quand il ne se forme pas « in situ » dès l'amorce de la réaction d'acylation ;
 (ii) il est porté à une température d'au plus 220°C ;
 (iii) il est soumis à une pression comprise entre 10^5 Pascal et $1,5 \cdot 10^2$ Pascal, au cours de la réaction ; et
 20 (iv) il est soumis à une agitation mécanique tout au long de la réaction.

16. Procédé selon le point 15, caractérisé en ce que la quantité de composés d'acylation mise en oeuvre est comprise
 25 entre 0,4 et 6 fois la quantité stoechiométrique pour une mole de composés polyhydroxylés.

17. Procédé selon le point 15 ou 16, caractérisé en ce que les composés polyhydroxylés en mélange à acyler au moins
 30 partiellement sont soumis à l'acylation au moins partielle suivie de l'extraction d'au moins un composé polyhydroxylé au moins partiellement acylé.

18. Procédé selon l'un quelconque des points 15 à 17,
 35 caractérisé en ce que la réaction catalytique d'acylation est

simple, partielle ou totale et s'effectue au moyen du composé d'acylation Y-R-CO-X qui est un monoacide carboxylique R-COOH ou un chlorure d'acide carboxylique R-CO-Cl, dans lequel R est une chaîne hydrocarbonée en C₁ à C₄₃, saturée ou insaturée, éventuellement fonctionnalisée par des fonctions hydroxyles ou époxy ou ces deux fonctions.

19. Procédé selon l'un quelconque des points 15 à 17, caractérisé en ce que la réaction catalytique d'acylation est mixte, partielle ou totale et le composé d'acylation est au moins bifonctionnel.

20. Procédé selon le point 18, caractérisé en ce que le monoacide carboxylique est un acide gras d'origine végétale ou animale avec une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée en C₁ à C₄₃, saturée, monoinsaturée ou polyinsaturée.

21. Procédé selon le point 20, caractérisé en ce que ledit acide gras d'origine végétale ou animale avec une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée en C₁ à C₄₃, saturée, est l'acide laurique, palmitique, stéarique ou arachidique.

22. Procédé selon le point 20, caractérisé en ce que ledit acide gras d'origine végétale ou animale avec une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée en C₁ à C₄₃, monoinsaturée, est l'acide oléique ou érucique.

23. Procédé selon le point 20, caractérisé en ce que ledit acide gras d'origine végétale ou animale avec une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée en C₁ à C₄₃, polyinsaturée, est l'acide linoléique.

24. Procédé selon le point 18, caractérisé en ce que le chlorure d'acide carboxylique est un chlorure d'acide gras d'origine végétale ou animale avec une chaîne hydrocarbonée

17j

linéaire ou ramifiée en C_1 à C_{43} , saturée, monoinsaturée ou polyinsaturée.

25. Procédé selon le point 24, caractérisé en ce que ledit
5 acide gras d'origine végétale ou animale avec une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée en C_1 à C_{43} saturée, est l'acide laurique, palmitique, stéarique ou arachidique.

26. Procédé selon le point 24, caractérisé en ce que ledit
10 acide gras d'origine végétale ou animale avec une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée en C_1 à C_{43} , monoinsaturée, est l'acide oléique ou érucique.

27. Procédé selon le point 24, caractérisé en ce que ledit
15 acide gras d'origine végétale ou animale avec une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée en C_1 à C_{43} polyinsaturée est l'acide linoléique.

28. Procédé catalytique d'acylation au moins partielle de
20 compositions constituées d'un mélange de composés polyhydroxylés qui sont des polycarbonates de glycérol, des polyglycérols spécifiques, des copolymères $[(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{ éthylène carbonate}]$, des copolymères $[(\alpha\text{-hydroxyalkyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-alkyl}) \text{ éthylène carbonate}]$, et des
25 copolymères $[(\alpha\text{-alkyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-hydroxyalkyl}) \text{ oxyéthylène}]$, tels que définis selon le point 1 ou 2, caractérisé en ce que la réaction catalytique d'acylation est complexe-simple, partielle ou totale et s'effectue dans un milieu réactionnel hétérogène biphasique, de type
30 liquide/liquide formé des composés polyhydroxylés à acyler et d'un seul composé d'acylation qui est: un diacide carboxylique HO-CO-R-CO-OH aliphatique ou aromatique, un triacide carboxylique aliphatique ou aromatique ou un anhydride d'acide carboxylique R-CO-O-CO-R' , ou un mélange de ces composés, dans
35 lesquels R et R' sont des chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{43} ,

17k

saturées ou insaturées, éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles ou époxy ou ces deux fonctions, le milieu réactionnel hétérogène biphasique étant caractérisé en ce que :

- (i) le catalyseur y est dispersé quand il ne se forme pas « in situ » dès l'amorce de la réaction d'acylation ;
- (ii) il est porté à une température d'au plus 220°C ;
- (iii) il est soumis à une pression comprise entre 10^5 Pascal et $1,5 \cdot 10^2$ Pascal, au cours de la réaction ; et
- (iv) il est soumis à une agitation mécanique tout au long de la réaction.

29. Procédé selon le point 28, caractérisé en ce que l'acylation catalytique est de type intermoléculaire, par réaction entre chaque site acide du composé d'acylation avec un site hydroxyle sur deux chaînes distinctes l'une de l'autre de composés polyhydroxylés en créant un pontage intermoléculaire.

30. Procédé selon le point 28, caractérisé en ce que l'acylation catalytique est de type intramoléculaire, par réaction entre chaque site acide du composé d'acylation avec deux sites hydroxyles d'une même chaîne de l'un au moins des composés polyhydroxylés en mélange.

31. Procédé selon l'un quelconque des points 28 à 30, caractérisé en ce que l'acide dicarboxylique est l'acide : glutarique, adipique, pimérique, subérique, azélaïque, sébacique, ou tridécanoïque.

32. Procédé catalytique d'acylation au moins partielle de compositions constituées d'un mélange de composés polyhydroxylés qui sont des polycarbonates de glycérol, des polyglycérols spécifiques, des copolymères $[(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{ éthylène carbonate}]$, des copolymères $[(\alpha\text{-hydroxyalkyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-alkyl}) \text{ éthylène carbonate}]$, et des copolymères $[(\alpha\text{-alkyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-hydroxyalkyl})$

oxyéthylène], tels que définis selon le point 1 ou 2, caractérisé en ce que la réaction catalytique d'acylation est complexe-mixte, partielle ou totale et s'effectue dans un milieu réactionnel hétérogène biphasique, de type liquide/liquide formé
5 des composés polyhydroxylés à acyler, et au moyen d'au moins deux composés d'acylation qui sont des diacides carboxyliques HO-CO-R-CO-OH aliphatiques ou aromatiques ou les anhydrides d'acides carboxyliques R-CO-O-CO-R', dans lesquels R et R' sont des chaînes hydrocarbonées en C₁ à C₄₃, saturées ou insaturées,
10 éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles ou époxy ou ces deux fonctions, le milieu réactionnel hétérogène biphasique étant caractérisé en ce que :

- (i) le catalyseur y est dispersé quand il ne se forme pas « in situ » dès l'amorce de la réaction d'acylation ;
- 15 (ii) il est porté à une température d'au plus 220°C ;
- (iii) il est soumis à une pression comprise entre 10⁵ Pascal et 1,5.10² Pascal, au cours de la réaction ; et
- (iv) il est soumis à une agitation mécanique tout au long de la réaction.

20

33. Procédé selon le point 32, caractérisé en ce que l'acylation catalytique est de type intermoléculaire, par réaction de site à site, entre chaque site acide de chaque composé d'acylation dicarboxylique et un site hydroxylé
25 appartenant à deux chaînes distinctes de molécules polyhydroxylées, en créant d'abord un pontage entre au moins deux molécules polyhydroxylées, avec chaque composé d'acylation dicarboxylique, puis de proche en proche, un réseau maillé par d'autres réactions intermoléculaires.

30

34. Procédé selon le point 32, caractérisé en ce que l'acylation catalytique est de type intramoléculaire, par réaction de site à site, entre les deux sites acides de l'un des composés d'acylation dicarboxylique et deux sites hydroxylés
35 d'une même chaîne d'une molécule polyhydroxylée en mélange et

17m

entre les deux sites acides d'un autre des composés d'acylation dicarboxylique et deux sites hydroxylés de la même chaîne d'une molécule polyhydroxylée en mélange.

5 35. Procédé selon l'un quelconque des points 32 à 34, caractérisé en ce que les diacides carboxyliques sont des acides gras dimères en C_6 à C_{21} .

10 36. Procédé selon l'un quelconque des points 32 à 34, caractérisé en ce que les anhydrides d'acides carboxyliques sont des acides gras en C_1 à C_{43} , saturés ou insaturés, éventuellement fonctionnalisés par des fonctions hydroxyles ou époxy ou ces deux fonctions.

15 37. Procédé selon le point 36, caractérisé en ce que lesdits acides gras sont en C_2 à C_{18} .

20 38. Procédé selon l'un quelconque des points 15 à 17, caractérisé en ce que la réaction catalytique d'acylation est une transestérification simple, partielle ou totale, qui s'effectue au moyen d'un composé d'acylation qui est un monoester $R-CO-O-R'$ dans lequel R et R' sont des chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{43} , saturées ou insaturées, éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles ou
25 époxy ou ces deux fonctions.

30 39. Procédé selon l'un quelconque des points 15 à 17, caractérisé en ce que la réaction catalytique d'acylation est une transestérification simple-mixte, partielle ou totale, au moyen du composé d'acylation qui est un monoester $R-CO-OR'$ ou $R-CO-O-R''$ dans lequel R, R' et R'' sont des chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{43} , saturées ou insaturées, éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles ou époxy ou ces deux fonctions.

17n

40. Procédé catalytique d'acylation au moins partielle de compositions constituées d'un mélange de composés polyhydroxylés qui sont des polycarbonates de glycérol, des polyglycérols spécifiques, des copolymères [(α -hydroxyméthyl) oxyéthylène/(α -hydroxyméthyl) éthylène carbonate], des copolymères [(α -hydroxyalkyl) oxyéthylène/(α -alkyl) éthylène carbonate], et des copolymères [(α -alkyl) oxyéthylène/(α -hydroxyalkyl) oxyéthylène], tels que définis selon le point 1 ou 2, caractérisé en ce que la réaction catalytique d'acylation est une transestérification complexe-simple ou complexe-mixte, partielle ou totale, et s'effectue dans un milieu réactionnel hétérogène biphasique, de type liquide/liquide formé des composés polyhydroxylés à acyler, au moyen d'au moins un polyester d'acide au moins dicarboxylique $R'-O-CO-R-CO-O-R''$ ou d'au moins un ester-acide d'acide au moins dicarboxylique $R'-O-CO-R-CO-OH$, R , R' et R'' étant des chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{43} , saturées ou insaturées, éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles ou époxy ou ces deux fonctions, R , R' et R'' étant identiques ou différents, le milieu réactionnel hétérogène biphasique étant caractérisé en ce que :

- (i) le catalyseur y est dispersé quand il ne se forme pas « in situ » dès l'amorce de la réaction d'acylation ;
- (ii) il est porté à une température d'au plus $220^{\circ}C$;
- (iii) il est soumis à une pression comprise entre 10^5 Pascal et $1,5 \cdot 10^2$ Pascal, au cours de la réaction ; et
- (iv) il est soumis à une agitation mécanique tout au long de la réaction.

41. Procédé selon le point 40, caractérisé en ce que les polyesters d'acide au moins dicarboxyliques et les esters-acides d'acide au moins dicarboxyliques sont des acides gras dimères en C_6 à C_{21} ou des diesters d'acide gras dimères en C_6 à C_{21} .

42. Procédé selon l'un quelconque des points 15 à 40, caractérisé en ce que le catalyseur intervenant dans la réaction

170

d'acylation est un catalyseur acide homogène ou hétérogène monofonctionnel ou bifonctionnel, inorganique ou organique.

43. Procédé selon le point 42, caractérisé en ce que le catalyseur acide est : un acide ; un catalyseur métallique porteur de sites acides de Lewis ou de Bronsted ; une résine échangeuse de cations aux sites acides forts sulfoniques, nafions ou sites acides faibles carboxyliques ou phosphoniques ; un zéolithe ; un superacide ; ou un polyacide.

10

44. Procédé selon le point 43, caractérisé en ce que ledit acide est l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide paratoluène sulfonique ou l'acide dodecyl sulfonique.

15 45. Procédé selon le point 43, caractérisé en ce que ledit catalyseur métallique porteur de sites acides de Lewis ou de Bronsted est dans la famille des sulfates métalliques.

20 46. procédé selon le point 45, caractérisé en ce que lesdits sulfates métalliques sont le sulfate de zinc, le sulfate de magnésium ou le sulfate de sodium.

47. Procédé selon le point 43, caractérisé en ce que ledit zéolithe est un tamis moléculaire, un pulgite ou une argile.

25

48. Procédé selon le point 43, caractérisé en ce que ledit superacide est le $\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5$.

30 49. Procédé selon l'un quelconque des points 15 à 40, caractérisé en ce que le catalyseur intervenant dans la réaction d'acylation est un catalyseur basique homogène ou hétérogène monofonctionnel ou bifonctionnel inorganique ou organique.

35 50. Procédé selon le point 49, caractérisé en ce que le catalyseur est : une base solide organique ; un sel alcalin ou

17p

métallique d'acide carboxylique organique ; un oxyde métallique porteur de sites basiques de Lewis ; une résine échangeuse d'anions fonctionnalisée sous forme de chlorure, d'hydroxyde, de bicarbonate ou sous forme de base libre ; une base organique ou
5 supportée acceptrice de liaisons hydrogène ; ou une amine libre.

51. Procédé selon le point 50, caractérisé en ce que lesdites bases solides minérales sont des hydroxydes alcalins ou des hydroxydes alcalino-terreux ou des carbonates alcalins.

52. Procédé selon le point 51, caractérisé en ce que lesdits
10 hydroxydes alcalins sont l'hydroxyde de sodium ou l'hydroxyde de potassium.

53. Procédé selon le point 52, caractérisé en ce que lesdits hydroxydes alcalino-terreux sont ceux du calcium ou du baryum.

54. Procédé selon le point 51, caractérisé en ce que lesdits
15 carbonates alcalins sont le carbonate de sodium ou le carbonate de potassium.

55. Procédé selon le point 50, caractérisé en ce que ladite base solide organique est un alcoolate métallique.

56. Procédé selon le point 55, caractérisé en ce que ledit
20 alcoolate métallique est un méthylate de sodium ou de potassium ou un éthylate de sodium ou de potassium.

57. Procédé selon le point 50, caractérisé en ce que ledit oxyde métallique porteur de sites basiques de Lewis est le TiO_2 , le MgO ou le ZnO .

25 58. Procédé selon le point 50, caractérisé en ce que ladite amine libre est la triéthylamine, la pyridine ou la guanidine.

59. Procédé selon l'un quelconque des points 15 à 58, caractérisé en ce que le catalyseur intervenant dans la réaction
30 d'acylation est introduit dans le milieu réactionnel à raison de

17q

0,01% en poids à 5% en poids par rapport aux composés polyhydroxylés en mélange à acyler.

60. Procédé selon l'un quelconque des points 15 à 59, caractérisé en ce que la pression appliquée au milieu réactionnel catalytique au cours de la réaction d'acylation est comprise entre $2,0 \cdot 10^2$ et 10^5 Pascal.

61. Procédé selon l'un quelconque des points 15 à 60, caractérisé en ce que la température à laquelle est porté le milieu réactionnel au cours de la réaction d'acylation est dans l'intervalle compris entre 50°C et 200°C.

62. Utilisation des compositions de polyesters telles que définies selon l'un quelconque des points 1 à 14, dans la préparation de : lubrifiants automobiles et industriels, graisses lubrifiantes, lubrifiants destinés à la déformation des métaux et au travail des métaux, fluides hydrauliques, agents de démoulage et de poteyage, encres, revêtements textiles et papiers, produits de l'alimentation, produits pour traitement du bois, additifs pour les boues de forage, détergents, additifs épaississants ou produits cosmétiques.

63. Utilisation selon le point 62, caractérisée en ce que lesdits fluides hydrauliques sont résistants au feu.

64. Utilisation des compositions de polyesters telles que définies selon l'un quelconque des points 1 à 14, dans l'exploration pétrolière, dans l'exploitation minière ou dans le forage par tunnelier.

65. Utilisation des compositions de polyesters telles que définies selon l'un quelconque des points 1 à 14, pour la préparation de composées intermédiaires utilisés dans des synthèses chimiques.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

Les composés polyhydroxylés à acyler au moins partiellement selon l'invention appartiennent au groupe constitué par les
5 polycarbonates de glycérol, des polyglycérols spécifiques, les copolymères $[(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{ éthylène carbonate}]$, les copolymères $[(\alpha\text{-hydroxyalkyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-alkyl}) \text{ éthylène carbonate}]$, les copolymères $[(\alpha\text{-alkyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-hydroxyalkyl}) \text{ oxyéthylène}]$.

10 Origine des composés polyhydroxylés à acyler au moins partiellement :

Chacun de ces composés polyhydroxylés à acyler au moins partiellement appartenant au groupe sélectionné précité, peut être obtenu par voie de synthèse catalytique, de façon isolée
15 après extraction ou associée à d'autres composés polyhydroxylés.

Dans le cas où le composé polyhydroxylé à acyler au moins partiellement est associé à au moins un autre composé polyhydroxylé, il peut être issu d'une composition organique de synthèse contenant en mélange des polycarbonates de glycérol, de polyglycérols spécifiques, des copolymères [(α -hydroxyméthyl) oxyéthylène/(α -hydroxyméthyl) éthylène carbonate], éventuellement des copolymères [(α -hydroxyalkyl) oxyéthylène/(α -alkyl) éthylène carbonate], éventuellement des copolymères [(α -alkyl) oxyéthylène/(α -hydroxyalkyl) oxyéthylène], ladite composition organique étant produite, telle que décrit dans l'art antérieur, par une polymérisation catalytique dans un milieu réactionnel hétérogène comportant une phase liquide organique formée d'au moins un composé donneur de fonctions hydroxyles qui est en particulier le glycérol et d'au moins un composé donneur de fonctions carbonates qui peuvent être de l'urée, du carbonate de glycérol ou un carbonate organique, 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.

Toutefois, la composition organique résultant de la polymérisation catalytique précitée peut contenir également du carbonate de glycérol et/ou d'autres carbonates organiques, et/ou d'autres composés coproduits et/ou résiduels 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.

Tous ces composés que sont le carbonate de glycérol et/ou d'autres carbonates organiques et/ou d'autres composés coproduits et/ou résiduels, et le glycérol sont éventuellement

éliminés préalablement à l'acylation au moins partielle de l'un au moins des composés polyhydroxylés appartenant au groupe précité.

5 Plus précisément, la composition organique résultant de la polymérisation catalytique précitée, dès lors qu'elle est expurgée du carbonate de glycérol et/ou d'autres carbonates organiques, du glycérol et des coproduits de la réaction de polymérisation, se distingue par le fait qu'elle peut contenir
 10 des composés organiques polyhydroxylés à acyler au moins partiellement à raison :

- de 5% en poids à 85% en poids de polycarbonate de glycérol
- de 15% en poids à 50% en poids de polyglycérol spécifique
- 15 - 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 -hydroxyalkyl) oxyéthylène/(α -alkyl) éthylène carbonate]
- de 0% à 50% en poids de copolymères [(α -alkyl) oxyéthylène/(α -
 20 hydroxyalkyl) oxyéthylène],

Acylation au moins partielle de l'un au moins des composés polyhydroxylés appartenant au groupe sélectionné :

25 L'acylation au moins partielle selon l'invention de l'un au moins des composés polyhydroxylés appartenant au groupe constitué par les polycarbonates de glycérol, des polyglycérols spécifiques, les copolymères [(α -hydroxyméthyl) oxyéthylène/(α -hydroxyméthyl) éthylène carbonate], les copolymères [(α -
 30 hydroxyalkyl) oxyéthylène/(α -alkyl) éthylène carbonate], les copolymères [(α -alkyl) oxyéthylène/(α -hydroxyalkyl) oxyéthylène], peut, dès lors, être effectuée.

- sur un seul des composés polyhydroxylés appartenant au groupe sélectionné précité, obtenu par synthèse directe ou par une extraction sélective d'une composition organique contenant en mélange avec d'autres composés, le composé polyhydroxylé souhaité,
- sur les composés polyhydroxylés sélectionnés appartenant au dit groupe, en mélange dans une composition organique résultant d'une polymérisation catalytique.

Quand l'acylation au moins partielle selon l'invention, concerne un seul composé polyhydroxylé, du groupe sélectionné précité obtenu isolément par synthèse, l'acylation est conduite sur ce seul composé polyhydroxylé souhaité selon les conditions propres à l'acylation catalytique au moins partielle.

Quand l'acylation au moins partielle selon l'invention, concerne un seul composé polyhydroxylé souhaité appartenant au groupe sélectionné et que le composé polyhydroxylé est contenu, en mélange, dans une composition organique résultant d'une polymérisation catalytique, une extraction sélective dudit composé souhaité est pratiquée par une méthode séparative connue de l'état de la technique, préalablement à l'acylation au moins partielle dudit composé souhaité.

De telles méthodes séparatives connues sont par exemple :

- une séparation par chromatographie préparative sur gel perméable (méthode GPC),

- une extraction par un mélange liquide/liquide,

- une distillation classique ou une distillation moléculaire ou à « court chemin »,

- la méthode SMB connue sous la dénomination (« Simulated Moving Bead »).

Dès lors, par l'une ou l'autre de ces méthodes connues, peuvent
5 être isolés puis extraits les polymères et copolymères polyhydroxylés à acyler au moins partiellement présents dans la composition organique selon l'invention, c'est-à-dire :

- les polycarbonates de glycérol
- 10 - des polyglycérols spécifiques
- les copolymères $[(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{ éthylène carbonate}]$ et les copolymères $[(\alpha\text{-hydroxyalkyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-alkyl}) \text{ éthylène carbonate}]$, les copolymères $[(\alpha\text{-alkyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-hydroxyalkyl})$
15 oxyéthylène].

Les polymères et copolymères polyhydroxylés à acyler au moins partiellement selon l'invention, sont de structures majoritairement linéaires. Toutefois, il est possible de trouver
20 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.

25 Quand l'acylation au moins partielle selon l'invention, s'effectue sur au moins un composé polyhydroxylé appartenant au groupe sélectionné précité, cette acylation au moins partielle peut être conduite, sur une composition organique formée par le mélange des composés polyhydroxylés souhaités appartenant au
30 groupe précité ou sur une composition organique contenant en mélange non seulement les composés polyhydroxylés sélectionnés que sont les polycarbonates de glycérol, des polyglycérols spécifiques, les copolymères $[(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{ éthylène carbonate}]$, les copolymères $[(\alpha\text{-$

hydroxyalkyl) oxyéthylène/(α -alkyl) éthylène carbonate], les copolymères [(α -alkyl) oxyéthylène/(α -hydroxyalkyl) oxyéthylène], mais également d'autres composés qui sont du carbonate de glycérol et/ou d'autres carbonates organiques, du glycérol et/ou d'autres composés coproduits et/ou résiduels, l'acylation au moins partielle s'effectuant en présence ou après l'élimination du carbonate de glycérol et/ou d'autres carbonates organiques, du glycérol et/ou d'autres composés coproduits et/ou résiduels.

10

Ainsi selon l'invention, l'acylation au moins partielle de l'un au moins des composés polyhydroxylés appartenant au groupe sélectionné précité en créant les polyesters correspondants peut être conduite sur :

15

- l'un des composés polyhydroxylés appartenant au groupe sélectionné précité,

- l'un au moins des composés polyhydroxylés appartenant au groupe sélectionné précité, en produisant le polyester souhaité,

- sur une composition organique contenant en mélange non seulement les composés polyhydroxylés appartenant au groupe sélectionné précité, mais aussi d'autres composés qui sont du carbonate de glycérol et/ou d'autres carbonates organiques, du glycérol et/ou d'autres composés coproduits et/ou résiduels,

- sur une composition organique contenant en mélange, les seuls composés polyhydroxylés que sont les polymères et copolymères après avoir expurgé cette composition des autres composés,

- sur une composition organique contenant en mélange les seuls composés polyhydroxylés que sont les polycarbonates de glycérol

et des polyglycérols spécifiques après avoir expurgé cette composition des autres composés,

- 5 - sur une composition organique contenant en mélange les seuls polycarbonates de glycérol et les copolymères associés après avoir expurgé cette composition des autres composés,
- sur une composition organique contenant en mélange les polycarbonates de glycérol ou des polyglycérols spécifiques ou les copolymères associés après avoir expurgé ladite composition
10 des autres composés.

Les types d'acylation au moins partielle :

Selon l'invention, l'acylation au moins partielle, c'est-à-dire
15 partielle ou totale, de l'un au moins des composés polyhydroxylés appartenant au groupe constitué par les polycarbonates de glycérol, des polyglycérols spécifiques, les copolymères $[(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{ éthylène carbonate}]$, les copolymères $[(\alpha\text{-hydroxyalkyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-alkyl}) \text{ éthylène carbonate}]$, les copolymères $[(\alpha\text{-alkyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-hydroxyalkyl}) \text{ oxyéthylène}]$, qui crée les
20 polyesters correspondants, peut être :

- de type acylation simple, partielle ou totale et procède de la
25 réaction d'un seul composé d'acylation qui est un monoacide carboxylique de formule $R\text{-COOH}$ ou un chlorure d'acide de formule $R\text{-CO-Cl}$ en quantité au moins sous stoechiométrique comportant une chaîne hydrocarbonée en C_1 à C_{43} , saturée ou insaturée, éventuellement fonctionnalisé par des fonctions hydroxyles et/ou
30 époxy, avec au moins un composé polyhydroxylé appartenant au groupe sélectionné précité,

- de type acylation simple-mixte, partielle ou totale et procède de la réaction d'au moins deux composés d'acylation qui

sont des acides monocarboxyliques $R-COOH$ différents ou des chlorures d'acide $R-CO-Cl$ différents, en quantité cumulée au moins sous stoechiométrique comportant une chaîne hydrocarbonée en C_1 à C_{43} , saturée ou insaturée, éventuellement fonctionnalisé
5 par des fonctions hydroxyles et/ou époxy, en quantité sous stoechiométrique avec au moins un composé polyhydroxylé appartenant au groupe sélectionné précité,

- de type acylation complexe-simple, partielle ou totale et
10 procède de la réaction d'un seul composé d'acylation qui est un diacide carboxylique $HO-CO-R-CO-OH$ aliphatique ou aromatique ou un triacide carboxylique, par exemple un acide résinique maléisé ou fumarisé, ou un anhydride d'acides carboxyliques $R-CO-O-CO-R'$, comportant des chaînes hydrocarbonées R et R' en C_1 à C_{43} ,
15 saturées ou insaturées, éventuellement fonctionnalisé par des fonctions hydroxyles et/ou époxy, en quantité au moins sous stoechiométrique avec au moins un composé polyhydroxylé appartenant au groupe sélectionné précité, pouvant conduire :

- 20 • à une acylation partielle ou totale intermoléculaire par réaction de site à site, entre chaque site acide du composé d'acylation dicarboxylique ou tricarboxylique et un site hydroxylé appartenant à des chaînes distinctes de composés polyhydroxylés que sont les polymères et/ou copolymères
25 polyhydroxylés du groupe sélectionné, en créant d'abord un pontage entre au moins deux molécules de l'un au moins des polymères et/ou copolymères polyhydroxylés et au moins une molécule de composé d'acylation, puis de proche en proche, un réseau maillé par d'autres réactions intermoléculaires.
- 30 • à une acylation partielle ou totale intramoléculaire par une réaction de site à site entre les deux sites acides du composé d'acylation dicarboxylique ou tricarboxylique et des sites hydroxylés d'une chaîne de polymères et/ou copolymères polyhydroxylés du groupe sélectionné.

Le cas du triacide est également comparable comme précédemment où des liaisons inter et intramoléculaires peuvent avoir lieu.

- 5 • de type acylation complexe-mixte, partielle ou totale et procède de la réaction d'au moins deux composés d'acylation qui sont des acides au moins dicarboxyliques HO-CO-R-CO-OH différents ou des anhydrides d'acides carboxyliques R-CO-O-CO-R' différents comportant des chaînes hydrocarbonées R et R' en C₁ à C₄₃, saturées ou insaturées, éventuellement
10 fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles et/ou époxy, en quantité au moins sous stoechiométrique, avec au moins un composé polyhydroxylé appartenant au groupe sélectionné précité, pouvant conduire :
 - 15 - à une acylation partielle ou totale intermoléculaire par réaction de site à site, entre chaque site acide de chaque composé d'acylation dicarboxylique ou tricarboxylique et un site hydroxylé appartenant à des chaînes distinctes de
20 composés polyhydroxylés que sont les polymères et/ou copolymères polyhydroxylés du groupe sélectionné, en créant d'abord un pontage entre au moins deux molécules de l'un au moins des polymères et/ou copolymères polyhydroxylés, et au moins une molécule de chaque composé d'acylation dicarboxylique, puis de proche en proche, un réseau maillé
25 par d'autres réactions intermoléculaires.
- 30 • à une acylation partielle ou totale intramoléculaire par une réaction de site à site entre les deux sites acides de l'un des composés d'acylation dicarboxylique ou tricarboxylique et des sites hydroxylés d'une même chaîne de l'un des polymères et/ou copolymères polyhydroxylés et entre les deux sites acides d'un autre des composés d'acylation dicarboxylique et deux sites hydroxylés de la

même chaîne ou d'une autre chaîne de l'un ou de plusieurs des polymères et/ou copolymères polyhydroxylés.

- de type acylation par transestérification simple, partielle ou
5 totale qui s'effectue par la réaction d'un composé d'acylation
qui est un monoester $R-CO-O-R'$ en quantité au moins sous
stoéchiométrique, dans laquelle R et R' sont des chaînes
hydrocarbonées en C_1 à C_{43} , saturées ou insaturées,
éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles
10 et/ou époxy, R et R' pouvant être identiques ou différents, avec
au moins un composé polyhydroxylé appartenant au groupe
sélectionné précité.

- de type acylation par transestérification simple-mixte,
15 partielle ou totale, qui procède de la réaction d'au moins deux
composés d'acylation qui sont des monoesters $R-CO-O-R'$ et $R''-CO-O-R'''$
en quantités cumulées au moins sous stoéchiométrique
dans lesquelles R , R' , R'' et R''' sont des chaînes
hydrocarbonées en C_1 à C_{43} , saturées ou insaturées,
20 éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles
et/ou époxy, R , R' , R'' et R''' pouvant être identiques sous
réserve que R ou R' soit différent de R'' et R''' ou différents,
avec au moins un composé polyhydroxylé appartenant au groupe
sélectionné précité.

25

- de type acylation par transestérification complexe-simple ou
complexe-mixte, partielle ou totale, qui s'effectue par la
réaction d'au moins un seul composé d'acylation qui est au moins
un polyester de formule $R'-O-CO-R-CO-O-R''$, ou un monoester d'un
30 polyacide carboxylique de formule $R'-O-CO-R-CO-OH$ dans
lesquelles R , R' et R'' sont des chaînes hydrocarbonées en C_1 à
 C_{43} , saturées ou insaturées, en quantité au moins sous
stoéchiométrique éventuellement fonctionnalisées par des

fonctions hydroxyles et/ou époxy, avec au moins un composé polyhydroxylé appartenant au groupe sélectionné précité.

Dans ces deux types d'acylation, les groupes acyles sont fournis
5 préférentiellement par les acides gras dimères, esters partiels d'acides gras dimères, diesters d'acides gras dimères ayant de 2 à 36 atomes de carbone ou par les acides gras trimères, esters partiels d'acides gras trimères, triester d'acides gras trimères issus d'acides résiniques des bois de pin et par tout autre
10 acide gras polyinsaturé d'origine végétale ou de synthèse oxo.

Dans ce cas de transestérification complexe, il est possible que les liaisons puissent être intra ou intermoléculaires.

15 Ainsi selon l'invention, l'acylation au moins partielle, c'est-à-dire partielle ou totale de l'un au moins des composés polyhydroxylés appartenant au groupe sélectionné, conduit à des polyesters au moins partiellement acylés, de type simple, simple-mixte, complexe-simple intermoléculaires ou
20 intramoléculaires, complexe-mixte intermoléculaires ou intramoléculaires ou transestérifié simple, simple-mixte, intra ou intermoléculaires.

Caractérisation des polyesters après acylation au moins
25 partielle :

Chacun des polyesters des composés polyhydroxylés appartenant au groupe sélectionné précité au moins partiellement acylé, peut être caractérisé par la détection des diverses caractéristiques
30 physico-chimiques le concernant. Il en est de même lorsque les polyesters des composés polyhydroxylés appartenant au groupe sélectionné précité, sont, au moins pour l'un d'entre eux, au moins partiellement acylé en mélange dans une composition organique résultant d'une polymérisation catalytique.

Toutefois, il est possible de caractériser les polyesters des composés polyhydroxylés, dont l'un au moins est au moins partiellement acylé, par des méthodes connues d'analyses ou de mesures de caractéristiques spécifiques, telles que par
5 exemple :

- par la mesure du taux d'hydroxyle sur les composés polyhydroxylés, du milieu réactionnel avant puis après une acylation au moins partielle qui permet de mesurer le taux
10 d'acylation et qui permet d'également de préciser l'importance de l'acylation au moins partielle (Norme NFT 60/213), au moyen des liaisons -OH encore disponibles,,

• par la mesure de la viscosité exprimée en centistoke (cSt),
15 qui est réalisée avant puis après une acylation au moins partielle à l'aide d'un viscosimètre Canon-Fenske à 40°C (Norme NFT 60/200, NFT 60/136 et ASTM D 445-96),

• par analyse spectroscopique infra-rouge,

20

Hydrosolubilité - liposolubilité des polyesters selon l'invention :

L'acylation au moins partielle selon l'invention de l'un au
25 moins des composés polyhydroxylés appartenant au groupe sélectionné précité, peut transformer chacun de ces composés polyhydroxylés initialement totalement hydrosolubles, en des polyesters simples, complexes, mixtes, partiels, totaux, intermoléculaires et intramoléculaires, lipophiles et
30 liposolubles dans les corps gras, selon le taux d'acylation « K » pratiqué sur chacun d'entre eux, K étant compris dans l'intervalle $0,01 \leq K \leq 1$, bornes incluses.

Plus particulièrement, l'acylation selon l'invention des composés polyhydroxylés du groupe sélectionné précité, transforme progressivement et selon le taux d'acylation pratiqué, ces composés polyhydroxylés initialement hydrosolubles en des polyesters complètement liposolubles et hydrophobes, après être passés par des caractéristiques intermédiaires d'hydrosolubilité et de liposolubilité simultanée, l'état intermédiaire d'hydrosolubilité et de liposolubilité possible traduisant le degré de substitution des groupes hydroxyles en groupes acylés qui va dépendre du groupe de composés polyhydroxylés et de la longueur des chaînes substituantes d'acylation.

Chacun des polyesters des composés polyhydroxylés au moins partiellement acylés peut être mis en œuvre seul ou sous la forme d'un mélange des composés polyhydroxylés appartenant au groupe sélectionné précité dont l'un au moins des composés polyhydroxylés, est au moins partiellement acylé.

20 Réactivité des polyesters selon l'invention :

Les polyesters selon l'invention de polycarbonate de glycérol, de polyglycérols spécifiques et de leurs copolymères sont constitués de sites réactifs particulièrement intéressants, utilisables comme intermédiaires de synthèse :

- Un squelette glycérylique constitué de deux unités oxyéthylène/éthylène carbonate substitué par des fonctions hydroxyméthyl acylés ou hydroxyméthyl libres. Ces groupes hydroxyméthyles acylés sous forme ester et les fonctions carbonates $-O(C=O)O$ représentent des centres réactionnels fonctionnalisables.

- En présence du réactif de Lawesson, les groupements carbonates $-O(C=O)O$ et carboxyester $(C=O)O-$ sont modifiés en groupements thionocarbonates $-O(C=S)O$, thionoester $(C=S)O-$. Se forment ainsi des polythionoesters de polythionocarbonate de glycérol susceptibles de conférer les propriétés anti-usure et extrême pression par la présence de soufre organique pour la lubrification.
- Les groupes hydroxyméthyles libres sont le siège des réactions d'alkylation pour l'obtention des O-alkyl (poly)ester de polyesters de polycarbonate de glycérol. La liaison C-O-alkyl renforce la stabilité thermique, chimique et physique de l'ensemble moléculaire ainsi que le caractère hydrophobe.
- Des réactions de condensation, car l'hydrogène mobile de l'hydroxyméthyle réagit avec des fonctions isocyanato, isothiocyanato des isocyanates (mono-, di-) ou des isothiocyanates pour transformer les centres réactionnels en fonction uréthanes. Particulièrement, dans le cas des estérifications partielles, cette condensation procure le moyen de fabriquer des polyuréthanes de polyesters de polycarbonate de glycérol utilisables dans les industries de matériaux, de revêtements, peintures, lubrifiants...
- Des réactions d'hydroxy alkylation par la mise en œuvre des sites d'époxy dans notamment ceux fournis par les huiles végétales époxydées (colza époxydé, soja époxydé...) pour transformer les centres réactionnels impliqués en fonctions hydroxy et O-alkyl. Des polyesters de polycarbonate polyhydroxylés et polyéthers sont attendus. Leur intérêt réside dans la présence des fonctions hydroxyles sur le squelette hydrocarboné des chaînes courtes, moyennes,

longues, issues des végétaux. Le haut degré d'hydroxyle engendre des néopolyols oléochimiques.

- 5 • Les doubles liaisons des chaînes oléiques et linoléiques des chaînes esters qui peuvent être fonctionnalisées en époxydes, en présence par exemple d'acide formique et de peroxyde d'hydrogène, puis transformées en amide avec des amines et en présence par exemple de monochloroacétate de sodium peuvent être transformées en ammonium quaternaire, 10 fonction très recherchée par sa cationnicité.
- 15 • Des réactions d'hydroxylation sur les doubles liaisons éthyléniques des groupes acyles fournis par les acides gras des huiles oléiques, éruciques, linoléique, linolénique pour l'obtention des polyols oléochimiques de haute densité 20 hydroxy.

Procédé catalytique d'acylation au moins partielle de l'un au moins des composés polyhydroxylés appartenant au groupe des
20 composés sélectionnés précités :

L'invention concerne également un procédé catalytique d'acylation au moins partielle de l'un au moins des composés polyhydroxylés appartenant au groupe constitué par les 25 polycarbonates de glycérol, des polyglycérols spécifiques, les copolymères $[(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{ éthylène carbonate}]$, les copolymères $[(\alpha\text{-hydroxyalkyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-alkyl}) \text{ éthylène carbonate}]$, les copolymères $[(\alpha\text{-alkyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-hydroxyalkyl}) \text{ oxyéthylène}]$.

30

"i" - seul et après une séparation sélective quand lesdits composés sont initialement en mélange,

"ii" - en mélange homogène avec du carbonate de glycérol et/ou d'autres carbonates organiques, du glycérol et/ou d'autres composés coproduits et/ou résiduels.

5 Le procédé catalytique, selon l'invention, d'acylation au moins partielle de l'un au moins des composés polyhydroxylés appartenant au groupe constitué par les polycarbonates de glycérol, des polyglycérols spécifiques, les copolymères [(α -hydroxyméthyl) oxyéthylène/(α -hydroxyméthyl) éthylène carbonate], les copolymères [(α -hydroxyalkyl) oxyéthylène/(α -alkyl) éthylène carbonate], les copolymères [(α -alkyl) oxyéthylène/(α -hydroxyalkyl) oxyéthylène] se caractérise en ce que la réaction catalytique d'acylation au moins partielle s'effectue dans un milieu réactionnel hétérogène biphasique, de
10 type liquide/liquide formé d'au moins un des composés polyhydroxylés du groupe précité à acyler et d'au moins un composé d'acylation de formule Y-R-CO-X, dans lequel X peut être -OH (acide), -O-CO-R' (anhydride), Cl (chlorure) ou -O-R' (esters) et Y est H quand le composé acylé est monofonctionnel,
15 et est -COOH (acide), -CO-O-R'' (esters) quand le composé acylé est au moins bi-fonctionnel, milieu réactionnel hétérogène biphasique :

(i) dans lequel le catalyseur est dispersé, quand il ne se forme
25 pas in situ dès l'amorce de la réaction
(ii) qui est porté à une température d'au plus 220°C
(iii) qui est soumis à une pression comprise entre 10^5 Pascal et $1,5 \cdot 10^2$ Pascal, au cours de la réaction
(iv) qui est soumis à une agitation mécanique tout au long de la
30 réaction.

Selon le procédé de l'invention, les quantités de composés polyhydroxylés appartenant au groupe sélectionné précité donneurs de fonctions hydroxyles et de composé d'acylation

introduites dans le milieu réactionnel, dépendent du taux d'acylation « K » souhaité et du taux d'hydroxyle du composé polyhydroxylé à acyler.

- 5 D'une manière générale, la quantité du composé d'acylation introduite dans le milieu réactionnel est choisie comprise entre 0,4 fois et 6 fois la quantité stoechiométrique pour une acylation, étant entendu que lors d'une acylation partielle, la réaction d'acylation est arrêtée au moment où la structure chimique désirée est obtenue :

Les composés d'acylation

- 15 Les composés d'acylation Y-R-CO-X intervenant dans le procédé selon l'invention sont choisis :

- a) dans le cas d'une acylation de type simple partielle ou totale, qui comporte la réaction d'un seul composé d'acylation avec l'un au moins des composés polyhydroxylés, dans le groupe constitué par les acides monocarboxyliques de formule R-COOH, et/ou les chlorures d'acides carboxyliques de formule R-CO-Cl dans lesquelles R est une chaîne hydrocarbonée en C₁ à C₄₃, saturée ou insaturée, éventuellement fonctionnalisée par des fonctions hydroxyles et/ou époxy.

25

- b) dans le cas d'une acylation de type simple-mixte, partielle ou totale, qui comporte la réaction d'au moins deux composés d'acylation différents avec l'un au moins des composés polyhydroxylés du groupe sélectionné, dans le groupe constitué par les acides monocarboxyliques de formule RCOOH, et/ou les chlorures d'acides carboxyliques de formule R-CO-Cl dans lesquelles R est une chaîne hydrocarbonée en C₁ à C₄₃, saturée ou insaturée, éventuellement fonctionnalisée par des fonctions hydroxyles et/ou époxy.

30

Les acides monocarboxyliques sont préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les acides gras, en particulier ceux d'origine végétale ou animale avec une chaîne hydrocarbonée
5 linéaire ou ramifiée de C1 à C43 :

- saturés : par exemple l'acide laurique, palmitique ou isopalmitique, stéarique, arachidique, ou autres,

- ou insaturés :

- 10 ↪ avec une seule insaturation comme par exemple, l'acide oléique, l'acide érucique ou autres ,
 ↪ avec une double insaturation, comme par exemple, l'acide linoléique, ou autres.

15 Les chlorures d'acide sont, préférentiellement ceux choisis dans le groupe constitué par les acides monocarboxyliques précités transformés en chlorure d'acide.

c) dans le cas d'une acylation de type complexe-simple,
20 partielle ou totale, qui comporte la réaction d'un seul composé d'acylation avec l'un au moins des composés polyhydroxylés du groupe sélectionné, dans le groupe constitué par les diacides carboxyliques HO- OC-R-CO-OH aliphatiques ou aromatiques ou les triacides carboxyliques, aliphatiques ou aromatiques, tel que
25 par exemple un acide résinique maléisé ou fumarisé, et/ou les anhydrides d'acides carboxyliques R-CO-O-CO-R' comportant des chaînes hydrocarbonées R et R' en C₁ à C₄₃, saturées ou insaturées, éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles et/ou époxy, les diacides carboxyliques pouvant être
30 préférentiellement choisis dans le groupe des acides dimères en C₆ à C₂₁ et les anhydrides issus du groupe constitué par les acides gras en C₂ à C₁₈ :

- C1) à une acylation partielle ou totale intermoléculaire par réaction de site à site, entre chaque site acide du composé d'acylation dicarboxylique et un site hydroxylé appartenant à deux chaînes distinctes l'une de l'autre de composés polyhydroxylés que sont les polymères et/ou copolymères polyhydroxylés du groupe sélectionné, en créant d'abord un pontage par le biais des fonctions acides et des fonctions hydroxyles entre au moins deux molécules de l'un au moins des polymères et/ou copolymères polyhydroxylés du groupe sélectionné, puis de proche en proche, un réseau maillé par d'autres réactions intermoléculaires.
- C2) à une acylation partielle ou totale intramoléculaire par une réaction de site à site entre les deux sites acides du composé d'acylation dicarboxylique et deux sites hydroxylés d'une chaîne de polymères et/ou copolymères polyhydroxylés du groupe sélectionné.

Dans ces acylations intermoléculaires et intramoléculaires, les acides dicarboxyliques sont, préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les acides gras tel que l'acide glutarique, adipique, pimélique, subérique, azélaïque, sébacique, tridécanoïque.

- d) dans le cas d'une acylation de type complexe-mixte, partielle ou totale qui comporte la réaction d'au moins deux composés d'acylation avec l'un au moins des composés polyhydroxylés, dans le groupe constitué par les acides dicarboxyliques HO-CO-R-CO-OH différents ou les anhydrides d'acides carboxyliques R-CO-O-CO-R' différents l'un de l'autre comportant des chaînes hydrocarbonées R et R' en C₁ à C₄₃, saturées ou insaturées, éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles et/ou époxy, les diacides carboxyliques pouvant être préférentiellement choisis dans le groupe des acides dimères en C₆ à C₂₁ et les anhydrides

issus du groupe constitué par les acides gras comportant des chaînes hydrocarbonées R et R' en C₁ à C₄₃, saturées ou insaturées, éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles et/ou époxy, les anhydrides d'acides carboxyliques
5 pouvant être préférentiellement choisis dans le groupe des acides gras en C₂ à C₁₈. Ce type d'acylation complexe-mixte, partielle ou totale, peut également conduire :

- 10 • d1) à une acylation complexe-mixte, partielle ou totale, intermoléculaire par réaction de site à site, entre chaque site acide de chaque composé d'acylation dicarboxylique et un site hydroxylé appartenant à deux chaînes distinctes de polymères et/ou copolymères polyhydroxylés, en créant
15 d'abord un pontage entre au moins deux molécules de polymères et/ou copolymères polyhydroxylés, avec chaque composé d'acylation dicarboxylique, puis de proche en proche, un réseau maillé par d'autres réactions intermoléculaires.
- 20 • d2) à une acylation complexe-mixte, partielle ou totale, intramoléculaire par une réaction de site à site entre les deux sites acides de l'un des composés d'acylation dicarboxylique et deux sites hydroxylés d'une même chaîne de l'un des polymères et/ou copolymères polyhydroxylés et
25 entre les deux sites acides d'un autre des composés d'acylation dicarboxylique et deux sites hydroxylés de la même chaîne ou d'une autre chaîne de l'un des polymères et/ou copolymères polyhydroxylés.

30 Dans le cas d'une acylation complexe, simple ou mixte, partielle ou totale, pouvant conduire à des acylations intermoléculaires et/ou intramoléculaires, ladite acylation est effectuée :

- par les acides au moins dicarboxyliques de formule générale
HO-CO-R-CO-OH ou

- par les anhydrides de diacides de formule $R-CO-O-CO-R'$:

dans lesquelles R et R' sont des chaînes hydrocarbonées en C₁ à C₄₃, saturées ou insaturées, éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles et/ou époxy, R et R' pouvant être identiques ou différents, avec au moins un composé polyhydroxylé appartenant au groupe sélectionné précité, ces acides au moins dicarboxyliques étant préférentiellement choisis dans le groupe constitué par l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide dodécanedioïque, et les anhydrides d'acides carboxyliques étant préférentiellement choisis dans le groupe constitué par anhydride acétique, anhydride hexanoïque, anhydride oléique.

15

e) dans le cas d'une acylation de type transestérification simple, mixte, partielle ou totale, qui comporte la réaction d'au moins un composé d'acylation avec au moins l'un des composés polyhydroxylés :

20

e1) Quand l'acylation par transestérification est simple partielle ou totale qui comporte la réaction d'un seul composé d'acylation avec au moins l'un des composés polyhydroxylés, dans le groupe constitué par les monoesters de formule $R-CO-O-R'$, dans lesquels R et R' sont des chaînes hydrocarbonées en C₁ à C₄₃, saturées ou insaturées, éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles et/ou époxy, R et R' pouvant être différents les uns des autres.

30

e2) Quand l'acylation par transestérification est simple-mixte partielle ou totale, , qui comporte la réaction d'au moins deux composés d'acylation avec au moins l'un des composés polyhydroxylés dans le groupe constitué par les monoesters de formule $R-CO-O-R'$ et $R-CO-O-R''$ dans lesquelles R, R' et R'' sont

des chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{43} , saturées ou insaturées, éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles et/ou époxy, R' et R'' devant être différents l'un de l'autre.

- 5 Dans le cas d'une acylation par transestérification simple, simple-mixte, partielle ou totale, les monoesters sont préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les esters méthyliques d'huiles de coco, de palme, de colza, de tournesol et de ricin.

10

- f) dans le cas d'une acylation de type transestérification complexe-simple ou complexe-mixte, partielle ou totale, qui comporte la réaction d'au moins un composé d'acylation avec au moins l'un des composés polyhydroxylés pouvant conduire à des
15 acylations inter et/ou intramoléculaires, dans le groupe constitué par les esters d'acides au moins dicarboxyliques, de formule $R-CO-O-R-CO-O-R''$, ou par un ester-acide d'acides au moins dicarboxyliques de formule $R-CO-O-R-CO-OH$, R , R' et R'' étant des chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{43} , saturées ou
20 insaturées, éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles et/ou époxy R , R' et R'' étant identiques ou différents,

- Dans le cas d'une acylation par transestérification complexe-
25 simple ou complexe-mixte, partielle ou totale, les esters d'acides au moins dicarboxyliques et les esters-acides d'acides au moins dicarboxyliques sont choisis préférentiellement dans le groupe constitué par les esters des acides gras dimères, les diesters d'acides gras dimères en C_6 à C_{21} , les esters d'acides
30 gras trimères, les triesters d'acides trimères.

LE CATALYSEUR :

Le catalyseur intervenant dans la réaction catalytique d'acylation au moins partielle, selon l'invention, de l'un au moins des composés polyhydroxylés appartenant au groupe sélectionné précité, est choisi en fonction de la nature de la
5 réaction d'acylation partielle ou totale. Deux groupes de catalyseurs sont à distinguer pour activer l'acylation :

- 10 • le groupe des catalyseurs acides homogènes, ou hétérogènes monofonctionnels ou bifonctionnels choisis pour activer l'acylation des composés polyhydroxylés par les chlorures d'acides gras, anhydrides d'acides gras, acides gras monomères, acides gras dimères, acides gras trimères. Le catalyseur d'acylation peut être choisi parmi les acides donneurs de protons dans
15 la famille des catalyseurs homogènes tels que, par exemple, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide paratoluène sulfonique, l'acide dodecyl sulfonique ou parmi les catalyseurs métalliques porteurs de sites acides de Lewis et de Bronsted tel
20 que, par exemple, dans la famille des sulfates métalliques tel que le sulfate de zinc, le sulfate de magnésium, le sulfate de sodium ou parmi les résines échangeuses de cations aux sites acides forts sulfoniques, nafions ou sites acides faibles
25 carboxyliques, phosphoniques ou encore parmi les zéolithes en particulier les tamis moléculaires, les pulgites, les argiles ou parmi les superacides tels que par exemple, $\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5$ ou parmi les polyacides.
- 30 • le groupe des catalyseurs basiques homogènes ou hétérogènes monofonctionnels ou bifonctionnels sélectionné pour activer l'acylation des composés polyhydroxylés par les monoesters d'alkyles d'acides gras, diesters d'alkyles et d'acides gras, triesters

d'alkyles et d'acides gras, triglycérides, diesters d'acides gras dimères, triesters d'acides gras, trimères. Le catalyseur d'acylation est choisi parmi les bases solides minérales tels que les hydroxydes alcalins en particulier l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium, les hydroxydes alcalino-terreux en particulier ceux de calcium et de baryum les carbonates alcalins tels que carbonate de sodium et carbonate de potassium. ou encore choisis parmi les bases solides organiques tels que les alcoolates métalliques en particulier les méthylates de sodium ou de potassium, les éthylates de sodium ou de potassium, ou encore choisis dans le groupe des sels alcalins et métalliques, des acides carboxyliques organiques, dans le groupe des oxydes métalliques porteurs des sites basiques de Lewis tels que TiO_2 , MgO , ZnO et autres, dans le groupe des résines échangeuses d'anions fonctionnalisés sous forme chlorure, hydroxyde, bicarbonate ou sous forme de base libre, et dans le groupe des bases organiques ou supportées acceptrices de liaisons hydrogène, amine libre tels que par exemples la triéthylamine, la pyridine, la guanidine et autres. 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 polyhydroxylé à acyler introduit dans le milieu réactionnel.

LES CONDITIONS EXPERIMENTALES : PRESSION ET TEMPERATURE :

Les réactions d'acylation sont réalisées en absence de tiers solvant par un système biphasique liquide hydrophobe/liquide hydrophile, dans des conditions de synthèse où le ratio entre les sites d'acylation de l'agent acylant hydrophobe et les sites

de composés polyhydroxylés hydrophiles est au moins égal à 1 et est généralement au plus égal à 3.

La pression appliquée au milieu réactionnel et contrôlée au cours de l'acylation catalytique 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 polyhydroxylé et le composé acylé dans le sens de la formation des polyesters et dans le sens de l'élimination de la phase gazeuse qui peut se former in situ. De préférence, la pression appliquée au milieu réactionnel catalytique est préférentiellement comprise entre $2,0 \cdot 10^2$ et 10^5 Pascal.

La température à laquelle est porté le milieu réactionnel au cours de la réaction est d'au plus 220°C et préférentiellement choisie dans l'intervalle compris entre 50°C et 200°C .

Le milieu réactionnel hétérogène biphasique est soumis, tout au long de la réaction d'acylation à une agitation mécanique suffisante au moyen des dispositifs connus d'agitation.

Lors d'une telle acylation au moins partielle des coproduits peuvent apparaître dans la phase liquide réactionnelle, qui sont un alcool ou un mélange d'alcools, un acide ou un mélange d'acides, éventuellement à éliminer au fur et à mesure de leur production.

DOMAINES D'UTILISATION DES POLYESTERS :

Les polyesters des composés polyhydroxylés appartenant au groupe sélectionné précité, au moins partiellement acylés peuvent être mis en œuvre dans de nombreuses applications grâce aux qualités intrinsèques manifestées par les polyesters issus de ladite acylation.

Parmi les qualités intrinsèques les plus importantes, peuvent être mentionnées la liposolubilité intrinsèque la multifonctionnalité desdits composés polyhydroxylés au moins partiellement ou totalement acylés, leur absence de toxicité et
5 d'écotoxicité, leur biodégradabilité, leur stabilité thermique et leur résistance à l'oxydation, leur faible volatilité, leur résistance au feu, leurs propriétés épaississantes et rhéologiques, leur pouvoir lubrifiant (anti-usure, anti-frottement, additif EP, Extrême Pression), leur solubilité à
10 « façon » allant de l'hydrosolubilité à la liposolubilité avec des propriétés surfactantes dans les deux milieux et d'autres encore.

Dès lors, les applications possibles dans lesquelles peuvent
15 intervenir les polyesters issus des composés polyhydroxylés du groupe sélectionné précité par acylation au moins partielle, selon l'invention sont diverses et multiples.

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

- les lubrifiants moteurs et industriels, les graisses...
 - les fluides hydrauliques,
 - les lubrifiants de déformation et du travail des métaux,
 - 25 - les produits de démoulage et de poteyage,
 - l'exploration pétrolière, les mines, les tunneliers,
 - la cosmétique,
 - la détergence,
 - les encres, les revêtements textiles et papiers,
 - 30 - l'alimentation,
- la protection du bois
- les intermédiaires de synthèse
 - et bien d'autres encore...

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

EXEMPLES

5

Dans tous les exemples qui suivent, l'acylation au moins partielle des composés polyhydroxylés issus du groupe sélectionné précité, s'effectue dans la même installation expérimentale.

10

Pour ce faire, un réacteur de 250 millilitres est mis en œuvre, ce réacteur étant muni d'un dispositif d'agitation tournant à 300 tours/min, d'un système Dean-Stark monté en série avec un moyen de réglage de la pression interne (pompe à vide), d'un
15 moyen de création d'une atmosphère contrôlée par balayage d'azote et d'un moyen de chauffage, tous ces moyens étant contrôlés par des systèmes de régulation.

20

Dans l'ensemble des exemples suivants, on entend par « oligomères de carbonate de glycérol » un milieu réactionnel contenant environ :

25

- 20 à 25% d'oligomères contenant une ou plusieurs fonctions de carbonate linéaire appartenant aux structures de polycarbonates de glycérol, et aux copolymères [(α -hydroxyméthyl) oxyéthylène/ (α -hydroxyméthyl) éthylène carbonate.

30

- 35 à 40% d'oligomères ne contenant pas de fonctions carbonatées mais qui sont des polyglycérols spécifiques,
- 30% de carbonate de glycérol n'ayant pas réagis lors de la synthèse des oligomères,
- 10% de glycérol

Le taux d'hydroxyde de ce milieu est de 784 mg KOH/g.

Exemple 1 :

Cet exemple concerne l'acylation partielle d'un polycarbonate de glycérol par un anhydride lipophile qui est l'anhydride
5 maléique.

Le milieu réactionnel est formé de :

- 25,90 g d'oligomères de carbonate de glycérol 45,55 g
10 d'anhydride maléique,
 - le catalyseur de type acide se forme in situ dès le début de la réaction d'acylation. - la présence d'un catalyseur ajouté n'est pas nécessaire
- 15 On introduit d'abord dans le réacteur le polycarbonate de glycérol qui est porté à la température de 70°C, puis on ajoute l'anhydride maléique préalablement chauffé pour qu'il soit au moins partiellement fondu en créant un mélange biphasique.
- 20 Le mélange ainsi réalisé est porté à 80°C sous une forte agitation et à une pression de 10^5 Pascal jusqu'à la fusion totale de l'anhydride maléique.

Le mélange est alors porté à 130°C sous une agitation soutenue
25 et sous une pression de $2 \cdot 10^2$ Pascal pendant 5h30.

A l'issue de la réaction, le mélange réactionnel est composé de deux phases.

30 La phase supérieure du milieu réactionnel analysée en spectroscopie infra-rouge révèle qu'elle contient une proportion importante de chaînes grasses, que l'on ne retrouve pas dans la phase inférieure du milieu réactionnel. La présence dans les spectres FTIR de la phase supérieure du milieu réactionnel d'une

bande à la fréquence 1743 cm^{-1} , attribuable aux fonctions ester, d'une bande de fréquence 1715 cm^{-1} , attribuable à l'acide carboxylique formé lors de la réaction de l'anhydride d'acide, et d'une bande de fréquence 1801 cm^{-1} , attribuable à l'anhydride d'acide qui n'a pas réagi démontre que la réaction d'estérification du polycarbonate de glycérol par l'anhydride maléique a bien eu lieu.

L'acylation partielle des oligomères de carbonate de glycérol par une chaîne en C_4 a permis à ces composés d'acquérir un caractère fortement hydrophobe qu'ils n'avaient pas initialement.

Exemple 2 :

15

Cet exemple concerne l'acylation partielle d'un polycarbonate de glycérol par un acide lipophile qui est l'acide oléique.

Le milieu réactionnel est formé de :

20 - 25,18 g d'oligomères de carbonate de glycérol ayant 0,352 mol de fonction -OH

-99,46 g d'acide oléique représentant 0,353 mol de fonction acyle.

25

- 0,25 g de catalyseur : acide paratoluène sulfonique.

Le milieu réactionnel ainsi réalisé est porté à une température de consigne de 142°C sous une forte agitation et à une pression de $2,5 \cdot 10^5$ Pascal pendant 8h.

30

Le déroulement de la réaction est suivi par des prélèvements réguliers d'échantillons dans la phase supérieure du milieu réactionnel dont on mesure la viscosité cinématique, l'indice d'hydroxyde, et l'indice d'acide. On constate une augmentation

régulière au cours de la réaction de la viscosité cinématique des prélèvements, une diminution de l'indice d'acide, et une diminution de l'indice d'hydroxyde.

- 5 Au terme de la réaction, la viscosité cinématique mesurée à 40°C est alors passée de 21,8 à 62,6 cSt, et l'indice d'acide diminue, passant de 200 à 83,5. Le rendement d'estérification peut être calculé et apparaît être de 58%.
- 10 On pèse et on analyse alors la matière récupérée dans le Dean Stark et dans le piège à vapeurs. Cette matière récupérée apparaît être composée très majoritairement (99%) d'eau issue essentiellement de la réaction d'estérification avec des traces de glycérol : ainsi on a recueilli 4,16 g d'eau soit 0,228 mol,
- 15 ce qui donnerait un rendement d'estérification de 64% comparable à celui calculé à partir des indices d'acide.

Ainsi, une acylation partielle des fonctions OH des chaînes de polycarbonate de glycérol, par l'acide oléique a bien été

20 obtenue.

Exemple 3 :

Cet exemple concerne l'acylation partielle d'un polycarbonate de

25 glycérol par transestérification au moyen d'un ester méthylique de tournesol oléique.

Le milieu réactionnel est formé de :

- 30 - 24,94 g d'oligomères de carbonate de glycérol ayant 0,34 g mol de fonction -OH
-107,79 g d'ester méthylique de tournesol représentant 0,364 mol de fonction acyle.

- 1,41 g de catalyseur : méthylate de sodium.

Ce milieu réactionnel réalisé dans le réacteur est porté à une température de consigne de 142°C sous une forte agitation de 300
5 tours/min et à une pression de $2,5 \cdot 10^5$ Pascal pendant 8h.

Le déroulement de la réaction est suivi par des prélèvements réguliers d'échantillons dont on mesure la viscosité cinématique, et l'indice d'hydroxyde. Les mesures des indices
10 d'acide donnent des valeurs qui restent quasiment nulles pendant tout le déroulement de la réaction.

On constate une augmentation régulière au cours de la réaction de la viscosité cinématique des prélèvements, tandis que
15 l'indice d'hydroxyde suit une courbe en cloche. Cette dernière s'explique par le passage progressif dans la phase lipophile de chaînes oligomères de carbonate de glycérol faiblement acylées, puis de l'augmentation progressif de leur taux d'acylation.

20 La réaction est arrêtée après 8h à la température de consigne : le milieu réactionnel est presque devenu monophasique. La viscosité cinématique mesurée à 40°C est alors passée de 4,5 à 45,2 cSt et le taux d'hydroxyde atteint 34 mgKOH/g.

25 On pèse et on analyse alors la matière récupérée dans le Dean Stark et dans le piège à vapeurs et on trouve que cette matière est majoritairement de méthanol (91%) avec un peu d'eau (7%), et des traces de glycérol et de carbonate de glycérol. Le méthanol recueilli est issu de la réaction de transestérification de
30 l'ester méthylique par les oligomères de carbonate de glycérol. On a recueilli 10,2 g de matière, soit 0,291 mol de méthanol, ce qui donne un rendement d'estérification de 83% des fonctions OH disponibles.

Il est ainsi prouvé qu'une transestérification partielle de l'ester méthylique de tournesol par les fonctions -OH des chaînes oligomères de carbonate de glycérol a bien été obtenue.

5 **Exemple 4 :**

Cet exemple concerne l'acylation partielle d'un polycarbonate de glycérol par une réaction d'interestérification au moyen d'une huile de tournesol oléique lipophile.

10

Le milieu réactionnel est formé de :

- 25,06 g d'oligomères de carbonate de glycérol ayant 0,351 g mol de fonction -OH

15

-103,5 g d'huile de tournesol oléique représentant 0,351 mol de fonction acyle,

- 1,26 g de catalyseur : méthylate de sodium.

20

Ce milieu réactionnel est porté à une température de 142°C, sous forte agitation de 300 tours/min et est soumis à la pression réduite de $2,5 \cdot 10^2$ bars.

25

La réaction est arrêtée après 8h à la température de consigne. La viscosité cinématique mesurée à 40°C est alors passée de 41,4 à 158,7 cSt.

30

On analyse la faible quantité de matière récupérée dans le Dean Stark on trouve que cette matière est composée majoritairement de glycérol et de carbonate de glycérol.

Exemple 5 :

Cet exemple concerne l'acylation partielle d'un polycarbonate de glycérol par une réaction d'estérification consécutive au moyen d'un mélange de deux acides lipophiles.

5 Le milieu réactionnel est formé de :

- 40,96 g d'oligomères de carbonate de glycérol ayant 0,573 g mol de fonction -OH

10 -98,07 g d'un mélange composé à 50% en poids d'acide oléique et 50% en poids d'acide tridécanedioïque représentant 0,576 mol de fonction acyle,

- 0,41 g de catalyseur : acide paratoluène sulfonique.

15

Le milieu réactionnel est porté à la température de consigne de 142°C, sous forte agitation et est soumis à la pression réduite de $2,5 \cdot 10^2$ Pascal.

20 La réaction est arrêtée après 8h à la température de consigne : le milieu réactionnel est devenu totalement monophasique. Après refroidissement, le milieu réactionnel a la consistance d'une graisse.

25 L'indice d'acide diminue, passant de 328 à 121. Cette diminution de l'indice donne un rendement d'estérification de 50%, en tenant compte du fait que l'on n'a plus qu'une seule phase.

On pèse et on analyse alors la matière récupérée dans le Dean
30 Stark et dans le piège à vapeurs et on trouve que cette matière est très majoritairement (97%) d'eau, avec des traces de glycérol. Cette eau est issue essentiellement de la réaction d'estérification. On a recueilli 5,64 g de matière, soit 0,304 mol d'eau, ce qui donnerait un rendement d'estérification de 53%

des fonctions OH disponibles, résultat comparable à celui calculé à partir des indices d'acide.

Ainsi une estérification partielle des fonctions OH des chaînes
5 oligomères de carbonate de glycérol, par l'acide oléique a bien été obtenue.

Exemple 6 :

10 Cet exemple concerne l'acylation totale de polycarbonate de glycérol par de l'anhydride acétique.

Le milieu réactionnel est formé de :

15 - 22,5 g d'oligomères de carbonate de glycérol ayant 0,315mol de fonction -OH

-85 g d'anhydride acétique représentant 0,315 mol de fonction acyle,

20

- un catalyseur ajouté n'est pas nécessaire, car le catalyseur réactionnel se forme in situ dès l'amorce de la réaction d'acylation.

25 Ce milieu réactionnel réalisé dans le réacteur est porté à une température de consigne de 50°C sous forte agitation de 300 tours/min et à une pression de $2,5 \cdot 10^2$ Pascal pendant 2h30.

30 A l'issue de la réaction, la pression dans le réacteur est maintenue à $2,5 \cdot 10^2$ Pascal et la température est également maintenue à 50°C jusqu'à la distillation de l'acide acétique formé lors de l'acylation.

La mesure du taux d'hydroxyle du milieu réactionnel final acylé, déduction faite de l'influence de l'acide acétique résiduel, donne un résultat nul prouvant que l'acylation des fonctions OH du milieu oligomérisé est complète.

5

Un spectre IR du milieu réactionnel acylé montre l'apparition d'une bande à la fréquence 1743 cm^{-1} , attribuable aux fonctions ester, et d'une bande de fréquence 1715 cm^{-1} , attribuable à l'acide carboxylique formé lors de la réaction de l'anhydride acétique.

10

10 g du milieu réactionnel estérifié sont mélangés avec 50 ml d'eau et 50 ml d'hexane dans une ampoule à décanter, et soumis à une agitation vigoureuse. La phase aqueuse et la phase organiques sont récupérées séparément et évaporées à l'évaporateur rotatif. Les résultats des évaporations donnent chacun une fraction respectivement hydrophile et lipophile. La masse de la fraction lipophile récupérée est très inférieure à celle de la fraction hydrophile.

15

20 L'analyse en IR des fractions récupérées montre que les deux fractions sont composées d'esters, et que la fraction hydrophile contient des composés à fonctions carbonate cyclique, alors que la fraction lipophile n'en contient pas.

25 L'acylation par l'estérification des polymères de carbonate de glycérol par une chaîne en C_2 a permis à ces composés d'acquérir un caractère hydrophobe.

Exemple 7 :

30

Cet exemple concerne l'acylation complète de polycarbonate de glycérol au moyen de l'anhydride caproïque.

Le milieu réactionnel est formé de :

- 20,0 g d'oligomères de carbonate de glycérol ayant 0,28 mol de fonction -OH

5 -132 g d'anhydride caproïque représentant 0,28 mol de fonction acyle,

- un catalyseur ajouté n'est pas nécessaire, car le catalyseur réactionnel se forme in situ dès l'amorce de la réaction d'acylation. .

10

La réaction est menée pendant 4h30, sous agitation, à la température de 110°C. La pression dans le réacteur lors de la réaction est réduite à $2 \cdot 10^2$ Pascal, afin de déplacer la réaction dans le sens de la formation de l'ester, par distillation de
15 l'acide caproïque formé lors de l'acylation.

Un spectre IR du milieu réactionnel estérifié montre l'apparition d'une bande à la fréquence 1743 cm^{-1} , attribuable aux fonctions ester, d'une bande de fréquence 1715 cm^{-1} ,
20 attribuable à l'acide carboxylique formé suite à la réaction de l'anhydride d'acide, et d'une bande de fréquence 1810 cm^{-1} , attribuable à l'anhydride d'acide qui n'a pas réagi.

Par la suite, 10 g du milieu réactionnel acylé sont mélangés
25 avec 50 ml d'eau et 50 ml d'hexane dans une ampoule à décanter, et soumis à une agitation vigoureuse. La phase aqueuse et la phase organiques sont récupérées séparément et évaporées à l'évaporateur rotatif. Les résultats des évaporations donnent chacun une fraction respectivement hydrophile et lipophile. La
30 masse de la fraction lipophile récupérée est très supérieure à celle de la fraction hydrophile.

L'analyse en Infra-Rouge des fractions récupérées montre que les deux fractions sont composées d'esters.

L'estérification des polymères de carbonate de glycérol par une chaîne en C₆ a permis à ces composés d'acquérir un caractère fortement hydrophobe qu'ils n'avaient pas antérieurement.

5 **Exemple 8** :

Cet exemple concerne l'acylation partielle à l'échelle semi-industrielle de polycarbonate de glycérol (PCG) au moyen d'une huile de tournesol à 90% d'acide oléique (production pilote P1) ou d'oléate de triméthyl ol propane (production pilote P2).

Le milieu réactionnel (P1) est formé

- d'oligomères de carbonate de glycérol (PCG)
- d'huile de tournesol oléique
- et de catalyseur (méthylate de sodium).

15

Chaque composé du milieu réactionnel intervenant selon des quantités proportionnelles à celles de l'exemple 4.

Le milieu réactionnel (P2) est formé

- 20
- d'oligomères de carbonate de glycérol (PCG)
 - d'oléate de triméthyl ol propane
 - et de catalyseur (méthylate de sodium).

Chaque composé du milieu réactionnel intervenant selon des quantités proportionnelles à celles de l'exemple 4.

25

Les conditions opératoires sont inspirées de l'exemple 4 :

- le réacteur mis en œuvre a une contenance de 50 litres et est muni d'une double enveloppe permettant la régulation homogène de la température du milieu réactionnel à 142°C ± 1°C
- 30

- la pression réduite à laquelle le milieu réactionnel est soumis est de 3.10^2 Pascal grâce à une pompe à anneau liquide.
- Le milieu réactionnel est soumis à une double agitation provoquée par une ancre/racleur tournant à 40 tours par minute et un disperseur qui est un disque dentelé tournant à 1500 tours par minute.

Cette double et forte agitation permet de bien disperser les gouttelettes du mélange réactionnel initial hydrophile dans un milieu lipophile (l'huile de tournesol) et avec des catalyseurs solides. Ceci explique une cinétique plus rapide, un rendement d'estérification plus élevé et des propriétés de lipophilie (solubilité, pouvoir épaississant etc...) plus intéressantes :

- L'avancement de la réaction est évalué de manière indirecte par la solubilisation du PCG dans l'huile de tournesol et par la « stabilisation » de la viscosité du milieu réactionnel.
- Cette stabilisation est obtenue au bout de 2 à 6 heures.

Au terme de la réaction, c'est-à-dire dès lors qu'a été constaté la stabilisation de la viscosité du milieu réactionnel, le milieu réactionnel final a été observé, la viscosité mesurée à 40°C ainsi que l'indice d'hydroxyle, à comparer à l'indice d'hydroxyle du glycérol et du polycarbonate de glycérol mis en œuvre dans l'acylation.

Les observations et résultats sont regroupés dans le tableau (1) ci-après :

<u>TABLEAU 1</u>	Essai pilote P1	Essai pilote P2		
Aspect	Huile de tournesol à 90% en acide oléique	Oléate de triméthyl ol propane	Glycérol	Polycarbonate de glycérol
Milieu réactionnel final	Homogène 1 phase	Homogène 1 phase		
Viscosité à 40°C en cSt*	310	2500		
Indice d'hydroxyle en mg KOH/g	160	120	650	785

* viscosité à 40°C de l'huile de tournesol haute teneur en acide oléique est de 40 cSt

5

L'évolution des viscosités et des indices d'hydroxyle prouvent bien l'acylation au moins partielle selon l'invention du polycarbonate de glycérol par un acide organique.

10 Exemple 9 :

Application des esters selon l'invention à la lubrification : ces esters étant en mélange dans de l'huile de tournesol à haute teneur en acide oléique exempts de tout autre additif de

15 performance

a) Propriétés épaississantes :

Les esters selon l'invention provenant de l'exemple n°8 (P1) sont totalement solubles dans les bases lubrifiantes pétrolières naturelles ou synthétiques. Ils sont testés en dilution dans l'huile de tournesol à haute teneur oléique.

5

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 +/- 10%, mesuré à 40°C.

Ainsi pour avoir une classification de grade ISO46 ou ISO68, on mélange de l'huile de tournesol à haute teneur en acide oléique avec le milieu réactionnel selon la quantité nécessaire dudit milieu réactionnel pour obtenir une viscosité de 46 cSt du mélange à une température de 40°C pour le grade ISO46 et pour obtenir une viscosité de 68 cSt du mélange à la même température pour le grade ISO68.

Enfin l'ester selon l'invention est soumis tel quel à une mesure de viscosité à 100°C et à 40°C.

Toutes les données expérimentales sont réunies dans le tableau 2

30 b) 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 essais suivants ont été conduits avec des billes aciers 100C6 en
5 comparaison avec de l'huile de tournesol à haute teneur oléique.

c) Propriétés rhéologiques à basse température :

On a déterminé le point d'écoulement des polyesters de
10 polycarbonate de glycérol (P1) de l'exemple 8 selon la norme ASTM D97.

Tous les résultats expérimentaux ont été rassemblés dans le tableau 2 ci-après et il apparaît que les résultats concernant
15 les polyesters de polycarbonate de glycérol sont meilleurs que ceux concernant le témoin, à savoir : l'huile de tournesol.

Toutes les données expérimentales sont réunies dans le tableau
2.

20

Tableau 2 :

	ISO46	ISO68	Huile de tournesol à haute teneur oléique
Viscosité à 40°C (cSt)	44	62	39.7
Viscosité à 100°C (cSt)	8.9	11	8.7
Indice de viscosité (VI)	188	172	207
Usure (mm)	0.5-0.6	0.5-0.6	0.6-0.7
Extrême-Pression (kg)	160-170	160-170	120-130
Point d'écoulement (°C)	- 19	- 21	- 15

Il est constaté que tous les essais conduits à partir de l'ester selon l'invention apportent des résultats au moins égaux à ceux procurés par le témoin mais quasiment toujours supérieurs à ceux du témoin.

5

Exemple 10 :

Résistance à l'inflammation (esters issus de l'exemple 8 - P1)

- 10 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
15 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
20 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
25 premiers paramètres.

- b) une classification de dangerosité à l'inflammation est donnée dans le tableau suivant : plus le RI ou le RL est élevé, plus le fluide hydraulique est difficilement inflammable et sa longueur
30 de flamme faible.

Tableau 3 : INFLAMMABILITE (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		

L'ester suivant l'invention a été testé en mélange avec de
5 l'huile de tournesol à haute teneur oléique selon les grades
ISO46 et ISO68, par comparaison avec cette même huile de
tournesol à haute teneur oléique.

Toutes les données expérimentales sont réunies dans le tableau
10 4.

Tableau 4 :

	RI et classe	RL et classe
Huile de tournesol à haute teneur oléique.	10 classe H	7 classe E
ISO46 avec esters	11 classe H	8 classe E
ISO68 avec esters	14 classe G	8 classe E

15 Les résultats issus de ce tableau montrent que l'augmentation de
la quantité de l'ester dans l'huile de tournesol à haute teneur
oléique (en passant de l'ISO46 à l'ISO68) améliore
l'inflammabilité du mélange soumis au test de résistance à
l'inflammation, non seulement par la mise en œuvre de polyester
20 selon l'invention, mais aussi par l'augmentation de sa
concentration dans le milieu, en passant de l'ISO46 à l'ISO68.

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, car chaque composé a sa température de flamme. Ces mesures de chaleur de combustion, ont été réalisées non seulement sur l'ester selon l'invention seul ou en mélange avec de l'huile de tournesol à haute teneur oléique, mais aussi sur des produits types.

Tous les résultats de chaleur de combustion sont donnés dans le tableau 5.

Tableau 5 :

Echantillons	Chaleur de combustion (kJ/g)
Huiles minérales	44
Heptane	40.2
Esters végétaux	39.2
Esters phosphates	34.8
Huile de tournesol à haute teneur oléique	39.6
Ester (exemple 8 - P1)	36.8
Composition selon l'invention de l'exemple 8 - P1 en mélange dans de l'huile de tournesol à haute teneur oléique selon le grade ISO46	39.2
Composition selon l'invention de l'exemple 8 - P1 en mélange dans de l'huile de tournesol à haute teneur oléique selon le grade ISO68	38

Exemple 11 : Séparation des composants d'un mélange par distillation « moléculaire » ou à « court chemin » :

Le polyester de polycarbonate de glycérol (EPCG) de l'exemple 8 (P1) est en fait un milieu réactionnel brut issu de la réaction d'inter estérification entre du polycarbonate de glycérol (PCG) et de l'huile de tournesol à haute teneur oléique (HOSO) dans un ratio 25/75.

Comme la composition selon l'invention issue de l'exemple 8 - P1 est formée d'esters de polycarbonate de glycérol, de polycarbonate de glycérol, d'huile de tournesol à haute teneur oléique et d'autres composés résultant de la réaction, une distillation moléculaire ou à « court chemin », a été pratiquée, cette méthode 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 égal au libre parcours moyen de chaque constituant à l'état gazeux.

- L'appareillage de distillation moléculaire utilisé est un modèle du type laboratoire, référencé KDT6 de débit théorique de 2 Kg/h tel que commercialisé par la société U.I.C (GMBH).

- L'installation de distillation a été mise sous un vide (pression réduite) de 10^2 Pascal puis la température, pour provoquer la distillation, a été portée de 110°C à 200°C par palier de 10°C : un début de distillation est apparu à partir de 200°C.

Les conditions et résultats quantitatifs de cette distillation sont réunis dans le tableau 6.

Tableau 6 :

5

Température °C	Pression mb	Distillat (g)	Résidu (g)	Débit (g/h)
200	5.10^2	20	172	600
220	5.10^2	35.5	123.2	476
250	5.10^2	74.5	115.24	517

Les fractions par niveau de température de distillats et de résidu issus du tableau 6 ont été soumises à caractérisation par la mesure de leur viscosité à 40°C, et par la mesure de leur indice d'hydroxyle et ce, par comparaison avec le polycarbonate de glycérol (PCG) mis en œuvre dans l'estérification de l'exemple 8-P1 et du glycérol.

10

Tous les résultats de caractérisation ont été réunis dans le tableau 7.

15

Tableau 7 :

Température °C	Viscosité cSt à 40°C <u>Distillats</u>	Indice hydroxyle <u>Distillats (mg</u> <u>KOH/g)</u>	Indice hydroxyle <u>Résidus (mg</u> <u>KOH/g)</u>
Essai 110-200	310	405	129
200	320	450	131
220	340	425	152
250	285	415	156
PCG		784	
Glycérol		651	

20 Ces résultats montrent :

- 5 - qu'avec ces valeurs d'indices d'hydroxyle et de viscosité voisines, les distillats sont des esters partiels de PCG avec des masses moléculaires comparables (même viscosité) mais dont les points d'ébullition se différencient par des structures chimiques différentes.
- 10 - Que les résidus sont fondamentalement différents des distillats, plus proches d'esters totaux ayant de faibles indices d'hydroxyle, et de viscosité de plus en plus importante suivant la température de distillation.
- 15 - Que chaque résidu est potentiellement chimiquement et physiquement différents puisque le pouvoir épaississant de chacun d'entre eux, dès lors qu'il est mis en œuvre à raison de 5% en poids, dans les bases du tableau 8 suivant, est différent.

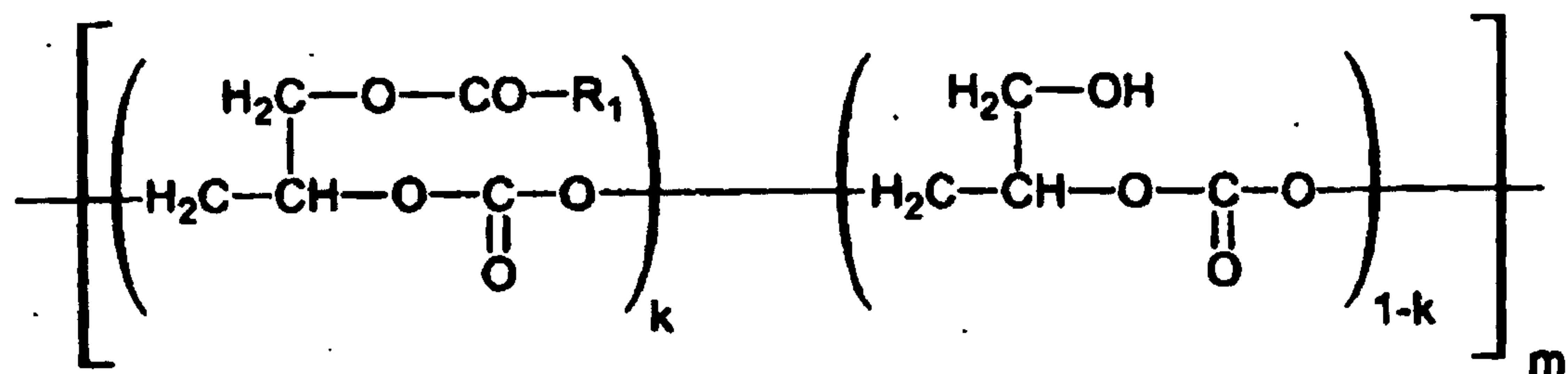
Tableau 8 :

Bases (Mélange = 5% résidu/base)	Résidu 200°C			Résidu 250°C	
	Viscosité de la base en cSt	Viscosité du mélange en cSt	Augmentation de l'épaississement du mélange en %	Viscosité mélange cSt	Augmentation de l'épaississement du mélange en %
Base minérale 150SN	30	34	13	43	43
Polyalphaoléfine PAO10	63	69	9.5	106	68
Naphthénique T9	9	11	22	13	44
Oléate de triméthyl ol propane	46	55	19.6	70	52
Huile de tournesol HO	40	60	50		
Oléate de méthyle	5	6.2	24	6	20
Oléate d'octyle	9	11	22	11	22
Oléate d'isopropyle	5	10	100	6	20
Mono oléate de sorbitan	296	298	0	297	0
Oléate de penta érythritol	67	78	16	76	13
Oléate de néo pentyl glycol	29	35	21	44	52

REVENDICATIONS

1. Compositions de polyesters au moins partiellement acylés de composés polyhydroxylés en mélange constitué de polycarbonates de glycérol, de polyglycérols spécifiques, de copolymères [(α -hydroxyméthyl) oxyéthylène/(α -hydroxyméthyl) éthylène carbonate], de copolymères [(α -hydroxyalkyl) oxyéthylène/(α -alkyl) éthylène carbonate] et de copolymères [(α -alkyl) oxyéthylène/(α -hydroxyalkyl) oxyéthylène], caractérisées en ce que lesdits polyesters au moins partiellement acylés de composés polyhydroxylés répondent aux formules générales suivantes, dans lesquelles « k » est le taux d'acylation compris entre 0,01 et 1, bornes incluses :

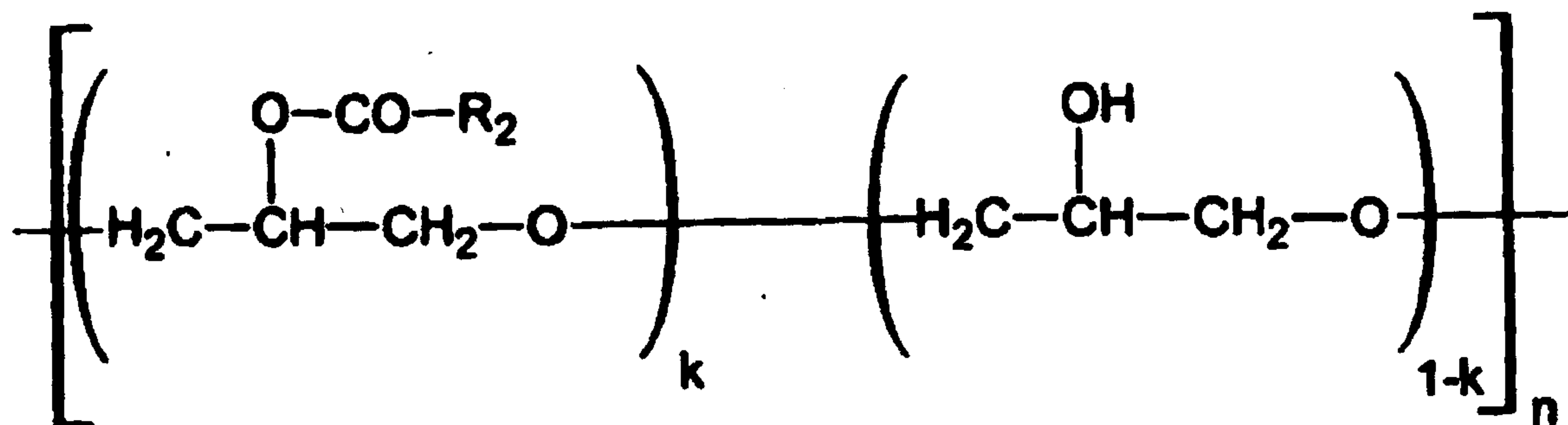
a) pour les polyesters des polycarbonates de glycérol au moins partiellement acylés :



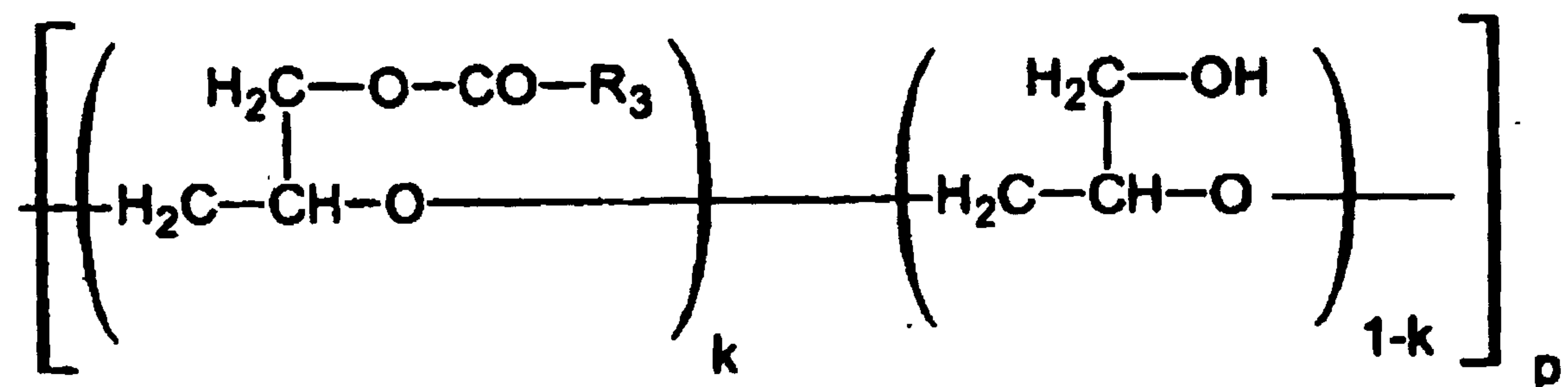
dans laquelle « m » est au moins égal à 2 ;

b) pour les polyesters des polyglycérols spécifiques au moins partiellement acylés :

b1)



ou b2)

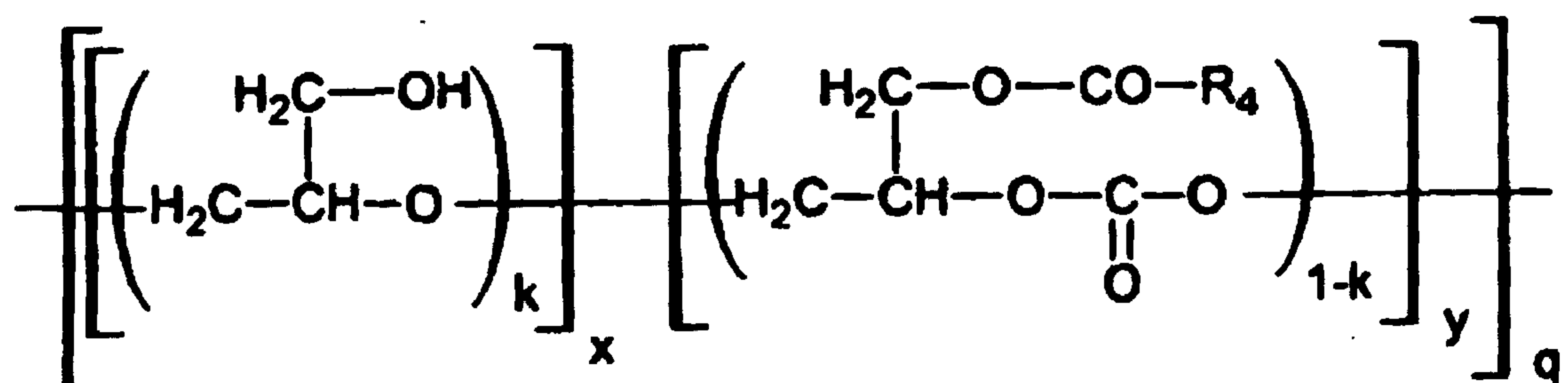


ou b1) et b2),

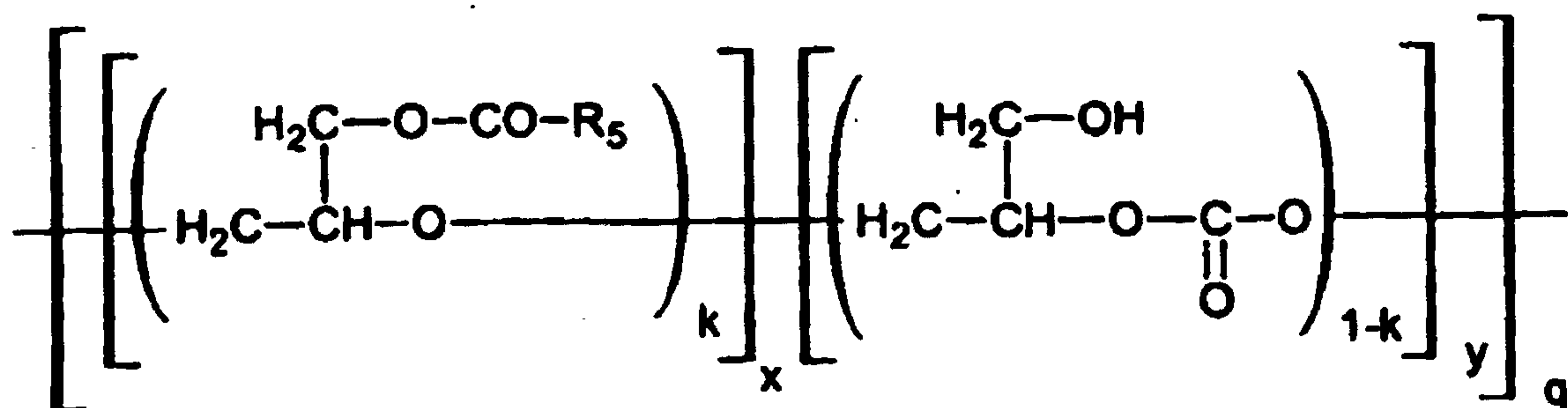
dans laquelle « n » et « p » prennent une valeur comprise entre 2 et 150, bornes incluses ;

c) pour les polyesters des copolymères [(α-hydroxyméthyl) oxyéthylène (α-hydroxyméthyl) éthylène carbonate)] au moins partiellement acylés :

c1)



ou c2)



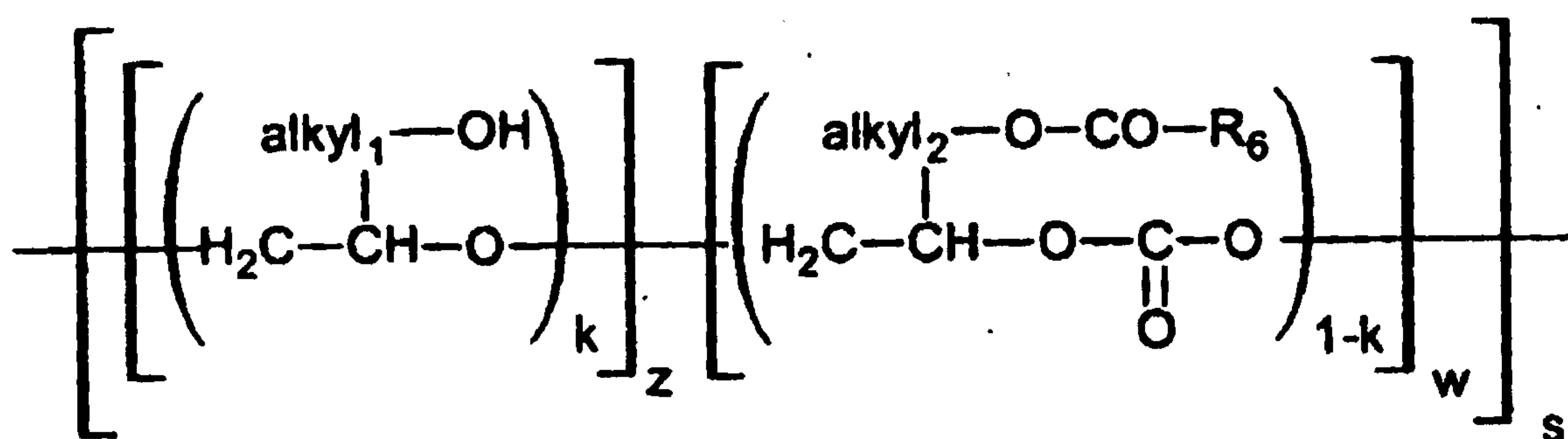
ou c1) et c2),

dans lesquelles « x » prend une valeur comprise entre 2 et 100, bornes incluses, « y » prend une valeur comprise entre 2 et 100, bornes

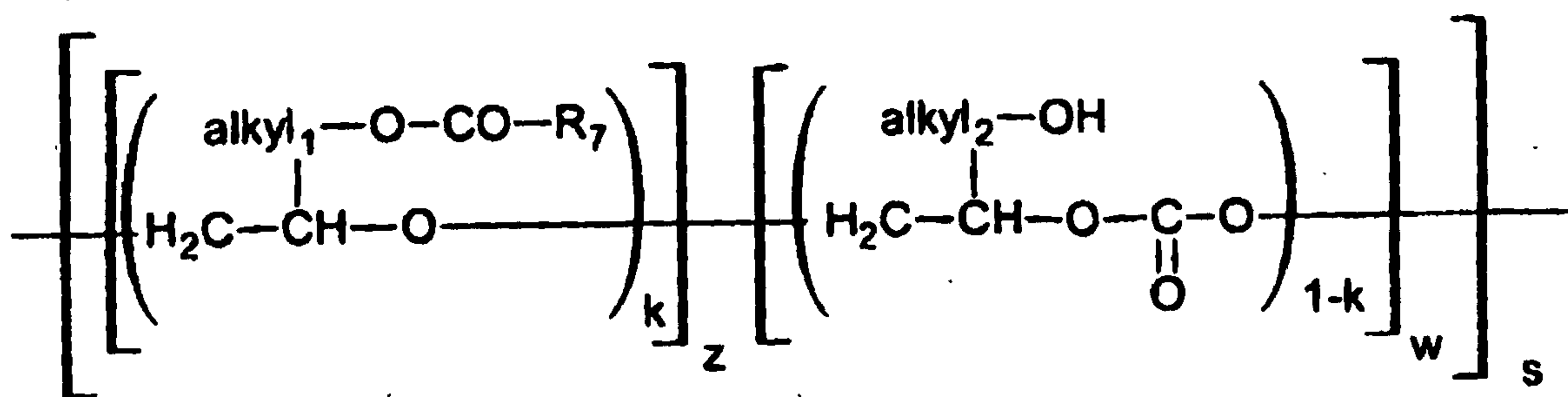
incluses, et « q » prend une valeur comprise entre 2 et 100, bornes incluses ;

d) pour les polyesters des copolymères [(α-hydroxyalkyl) oxyéthylène/(α-alkyl) éthylène carbonate] dans lesquels l'un au moins des α-alkyl₁ et α-alkyl₂ est une chaîne hydrocarbonée hydroxylée en C₁ à C₄ au moins partiellement acylés, alors que l'autre α-alkyl est une chaîne hydrocarbonée en C₁ à C₄ :

d1)



ou d2)

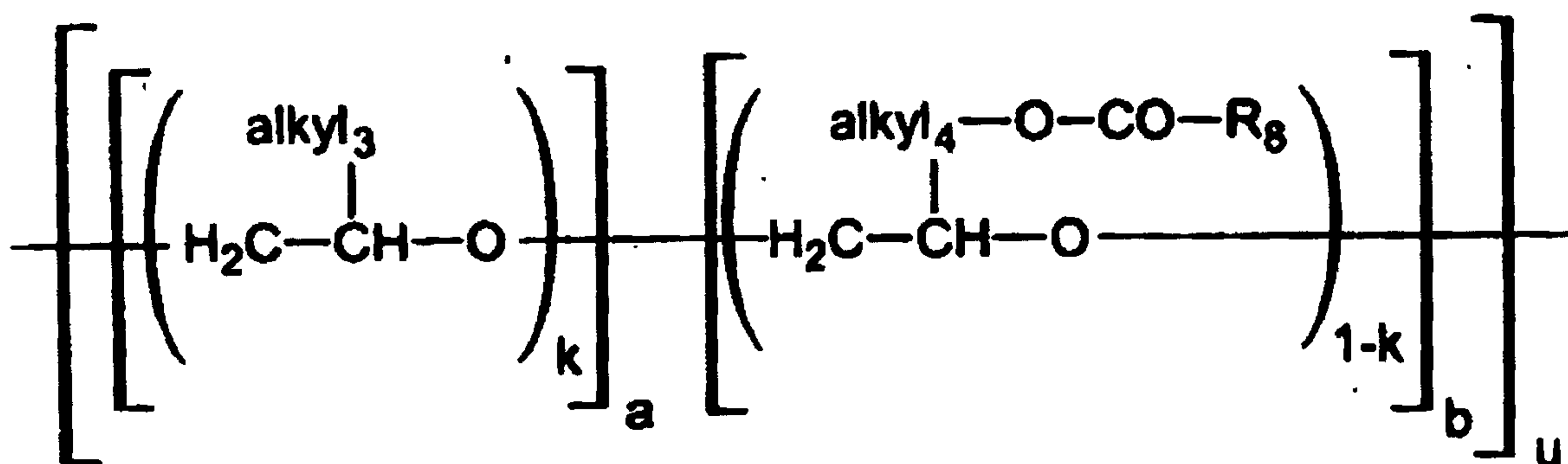


ou d1) et d2),

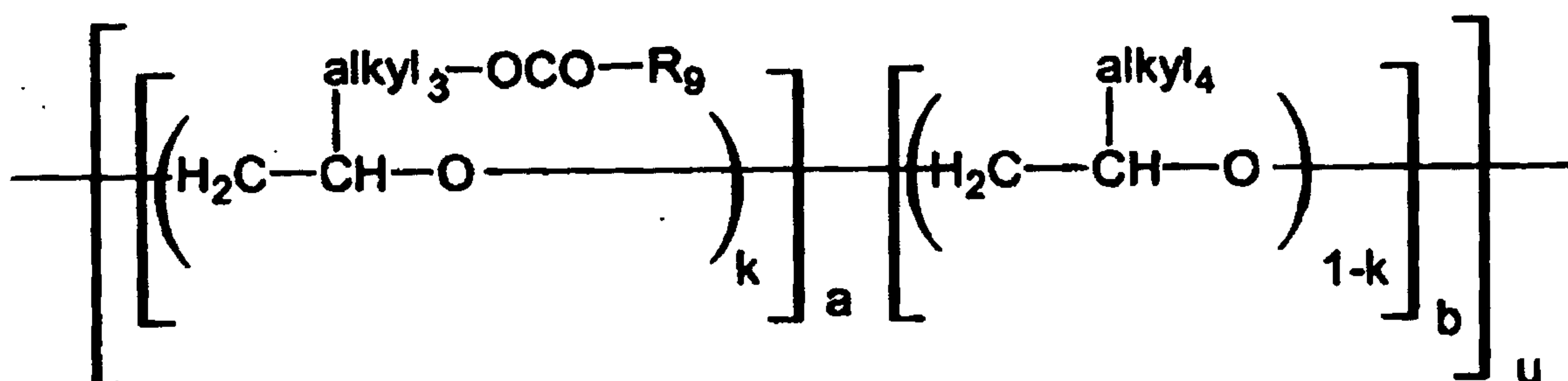
dans laquelle « z » prend une valeur comprise entre 2 et 100, « w » prend une valeur comprise entre 2 et 100 et « s » prend une valeur comprise entre 2 et 100 ; et

e) pour les polyesters des copolymères [(α-alkyl) oxyéthylène/(α-hydroxyalkyl) oxyéthylène] au moins partiellement acylés représentés par la formule générale :

e1)



et e2)



dans laquelle « a » prend une valeur comprise entre 2 et 100, « b » prend une valeur comprise entre 2 et 100 et « u » prend une valeur comprise entre 2 et 100, tandis que l'alkyl₃ et l'alkyl₄ sont H ou une chaîne hydrocarbonée en C₁ à C₄, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ et R₉ étant des chaînes hydrocarbonées en C₁ à C₄₃, saturées ou insaturées, éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles ou époxy ou ces deux fonctions, et pouvant être identiques ou différentes.

2. Compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce que « m » est compris entre 2 et 100, bornes incluses.

3. Compositions selon la revendication 1 ou 2, caractérisées en ce que les polyesters procèdent d'une réaction d'acylation simple, partielle ou totale, entre l'un au moins des composés polyhydroxylés du mélange et un composé d'acylation qui est un monoacide carboxylique R-COOH ou un chlorure d'acide carboxylique R-COCl, dans lesquels R est une chaîne hydrocarbonée en C₁ à C₄₃, saturée ou insaturée, éventuellement fonctionnalisée par des fonctions hydroxyles ou époxy ou ces deux fonctions.

4. Compositions selon la revendication 1 ou 2, caractérisées en ce que les polyesters procèdent d'une réaction d'acylation simple-mixte, partielle ou totale, entre l'un au moins des composés polyhydroxylés du mélange et au moins deux composés d'acylation qui sont des acides monocarboxyliques $R\text{-COOH}$ différents les uns des autres ou des chlorures d'acides carboxyliques $R\text{-COCl}$, dans lesquels R est une chaîne hydrocarbonée en C_1 à C_{43} , saturée ou insaturée, éventuellement fonctionnalisée par des fonctions hydroxyles ou époxy ou ces deux fonctions.

5. Compositions selon la revendication 1 ou 2, caractérisées en ce que les polyesters procèdent d'une réaction d'acylation complexe-simple, partielle ou totale, entre l'un au moins des composés polyhydroxylés du mélange, avec un seul composé d'acylation qui est un diacide carboxylique aliphatique $HO\text{-CO-R-CO-OH}$ ou aromatique ou un anhydride d'acide carboxylique $R\text{-CO-O-CO-R'}$, dans lesquels R et R' sont des chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{43} , saturées ou insaturées, éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles ou époxy ou ces deux fonctions.

6. Compositions selon la revendication 5, caractérisées en ce que les polyesters procèdent de la réaction d'acylation complexe-simple, partielle ou totale du type intermoléculaire, par pontage par le biais des fonctions acides et des fonctions hydroxyles entre au moins deux molécules de l'un au moins des composés polyhydroxylés du mélange et une molécule de l'un au moins des composés d'acylation.

7. Compositions selon la revendication 5, caractérisées en ce que les polyesters procèdent de la réaction d'acylation complexe-simple, partielle ou totale du type intramoléculaire, par pontage entre deux sites hydroxylés de la même molécule polyhydroxylée du mélange au moyen des deux fonctions acides du composé d'acylation.

8. Compositions selon la revendication 1 ou 2, caractérisées en ce que les polyesters procèdent d'une réaction d'acylation complexe-mixte, partielle ou totale, entre au moins un composé polyhydroxylé du mélange et au moins deux composés d'acylation différents qui sont des acides

dicarboxyliques HO-CO-R-COOH différents ou des anhydrides d'acides carboxyliques R-CO-O-CO-R' différents, dans lesquels R et R' sont des chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{43} , saturées ou insaturées, éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles ou époxy ou ces deux fonctions.

9. Compositions selon la revendication 8, caractérisées en ce que les polyesters procèdent de la réaction d'acylation complexe-mixte, partielle ou totale du type intermoléculaire, par pontage au moyen de fonctions hydroxyles entre au moins deux molécules polyhydroxylées du mélange, et au moins deux composés d'acylation différents appartenant au groupe des acides dicarboxyliques différents ou des anhydrides d'acides carboxyliques différents par le biais des fonctions acides ou des fonctions hydroxyles.

10. Compositions selon la revendication 8, caractérisées en ce que les polyesters procèdent de la réaction d'acylation complexe-mixte, partielle ou totale du type intramoléculaire, par une réaction de site à site entre les deux sites acides de l'un des composés d'acylation dicarboxylique et deux sites hydroxylés d'une même chaîne de l'une des molécules polyhydroxylées et entre les deux sites acides d'un autre des composés d'acylation dicarboxylique et deux sites hydroxylés d'une même chaîne ou d'une autre chaîne de l'un ou de plusieurs des molécules polyhydroxylées.

11. Compositions selon la revendication 1 ou 2, caractérisées en ce que les polyesters procèdent d'une réaction d'acylation simple par transestérification, partielle ou totale, entre l'un au moins des composés polyhydroxylés du mélange et un composé d'acylation qui est un monoester de formule R-CO-O-R' , dans lequel R et R' sont des chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{43} , saturées ou insaturées, éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles ou époxy ou ces deux fonctions.

12. Compositions selon la revendication 11, caractérisées en ce que les monoesters sont des esters méthyliques d'huile de coco, de palme, de colza, de tournesol ou de ricin.

13. Compositions selon la revendication 1 ou 2, caractérisées en ce que les polyesters procèdent d'une réaction d'acylation simple-mixte, partielle ou totale, de type par transestérification, entre l'un au moins des composés polyhydroxylés du mélange et au moins deux composés d'acylation qui sont des monoesters $R-CO-O-R'$ et $R''-CO-OR'''$, dans lesquels R , R' , R'' et R''' sont des chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{43} , saturées ou insaturées, éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles ou époxy ou ces deux fonctions, R , R' , R'' et R''' pouvant être différents ou identiques sous la réserve que R ou R' est différent de R'' et R''' .

14. Compositions selon la revendication 1 ou 2, caractérisées en ce que les polyesters procèdent d'une réaction d'acylation complexe-simple, partielle ou totale, de type par transestérification, entre l'un au moins des composés polyhydroxylés du mélange et un seul composé d'acylation qui est un diester de formule $R'-CO-O-R-CO-O-R''$ ou un monoester d'un diacide carboxylique de formule $R'-O-CO-R-CO-OH$, dans lesquels R , R' et R'' sont des chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{43} , saturées ou insaturées, éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles ou époxy ou ces deux fonctions, R , R' et R'' pouvant être identiques ou différents.

15. Procédé catalytique d'acylation au moins partielle de compositions constituées d'un mélange de composés polyhydroxylés qui sont des polycarbonates de glycérol, des polyglycérols spécifiques, des copolymères $[(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{ éthylène carbonate}]$, des copolymères $[(\alpha\text{-hydroxyalkyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-alkyl}) \text{ éthylène carbonate}]$, et des copolymères $[(\alpha\text{-alkyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-hydroxyalkyl}) \text{ oxyéthylène}]$, tels que définis selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la réaction catalytique d'acylation au moins partielle s'effectue dans un milieu réactionnel hétérogène biphasique, de type liquide/liquide formé des composés polyhydroxylés à acyler et d'un composé d'acylation de formule $Y-R-CO-X$, dans lequel X est $-OH$ (acide), Cl (chlorure) ou $-O-R'$ (ester) et Y est H quand le composé acylé est monofonctionnel et est $-COOH$ (acide) ou $-CO-O-R''$ (ester) quand le composé acylé est au moins bi-fonctionnel, R , R' et R'' étant des chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{43} , saturées ou insaturées, éventuellement fonctionnalisée par des fonctions hydroxyles

ou époxy ou ces deux fonctions, le milieu réactionnel hétérogène biphasique étant caractérisé en ce que :

- (i) le catalyseur y est dispersé quand il ne se forme pas « in situ » dès l'amorce de la réaction d'acylation ;
- (ii) il est porté à une température d'au plus 220°C ;
- (iii) il est soumis à une pression comprise entre 10^5 Pascal et $1,5 \cdot 10^2$ Pascal, au cours de la réaction ; et
- (iv) il est soumis à une agitation mécanique tout au long de la réaction.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que la quantité de composés d'acylation mise en oeuvre est comprise entre 0,4 et 6 fois la quantité stoechiométrique pour une mole de composés polyhydroxylés.

17. Procédé selon la revendication 15 ou 16, caractérisé en ce que les composés polyhydroxylés en mélange à acyler au moins partiellement sont soumis à l'acylation au moins partielle suivie de l'extraction d'au moins un composé polyhydroxylé au moins partiellement acylé.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisé en ce que la réaction catalytique d'acylation est simple, partielle ou totale et s'effectue au moyen du composé d'acylation Y-R-CO-X qui est un monoacide carboxylique R-COOH ou un chlorure d'acide carboxylique R-CO-Cl, dans lequel R est une chaîne hydrocarbonée en C₁ à C₄₃, saturée ou insaturée, éventuellement fonctionnalisée par des fonctions hydroxyles ou époxy ou ces deux fonctions.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisé en ce que la réaction catalytique d'acylation est mixte, partielle ou totale et le composé d'acylation est au moins bifonctionnel.

20. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le monoacide carboxylique est un acide gras d'origine végétale ou animale avec une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée en C₁ à C₄₃, saturée, monoinsaturée ou polyinsaturée.

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que ledit acide gras d'origine végétale ou animale avec une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée en C_1 à C_{43} , saturée, est l'acide laurique, palmitique, stéarique ou arachidique.

22. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que ledit acide gras d'origine végétale ou animale avec une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée en C_1 à C_{43} , monoinsaturée, est l'acide oléique ou érucique.

23. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que ledit acide gras d'origine végétale ou animale avec une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée en C_1 à C_{43} , polyinsaturée, est l'acide linoléique.

24. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le chlorure d'acide carboxylique est un chlorure d'acide gras d'origine végétale ou animale avec une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée en C_1 à C_{43} , saturée, monoinsaturée ou polyinsaturée.

25. Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que ledit acide gras d'origine végétale ou animale avec une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée en C_1 à C_{43} , saturée, est l'acide laurique, palmitique, stéarique ou arachidique.

26. Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que ledit acide gras d'origine végétale ou animale avec une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée en C_1 à C_{43} , monoinsaturée, est l'acide oléique ou érucique.

27. Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que ledit acide gras d'origine végétale ou animale avec une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée en C_1 à C_{43} , polyinsaturée est l'acide linoléique.

28. Procédé catalytique d'acylation au moins partielle de compositions constituées d'un mélange de composés polyhydroxylés qui sont des polycarbonates de glycérol, des polyglycérols spécifiques, des copolymères $[(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{oxyéthylène}/(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{éthylène carbonate}]$, des copolymères $[(\alpha\text{-hydroxyalkyl}) \text{oxyéthylène}/(\alpha\text{-alkyl})$

éthylène carbonate], et des copolymères [(α -alkyl) oxyéthylène/(α -hydroxyalkyl) oxyéthylène], tels que définis selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la réaction catalytique d'acylation est complexe-simple, partielle ou totale et s'effectue dans un milieu réactionnel hétérogène biphasique, de type liquide/liquide formé des composés polyhydroxylés à acyler et d'un seul composé d'acylation qui est: un diacide carboxylique HO-CO-R-CO-OH aliphatique ou aromatique, un triacide carboxylique aliphatique ou aromatique ou un anhydride d'acide carboxylique R-CO-O-CO-R', ou un mélange de ces composés, dans lesquels R et R' sont des chaînes hydrocarbonées en C₁ à C₄₃, saturées ou insaturées, éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles ou époxy ou ces deux fonctions, le milieu réactionnel hétérogène biphasique étant caractérisé en ce que :

- (i) le catalyseur y est dispersé quand il ne se forme pas « in situ » dès l'amorce de la réaction d'acylation ;
- (ii) il est porté à une température d'au plus 220°C ;
- (iii) il est soumis à une pression comprise entre 10⁵ Pascal et 1,5.10² Pascal, au cours de la réaction ; et
- (iv) il est soumis à une agitation mécanique tout au long de la réaction.

29. Procédé selon la revendication 28, caractérisé en ce que l'acylation catalytique est de type intermoléculaire, par réaction entre chaque site acide du composé d'acylation avec un site hydroxyle sur deux chaînes distinctes l'une de l'autre de composés polyhydroxylés en créant un pontage intermoléculaire.

30. Procédé selon la revendication 28, caractérisé en ce que l'acylation catalytique est de type intramoléculaire, par réaction entre chaque site acide du composé d'acylation avec deux sites hydroxyles d'une même chaîne de l'un au moins des composés polyhydroxylés en mélange.

31. Procédé selon l'une quelconque des revendications 28 à 30, caractérisé en ce que l'acide dicarboxylique est l'acide: glutarique, adipique, pimérique, subérique, azélaïque, sébacique, ou tridécanoïque.

32. Procédé catalytique d'acylation au moins partielle de compositions constituées d'un mélange de composés polyhydroxylés qui sont des polycarbonates de glycérol, des polyglycérols spécifiques, des copolymères $[(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{ éthylène carbonate}]$, des copolymères $[(\alpha\text{-hydroxyalkyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-alkyl}) \text{ éthylène carbonate}]$, et des copolymères $[(\alpha\text{-alkyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-hydroxyalkyl}) \text{ oxyéthylène}]$, tels que définis selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la réaction catalytique d'acylation est complexe-mixte, partielle ou totale et s'effectue dans un milieu réactionnel hétérogène biphasique, de type liquide/liquide formé des composés polyhydroxylés à acyler, et au moyen d'au moins deux composés d'acylation qui sont des diacides carboxyliques HO-CO-R-CO-OH aliphatiques ou aromatiques ou les anhydrides d'acides carboxyliques R-CO-O-CO-R' , dans lesquels R et R' sont des chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{43} , saturées ou insaturées, éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles ou époxy ou ces deux fonctions, le milieu réactionnel hétérogène biphasique étant caractérisé en ce que :

- (i) le catalyseur y est dispersé quand il ne se forme pas « in situ » dès l'amorce de la réaction d'acylation ;
- (ii) il est porté à une température d'au plus 220°C ;
- (iii) il est soumis à une pression comprise entre 10^5 Pascal et $1,5 \cdot 10^2$ Pascal, au cours de la réaction ; et
- (iv) il est soumis à une agitation mécanique tout au long de la réaction.

33. Procédé selon la revendication 32, caractérisé en ce que l'acylation catalytique est de type intermoléculaire, par réaction de site à site, entre chaque site acide de chaque composé d'acylation dicarboxylique et un site hydroxylé appartenant à deux chaînes distinctes de molécules polyhydroxylées, en créant d'abord un pontage entre au moins deux molécules polyhydroxylées, avec chaque composé d'acylation dicarboxylique, puis de proche en proche, un réseau maillé par d'autres réactions intermoléculaires.

34. Procédé selon la revendication 32, caractérisé en ce que l'acylation catalytique est de type intramoléculaire, par réaction de site à site, entre les deux sites acides de l'un des composés d'acylation dicarboxylique et deux sites hydroxylés d'une même chaîne

d'une molécule polyhydroxylée en mélange et entre les deux sites acides d'un autre des composés d'acylation dicarboxylique et deux sites hydroxylés de la même chaîne d'une molécule polyhydroxylée en mélange.

35. Procédé selon l'une quelconque des revendications 32 à 34, caractérisé en ce que les diacides carboxyliques sont des acides gras dimères en C_6 à C_{21} .

36. Procédé selon l'une quelconque des revendications 32 à 34, caractérisé en ce que les anhydrides d'acides carboxyliques sont des acides gras en C_1 à C_{43} , saturés ou insaturés, éventuellement fonctionnalisés par des fonctions hydroxyles ou époxy ou ces deux fonctions.

37. Procédé selon la revendication 36, caractérisé en ce que lesdits acides gras sont en C_2 à C_{18} .

38. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisé en ce que la réaction catalytique d'acylation est une transestérification simple, partielle ou totale, qui s'effectue au moyen d'un composé d'acylation qui est un monoester $R-CO-O-R'$ dans lequel R et R' sont des chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{43} , saturées ou insaturées, éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles ou époxy ou ces deux fonctions.

39. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisé en ce que la réaction catalytique d'acylation est une transestérification simple-mixte, partielle ou totale, au moyen du composé d'acylation qui est un monoester $R-CO-OR'$ ou $R-CO-O-R''$ dans lequel R , R' et R'' sont des chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{43} , saturées ou insaturées, éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles ou époxy ou ces deux fonctions.

40. Procédé catalytique d'acylation au moins partielle de compositions constituées d'un mélange de composés polyhydroxylés qui sont des polycarbonates de glycérol, des polyglycérols spécifiques, des copolymères $[(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-hydroxyméthyl}) \text{ éthylène carbonate}]$, des copolymères $[(\alpha\text{-hydroxyalkyl}) \text{ oxyéthylène}/(\alpha\text{-alkyl})$

éthylène carbonate], et des copolymères [(α -alkyl) oxyéthylène/(α -hydroxyalkyl) oxyéthylène], tels que définis selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la réaction catalytique d'acylation est une transestérification complexe-simple ou complexe-mixte, partielle ou totale, et s'effectue dans un milieu réactionnel hétérogène biphasique, de type liquide/liquide formé des composés polyhydroxylés à acyler, au moyen d'au moins un polyester d'acide au moins dicarboxylique $R'-O-CO-R-CO-O-R''$ ou d'au moins un ester-acide d'acide au moins dicarboxylique $R'-O-CO-R-CO-OH$, R , R' et R'' étant des chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{43} , saturées ou insaturées, éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles ou époxy ou ces deux fonctions, R , R' et R'' étant identiques ou différents, le milieu réactionnel hétérogène biphasique étant caractérisé en ce que :

- (i) le catalyseur y est dispersé quand il ne se forme pas « in situ » dès l'amorce de la réaction d'acylation ;
- (ii) il est porté à une température d'au plus 220°C ;
- (iii) il est soumis à une pression comprise entre 10^5 Pascal et $1,5 \cdot 10^2$ Pascal, au cours de la réaction ; et
- (iv) il est soumis à une agitation mécanique tout au long de la réaction.

41. Procédé selon la revendication 40, caractérisé en ce que les polyesters d'acide au moins dicarboxyliques et les esters-acides d'acide au moins dicarboxyliques sont des acides gras dimères en C_6 à C_{21} ou des diesters d'acide gras dimères en C_6 à C_{21} .

42. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 40, caractérisé en ce que le catalyseur intervenant dans la réaction d'acylation est un catalyseur acide homogène ou hétérogène monofonctionnel ou bifonctionnel, inorganique ou organique.

43. Procédé selon la revendication 42, caractérisé en ce que le catalyseur acide est : un acide ; un catalyseur métallique porteur de sites acides de Lewis ou de Bronsted ; une résine échangeuse de cations aux sites acides forts sulfoniques, nafions ou sites acides faibles carboxyliques ou phosphoniques ; un zéolithe ; un superacide ; ou un polyacide.

44. Procédé selon la revendication 43, caractérisé en ce que ledit acide est l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide paratoluène sulfonique ou l'acide dodecyl sulfonique.

45. Procédé selon la revendication 43, caractérisé en ce que ledit catalyseur métallique porteur de sites acides de Lewis ou de Bronsted est dans la famille des sulfates métalliques.

46. procédé selon la revendication 45, caractérisé en ce que lesdits sulfates métalliques sont le sulfate de zinc, le sulfate de magnésium ou le sulfate de sodium.

47. Procédé selon la revendication 43, caractérisé en ce que ledit zéolithe est un tamis moléculaire, un pulgite ou une argile.

48. Procédé selon la revendication 43, caractérisé en ce que ledit superacide est le $\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5$.

49. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 40, caractérisé en ce que le catalyseur intervenant dans la réaction d'acylation est un catalyseur basique homogène ou hétérogène monofonctionnel ou bifonctionnel inorganique ou organique.

50. Procédé selon la revendication 49, caractérisé en ce que le catalyseur est : une base solide organique ; un sel alcalin ou métallique d'acide carboxylique organique ; un oxyde métallique porteur de sites basiques de Lewis ; une résine échangeuse d'anions fonctionnalisée sous forme de chlorure, d'hydroxyde, de bicarbonate ou sous forme de base libre ; une base organique ou supportée acceptrice de liaisons hydrogène ; ou une amine libre.

51. Procédé selon la revendication 50, caractérisé en ce que lesdites bases solides minérales sont des hydroxydes alcalins ou des hydroxydes alcalino-terreux ou des carbonates alcalins.

52. Procédé selon la revendication 51, caractérisé en ce que lesdits hydroxydes alcalins sont l'hydroxyde de sodium ou l'hydroxyde de potassium.

53. Procédé selon la revendication 52, caractérisé en ce que lesdits hydroxydes alcalino-terreux sont ceux du calcium ou du baryum.

54. Procédé selon la revendication 51, caractérisé en ce que lesdits carbonates alcalins sont le carbonate de sodium ou le carbonate de potassium.

55. Procédé selon la revendication 50, caractérisé en ce que ladite base solide organique est un alcoolate métallique.

56. Procédé selon la revendication 55, caractérisé en ce que ledit alcoolate métallique est un méthylate de sodium ou de potassium ou un éthylate de sodium ou de potassium.

57. Procédé selon la revendication 50, caractérisé en ce que ledit oxyde métallique porteur de sites basiques de Lewis est le TiO_2 , le MgO ou le ZnO .

58. Procédé selon la revendication 50, caractérisé en ce que ladite amine libre est la triéthylamine, la pyridine ou la guanidine.

59. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 58, caractérisé en ce que le catalyseur intervenant dans la réaction d'acylation est introduit dans le milieu réactionnel à raison de 0,01% en poids à 5% en poids par rapport aux composés polyhydroxylés en mélange à acyler.

60. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 59, caractérisé en ce que la pression appliquée au milieu réactionnel catalytique au cours de la réaction d'acylation est comprise entre $2,0 \cdot 10^2$ et 10^5 Pascal.

61. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 60, caractérisé en ce que la température à laquelle est porté le milieu réactionnel au cours de la réaction d'acylation est dans l'intervalle compris entre 50°C et 200°C.

62. Utilisation des compositions de polyesters telles que définies selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans la préparation de: lubrifiants automobiles et industriels, graisses lubrifiantes,

lubrifiants destinés à la déformation des métaux et au travail des métaux, fluides hydrauliques, agents de démoulage et de poteyage, encres, revêtements textiles et papiers, produits de l'alimentation, produits pour traitement du bois, additifs pour les boues de forage, détergents, additifs épaississants ou produits cosmétiques.

63. Utilisation selon la revendication 62, caractérisée en ce que lesdits fluides hydrauliques sont résistants au feu.

64. Utilisation des compositions de polyesters telles que définies selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans l'exploration pétrolière, dans l'exploitation minière ou dans le forage par tunnelier.

65. Utilisation des compositions de polyesters telles que définies selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, pour la préparation de composées intermédiaires utilisés dans des synthèses chimiques.