



HAL
open science

Polyesters de polycarbonate de glycérol et d'autres polymères et copolymères polyhydroxyles, procédé d'acylation et applications

Zephirin Z. Mouloungui, Nguyen Truong Dinh, Philippe Marechal

► **To cite this version:**

Zephirin Z. Mouloungui, Nguyen Truong Dinh, Philippe Marechal. Polyesters de polycarbonate de glycérol et d'autres polymères et copolymères polyhydroxyles, procédé d'acylation et applications. N° de brevet: FR2880025; EP1833876; WO2006090022; ES2334809. 2004, 67 p. hal-02822965

HAL Id: hal-02822965

<https://hal.inrae.fr/hal-02822965v1>

Submitted on 6 Jun 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

①1 N° de publication :

2 880 025

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

②1 N° d'enregistrement national :

04 13826

⑤1 Int Cl⁸ : C 08 G 64/42 (2006.01), C 10 M 107/32

①2

BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 POLYESTERS DE POLYCARBONATE DE GLYCEROL ET D'AUTRES POLYMERES ET COPO-
LYMERES POLYHYDROXYLES, PROCEDE D'ACYLATION ET APPLICATIONS.

②2 Date de dépôt : 23.12.04.

③0 Priorité :

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *INSTITUT NATIONAL DE LA
RECHERCHE AGRONOMIQUE INRA Etablissement
public à caractère scientifique et technologique ,
INP(INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE) et
CONDAT SA — FR.*

④3 Date de mise à la disposition du public
de la demande : 30.06.06 Bulletin 06/26.

④5 Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 30.03.07 Bulletin 07/13.

⑦2 Inventeur(s) : MOULOUNGUI ZEPHIRIN,
MARECHAL PHILIPPE et TRUONG DINH NGUYEN.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

⑦3 Titulaire(s) :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦4 Mandataire(s) : IXAS CONSEIL.

FR 2 880 025 - B1



**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
10 partiellement ou totalement acylés, appartenant au groupe constitué par les composés polyhydroxylés que sont les polycarbonates de glycérol, les polyglycérols, 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].
15

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

L'invention concerne aussi les polyesters de composés polyhydroxylés en mélange dans une composition organique comprenant des polycarbonates de glycérol, des polyglycérols et
25 des copolymères [(α -hydroxyméthyl) oxyéthylène/(α -hydroxyméthyl) éthylène carbonate], des copolymères [(α -hydroxyalkyl) oxyéthylène/(α -alkyl) éthylène carbonate], des copolymères [(α -alkyl) oxyéthylène/(α -hydroxyalkyl) oxyéthylène], éventuellement en présence de carbonate de glycérol et/ou d'autres carbonates
30 organiques et de 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, les polyglycérols, 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].

5 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
10 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,

15

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.

20

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
25 spécifiques mais surtout en particulier leur caractère lipophile ou liposoluble.

ETAT DE LA TECHNIQUE

30 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 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).

5

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 modifiés
10 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), stable à l'oxydation et à la
15 température, stable thermiquement, résistance au feu comparativement aux « homologues » provenant de l'industrie pétrolière.

Ces esters appelés souvent « polyesters » sont en fait des
20 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 complexes
25 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
30 fonctions alcool, des polyglycérols, c'est à dire un polymère ayant plusieurs fonction alcool mais ne sont pas mentionnés des polymères et/ou copolymères à base de carbonate de glycérol.

Or, il est connu que :

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

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

- 15 • 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 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 20 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 25 autres réactions..
 - * qui peut être mis en œuvre dans de nombreux domaines tels que la cosmétique, la pharmacie, l'alimentaire.

- 30 • 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.

5

De tels polymères et/ou copolymères ont été décrits dans la demande de brevet français (FR 0408796) 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.

10

OBJECTIFS DE L'INVENTION

15

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, les polyglycérols, 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], et d'obtenir ledit composé polyhydroxylé souhaité au moins partiellement acylé.

20

25

- 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, de copolymères [(α -hydroxyméthyl) oxyéthylène/(α -hydroxyméthyl) éthylène carbonate], de copolymères [(α -hydroxyalkyl) oxyéthylène/(α -alkyl) éthylène carbonate], de copolymères [(α -alkyl) oxyéthylène/(α -hydroxyalkyl) oxyéthylène], éventuellement en présence de carbonate de glycérol

30

et/ou d'autres carbonates organiques, du glycérol et/ou d'autres composés coproduits et/ou résiduels.

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

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

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

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

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

20 - 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,

25 - de disposer des polyesters que sont les polymères et copolymères polyhydroxylés appartenant au groupe sélectionné précité, transformés par acylation en tant que produits,

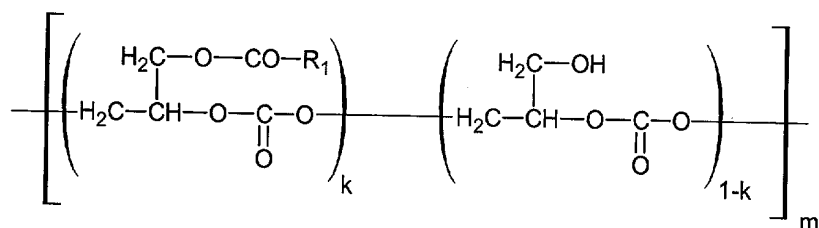
- de montrer les principales applications desdits polyesters que sont les polymères et/ou copolymères acylés au moins partiellement, appartenant au groupe sélectionné précité.

30 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
- 5 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.
- 10 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, les copolymères [(α-hydroxyméthyl) oxyéthylène/(α-hydroxyméthyl)
- 15 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 desdits composés polyhydroxylés est partielle ou totale.
- 20 L'invention concerne les polyesters de l'un au moins des composés polyhydroxylés au moins partiellement acylés appartenant au groupe sélectionné constitué par les polycarbonates de glycérol, les polyglycérols, les copolymères [(α-hydroxyméthyl) oxyéthylène/(α-
- 25 hydroxyméthyl) éthylène carbonate], les copolymères [(α-hydroxyalkyl) oxyéthylène/(α-alkyl) éthylène carbonate], les copolymères [(α-alkyl) oxyéthylène/(α-hydroxyalkyl) oxyéthylène], chaque composé polyhydroxylé de ce groupe étant pris seul ou en mélange caractérisé en ce que lesdits polyesters seuls ou en
- 30 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 :

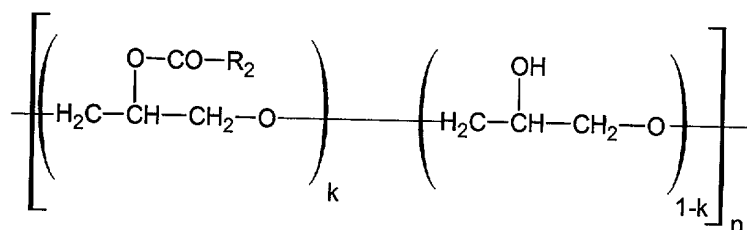
- a) pour les polyesters des polycarbonates de glycérol au moins partiellement acylés :



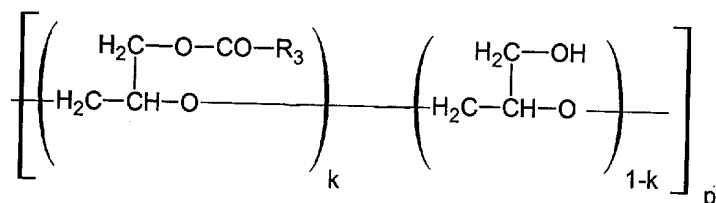
5 dans laquelle « m » est au moins égal à 2, qui peut prendre une valeur comprise entre 2 et 100, bornes incluses.

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

b1)



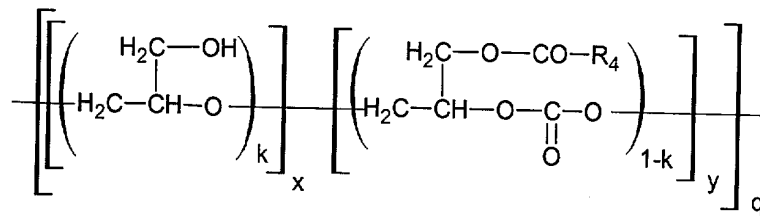
15 et/ou b2)



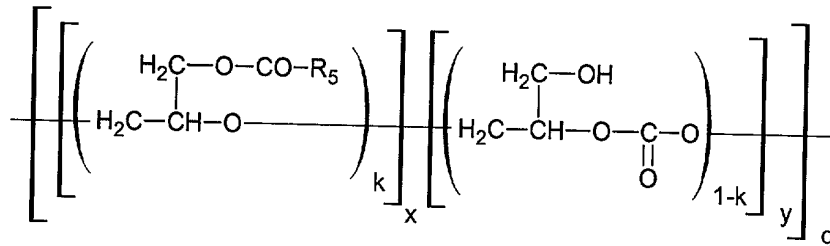
dans laquelle « n » et « p » sont chacun au moins égal à 2 et prennent une valeur comprise entre 2 et 150, bornes incluses.

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

25 c1)



et/ou c2)



5

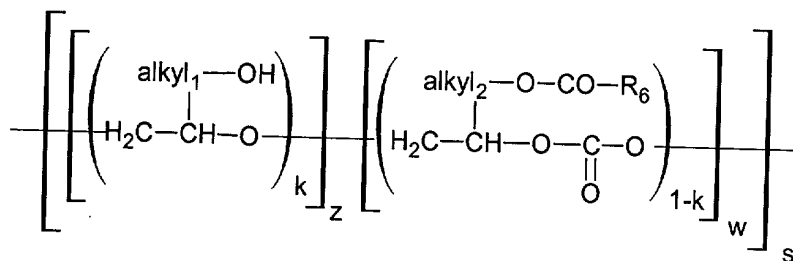
dans lesquelles « x » est au moins égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100, bornes incluses, « y » est au moins égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100, bornes incluses, et « q » est au moins égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100, bornes incluses.

10

d) pour les polyesters des copolymères [(α-alkyl) 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 :

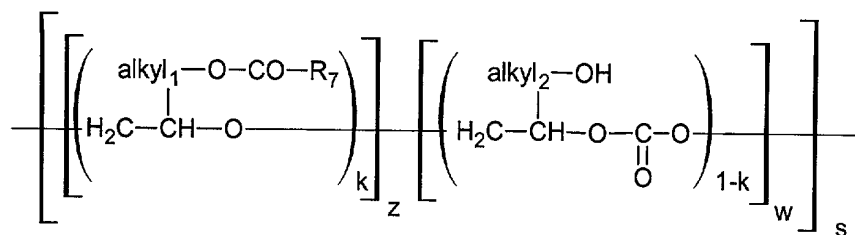
15

d1)



20

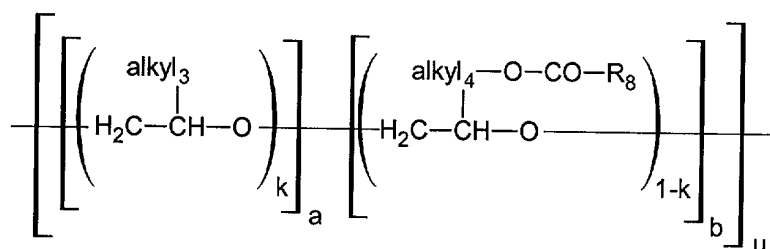
et/ou d2)



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,

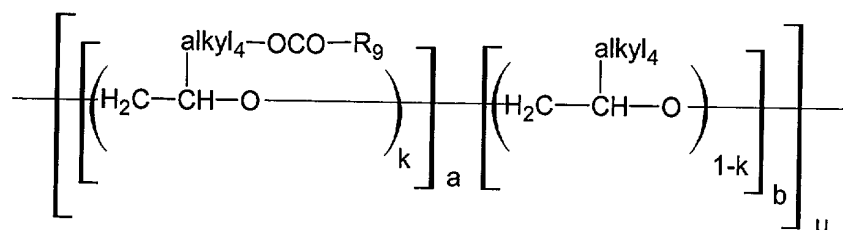
e) pour les polyesters des copolymères [(\alpha-alkyl)₃ oxyéthylène/(\alpha-hydroxyalkyl)₄ oxyéthylène] au moins partiellement acylés représentés par la formule générale :

e1)



et/ou

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,

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.

5

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, les polyglycérols, 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],

10

15 "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
20 composés coproduits et/ou résiduels.

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, les
25 polyglycérols, 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
30 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 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 C₁ à C₄₃, saturées ou 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 pas in situ dès l'amorce de la réaction d'acylation
- 10 (ii) qui est porté à une température d'au plus 220°C
- (iii) qui est soumis à une pression comprise entre 10⁵ Pascal et 1,5 10² Pascal, au cours de la réaction
- (iv) qui est soumis à une agitation mécanique tout au long de la réaction.

15 L'invention concerne également un procédé d'extraction sélective de chaque composé polyhydroxylé appartenant au groupe constitué par les polycarbonates de glycérol, les polyglycérols, 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], quand ces composés polyhydroxylés sont en mélange, avant ou après l'acylation au moins partielle.

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

30 **DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION**

Les composés polyhydroxylés à acyler au moins partiellement selon l'invention appartiennent au groupe constitué par les polycarbonates de glycérol, les polyglycérols, 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].

5

Origine des composés polyhydroxylés à acyler au moins partiellement :

10 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 ou associée à d'autres composés polyhydroxylés.

15 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, des copolymères [(α -hydroxyméthyl) oxyéthylène/(α -hydroxyméthyl) éthylène carbonate], éventuellement des copolymères
20 [(α -hydroxyalkyl) oxyéthylène/(α -alkyl) éthylène carbonate], éventuellement des copolymères [(α -alkyl) oxyéthylène/(α -hydroxyalkyl) oxyéthylène], ladite composition organique étant produite, par exemple, selon la demande de brevet français FR 0408796, par une polymérisation catalytique dans un milieu
25 réactionnel hétérogène comportant une phase liquide organique formée d'au moins un composé donneur de fonctions hydroxyles et d'au moins un composé donneur de fonctions carbonates, une phase solide pouvant être ou non solubilisée formée d'un catalyseur contenant des sites actifs au sens de Lewis ou de Bronsted et une
30 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.

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 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
- 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 -hydroxyalkyl) oxyéthylène],

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

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, les polyglycérols, 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], peut, dès lors, être effectuée.

10 • 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,

15 • sur les composés polyhydroxylés sélectionnés appartenant au dit groupe, en mélange dans une composition organique résultant d'une polymérisation catalytique.

20 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.

25 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
30 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),

5

- une extraction par un mélange liquide/liquide,

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

10

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

Dès lors, par l'une ou l'autre de ces méthodes connues, peuvent
15 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

20

- les polyglycérols

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

25

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

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 groupe précité ou sur une composition organique contenant en mélange non seulement
5 les composés polyhydroxylés sélectionnés que sont les polycarbonates de glycérol, les polyglycérols, 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], mais également d'autres
10 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
15 d'autres composés coproduits et/ou résiduels.

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

- l'un des composés polyhydroxylés appartenant au groupe sélectionné précité,
25
- 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
30 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,
- 5 - sur une composition organique contenant en mélange les seuls composés que sont les polycarbonates de glycérol et les polyglycérols après avoir expurgé cette composition des autres composés,
- 10 - 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
15 polycarbonates de glycérol ou les polyglycérols ou les copolymères associés après avoir expurgé ladite composition des autres composés.

20 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 constitué par les polycarbonates de glycérol, les polyglycérols, les copolymères [(α -hydroxyméthyl) oxyéthylène/(α -hydroxyméthyl) éthylène carbonate], les copolymères [(α -hydroxyalkyl) oxyéthylène/(α -alkyl) éthylène carbonate],
25 les copolymères [(α -alkyl) oxyéthylène/(α -hydroxyalkyl) oxyéthylène], qui crée les polyesters correspondants, peut être :

- de type acylation simple, partielle ou totale et procède de la
30 réaction d'un seul composé d'acylation qui est un monoacide carboxylique de formule R-COOH ou un chlorure d'acide de formule R-CO-Cl en quantité au moins sous stœchiométrique comportant une chaîne hydrocarbonée en C₁ à C₄₃, saturée ou insaturée, éventuellement fonctionnalisé par des fonctions hydroxyles et/ou

époxy, avec au moins un composé polyhydroxylé appartenant au groupe sélectionné précité,

5 - 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 stoéchiométrique comportant une chaîne hydrocarbonée en C_1 à C_{43} , saturée ou insaturée, éventuellement fonctionnalisé par des
10 fonctions hydroxyles et/ou époxy, en quantité sous stoéchiométrique avec au moins un composé polyhydroxylé appartenant au groupe sélectionné précité,

15 - de type acylation complexe-simple, partielle ou totale et 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} , saturées
20 ou insaturées, éventuellement fonctionnalisé par des fonctions hydroxyles et/ou époxy, en quantité au moins sous stoéchiométrique avec au moins un composé polyhydroxylé appartenant au groupe sélectionné précité, pouvant conduire :

25 • 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
30 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.

- 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.

- 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 fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles et/ou époxy, en quantité au moins sous stœchiométrique, avec au moins un composé polyhydroxylé appartenant au groupe sélectionné précité, pouvant conduire :

- 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 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 par d'autres réactions intermoléculaires.

- 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.

5
10
15
- de type acylation par transestérification simple, partielle ou 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 stoechiométrique, dans laquelle 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' pouvant être identiques ou différents, avec au moins un composé polyhydroxylé appartenant au groupe sélectionné précité.

20
25
- de type acylation par transestérification simple-mixte, 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 stoechiométrique dans lesquelles R , 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 , 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.

30
- 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 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 stœchiométrique éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles et/ou époxy, avec au moins un composé polyhydroxylé appartenant au groupe sélectionné précité.

- 5 Dans ces deux types d'acylation, les groupes acyles sont fournis 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
10 issus d'acides résiniques des bois de pin et par tout autre 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-
20 mixte, complexe-simple intermoléculaires ou intramoléculaires, complexe-mixte intermoléculaires ou intramoléculaires ou transestérifié simple, simple-mixte, intra ou intermoléculaires.

- Chacun des polyesters des composés polyhydroxylés appartenant au
25 groupe sélectionné précité au moins partiellement acylé, peut être caractérisé par la détection des diverses caractéristiques physico-chimiques le concernant. Il en est de même lorsque les polyesters des composés polyhydroxylés appartenant au groupe
30 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 exemple :

- 5 • 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 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,,
10
- par la mesure de la viscosité exprimée en centistoke (cSt), 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),
15
- par analyse spectroscopique infra-rouge,

L'acylation au moins partielle selon l'invention de l'un au 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 liposolubles dans les corps gras, selon le taux d'acylation « K » pratiqué sur chacun d'entre eux, K
20 étant compris dans l'intervalle $0,01 \leq K \leq 1$, bornes incluses.
25

Plus particulièrement, l'acylation selon l'invention des composés polyhydroxylés du groupe sélectionné précité, transforme progressivement et selon le taux d'acylation pratiqué, ces
30 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.

5 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.

10

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

15

Parmi les qualités intrinsèques les plus importantes, peuvent être mentionnées la liposolubilité intrinsèques et la multifonctionnalité desdits composés polyhydroxylés au moins

20 partiellement acylés, leur absence de toxicité et 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

25 Pression), leur solubilité à « 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

30 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 illustratif, celles relatives aux domaines techniques tels que :

- les lubrifiants moteurs et industriels, les graisses
 - 5 - les fluides hydrauliques,
 - les lubrifiants de déformation et du travail des métaux,
 - les produits de démoulage et de poteyage,
 - l'exploration pétrolière, les mines, les tunneliers,
 - la cosmétique,
 - 10 - la détergence,
 - les encres, les revêtements textiles et papiers,
 - la protection du bois
 - et bien d'autres encore...
- 15 Procédé catalytique d'acylation au moins partielle de l'un au moins des composés polyhydroxylés appartenant au groupe des composés sélectionnés précités :

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

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

30 "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.

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, les polyglycérols, 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 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, 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 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 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.

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 stœchiométrique 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 :

5 Les composés d'acylation

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

10 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
15 lesquelles R est une chaîne hydrocarbonée en C₁ à C₄₃, saturée ou insaturée, éventuellement fonctionnalisée par des fonctions hydroxyles et/ou époxy.

b) dans le cas d'une acylation de type simple-mixte, partielle ou
20 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
25 une chaîne hydrocarbonée en C₁ à C₄₃, saturée ou insaturée, éventuellement fonctionnalisée par des fonctions hydroxyles et/ou époxy.

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

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

- ou insaturés :

↳ 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.

5

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

10

c) dans le cas d'une acylation de type complexe-simple, 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 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 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 :

25

- 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

30

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.

5
10 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.

15
20 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
25 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 pouvant être
30 préférentiellement choisis dans le groupe des acides gras en C₂ à C₁₈. Ce type d'acylation complexe-mixte, partielle ou totale, peut également conduire :

- 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 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.

- 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 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.

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

- 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 C_1 à C_{43} , 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.

5 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 :

15 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 C_1 à C_{43} , saturées ou insaturées, éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles et/ou époxy, R et R' pouvant être différents les uns des autres.

20 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.

30 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.

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 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 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-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 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 réaction d'acylation partielle ou totale. Deux groupes de catalyseurs sont à distinguer pour activer l'acylation :

- 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 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 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 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.

- 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.

15 **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.

- 5 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.

10 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.

15 **DOMAINES D'UTILISATION DES POLYESTERS :**

Parmi les qualités intrinsèques les plus importantes, peuvent être mentionnées la liposolubilité intrinsèque la multifonctionnalité desdits composés polyhydroxylés au moins partiellement ou
20 totalement acylés, leur absence de toxicité et 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
25 solubilité à « 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
30 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 illustratif, celles relatives aux domaines techniques tels que :

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

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

EXEMPLES

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

Pour ce faire, un réacteur de 250 millilitres est mis en œuvre, ce réacteur étant muni d'un dispositif d'agitation tournant à 300
25 tours/min, d'un système Dean-Stark monté en série avec un moyen de réglage de la pression interne (pompe à vide), d'un 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.

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

- 5 - 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.
- 35 à 40% d'oligomères ne contenant pas de fonctions carbonatées mais qui sont des polyglycérols,
- 30% de carbonate de glycérol n'ayant pas réagis lors de la synthèse des oligomères,
- 10 - 10% de glycérol

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

Exemple 1 :

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

Le milieu réactionnel est formé de :

- 20 - - 25,90 g d'oligomères de carbonate de glycérol 45,55 g 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

25 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.

30 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 et sous une pression de $2 \cdot 10^2$ Pascal pendant 5h30.

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

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.

20 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 :

25 Cet exemple concerne l'acylation partielle d'un polycarbonate de glycérol par un acide lipophile (acide oléique).

Le milieu réactionnel est formé de :

30 - 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.

- 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.

5 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
10 prélèvements, une diminution de l'indice d'acide, et une diminution de l'indice d'hydroxyde.

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,
15 passant de 200 à 83,5. Le rendement d'estérification peut être calculé et apparaît être de 58%.

On pèse et on analyse alors la matière récupérée dans le Dean Stark et dans le piège à vapeurs. Cette matière récupérée apparaît
20 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, ce qui donnerait un rendement d'estérification de 64% comparable à celui calculé à partir des indices d'acide.

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

Exemple 3 :

30 Cet exemple concerne l'acylation partielle d'un polycarbonate de glycérol par transestérification au moyen d'un ester méthylique de tournesol oléique.

Le milieu réactionnel est formé de :

- 24,94 g d'oligomères de carbonate de glycérol ayant 0,34 g mol de fonction -OH

5 -107,79 g d'ester méthylique de tournesol représentant 0,364 mol de fonction acyle.

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

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

15 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 d'acide donnent des valeurs qui restent quasiment nulles pendant tout le déroulement de la réaction.

20 On constate une augmentation régulière au cours de la réaction de la viscosité cinématique des prélèvements, tandis que 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
25 l'augmentation progressif de leur taux d'acylation.

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
30 le taux d'hydroxyde atteint 34 mgKOH/g.

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 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
5 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
10 oligomères de carbonate de glycérol a bien été obtenue.

Exemple 4 :

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

Le milieu réactionnel est formé de :

20 - 25,06 g d'oligomères de carbonate de glycérol ayant 0,351 g mol de fonction -OH

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

25

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

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

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.

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.

5 **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.

10

Le milieu réactionnel est formé de :

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

15

-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,

20 - 0,41 g de catalyseur : acide paratoluène sulfonique.

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.

25

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.

30

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 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.

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

Exemple 6 :

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

Le milieu réactionnel est formé de :

20 - 22,5 g d'oligomères de carbonate de glycérol ayant 0,315mol de fonction -OH

25 -85 g d'anhydride acétique représentant 0,315 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.

30 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.

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.

5

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.

10

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.

15 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
20 respectivement hydrophile et lipophile. La masse de la fraction lipophile récupérée est très inférieure à celle de la fraction hydrophile.

L'analyse en IR des fractions récupérées montre que les deux
25 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.

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

Exemple 7 :

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

Le milieu réactionnel est formé de :

5

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

10

-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. .

15

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 20 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} , attribuable à l'acide 25 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 avec 30 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 supérieure à celle de la fraction hydrophile.

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

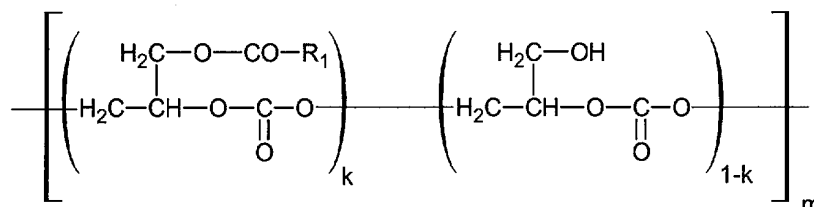
L'estérification des polymères de carbonate de glycérol par une chaîne en C₆ a permis à ces composés d'acquérir un caractère fortement hydrophobe qu'ils n'avaient pas antérieurement.

REVENDEICATIONS

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

15

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

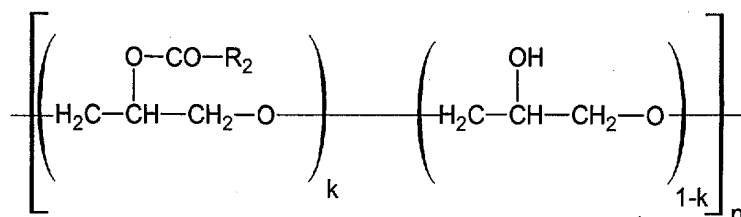


20

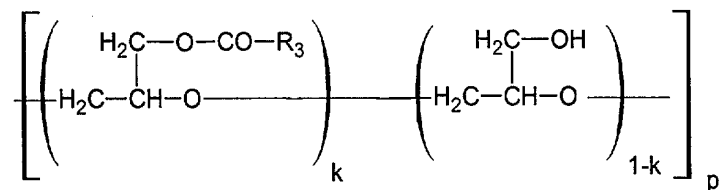
dans laquelle « m » est au moins égal à 2, qui peut prendre une valeur comprise entre 2 et 100, bornes incluses.

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

b1)



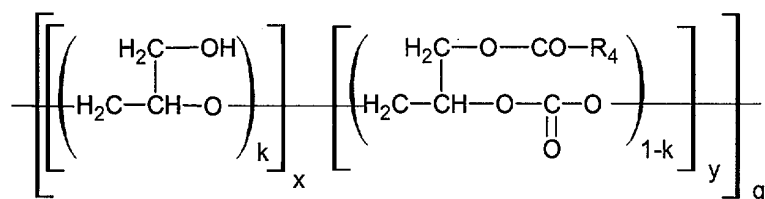
et/ou b2)



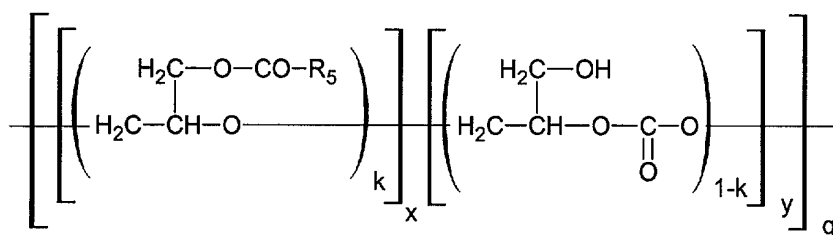
5 dans laquelle « n » et « p » sont chacun au moins égal à 2 et prennent une valeur comprise entre 2 et 150, bornes incluses.

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

c1)



15 et/ou c2)

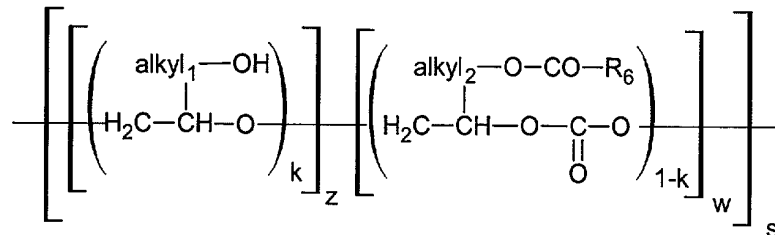


20 dans lesquelles « x » est au moins égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100, bornes incluses, « y » est au moins égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100, bornes incluses, et « q » est au moins égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100, bornes incluses.

d) pour les polyesters des copolymères [(α -alkyl) 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

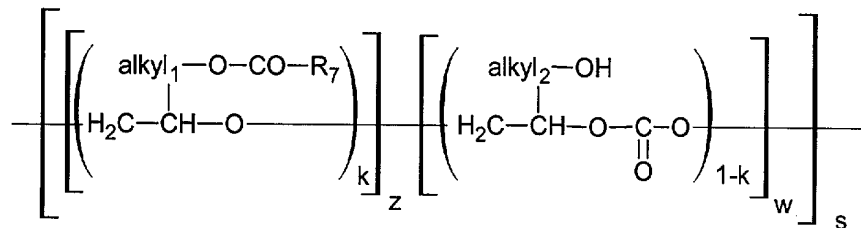
5 chaîne hydrocarbonée en C₁ à C₄ :

d1)



et/ou d2)

10



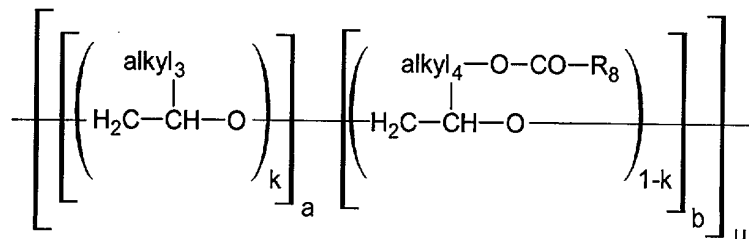
dans laquelle « z » est au moins égal à 2 et prend une valeur comprise entre 2 et 100, « w » est au moins égal à 2 et prend une

15 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

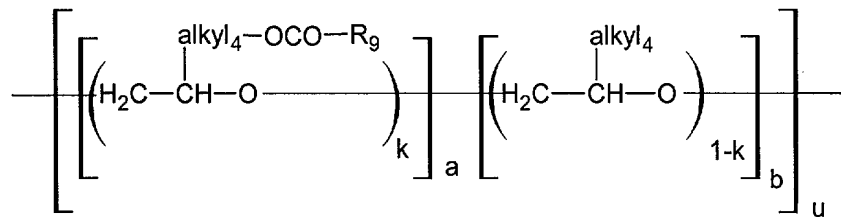
20 représentés par la formule générale :

e1)



et

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'alkyl 3 et l'alkyl 4 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, saturés ou insaturés, éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles et/ou époxy et pouvant être identiques ou différents.

2. Polyesters selon la revendication 1 caractérisée en ce que les chaînes hydrocarbonées R₁ à R₉ ont préférentiellement un nombre de carbones compris entre C₁ à C₄₃

3. Polyesters selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 caractérisées en ce qu'ils procèdent de la réaction d'acylation simple, partielle ou totale, entre l'un au moins des composés polyhydroxylés du groupe sélectionné et un composé d'acylation choisi dans le groupe constitué par les monoacides carboxyliques R-COOH et les chlorures d'acides carboxyliques R-COCl, dans lesquels R est une chaîne hydrocarbonée en C₁ à C₄₃, saturées ou insaturées, éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles et/ou époxy.

4. Polyesters selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 caractérisées en ce qu'ils procèdent de la réaction d'acylation simple-mixte, partielle ou totale, entre l'un au moins des composés polyhydroxylés du groupe sélectionné et d'au moins deux

composés d'acylation choisis dans le groupe constitué par des acides monocarboxyliques $R\text{-COOH}$ différents les uns des autres et les chlorures d'acides carboxyliques $R\text{-CoCl}$, dans lesquels R est une chaîne hydrocarbonée en C_1 à C_{43} , saturées ou insaturées, éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles et/ou époxy.

5. Polyesters selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 caractérisées en ce qu'ils procèdent de la réaction d'acylation complexe-simple, partielle ou totale, entre l'un au moins des composés polyhydroxylés du groupe sélectionné, avec un seul composé d'acylation choisi dans le groupe constitué par les diacides carboxyliques aliphatiques $HO\text{-CO-R-CO-OH}$ ou aromatiques et les anhydrides d'acides carboxyliques $R\text{-CO-O-CO-R'}$ comportant des chaînes hydrocarbonées R et R' en C_1 à C_{43} , saturées ou insaturées, éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles et/ou époxy.

6. Polyesters selon la revendication 5 caractérisée en ce qu'ils 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 et une molécule de l'un au moins des composés d'acylation.

7. Polyesters selon la revendication 5 caractérisée en ce qu'ils procèdent de la réaction d'acylation complexe-simple, partielle ou totale du type intramoléculaire, par pontage entre deux sites hydroxylés de la même molécule de polymères et/ou copolymères polyhydroxylés du groupe sélectionné au moyen des deux fonctions acides du composé d'acylation.

8. Polyesters selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 caractérisées en ce qu'ils procèdent de la réaction d'acylation

complexe-mixte, partielle ou totale, entre au moins un composé polyhydroxylé du groupe sélectionné et au moins deux composés d'acylation différents choisis dans le groupe constitué par des acides dicarboxyliques HO-CO-R-COOH différents et les 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 fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles et/ou époxy.

10 9. Polyesters selon la revendication 8 caractérisée en ce qu'ils 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 de l'un au moins des polymères et/ou copolymères polyhydroxylés du groupe sélectionné, 15 et au moins deux composés d'acylation différents appartenant au groupe des acides dicarboxyliques différents et des anhydrides d'acides carboxyliques différents par le biais des fonctions acides et des fonctions hydroxyles.

20 10. Polyesters selon la revendication 8 caractérisée en ce qu'ils 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'un 25 des polymères et/ou copolymères polyhydroxylés 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 polymères et/ou copolymères polyhydroxylés.

30 11. Polyesters selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 caractérisées en ce qu'ils procèdent de la réaction d'acylation simple par transestérification, partielle ou totale, entre l'un au moins des composés polyhydroxylés du groupe sélectionné et un

composé d'acylation choisi dans le groupe constitué par des monoesters de formule $R-CO-O-R'$ dans lesquels R et R' sont des chaînes hydrocarbonées R et R' en C_1 à C_{43} , saturées ou insaturées, éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles et/ou
5 époxy.

12. Polyesters selon la revendication 11 caractérisée en ce que les monoesters sont préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les esters méthyliques d'huiles de coco, de palme,
10 de colza, de tournesol et de ricin.

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

14. Polyesters selon l'une quelconque des revendications 1 et 2
25 caractérisées en ce qu'ils procèdent de la réaction d'acylation complexe-simple, partielle ou totale, de type par transestérification, entre l'un au moins des composés polyhydroxylés du groupe sélectionné et d'au moins un seul composé d'acylation qui est au moins un diester de formule $R'-CO-O-R-CO-O-$
30 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 R et R' en C_1 à C_{43} , saturées ou insaturées, éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles et/ou époxy, R, R'

et R'' pouvant être identiques ou différents, avec au moins un composé polyhydroxylé appartenant au groupe sélectionné précité.

15. Polyesters selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 caractérisées en ce que les chaînes hydrocarbonées R, R', R'' et R''' sont préférentiellement des chaînes en C₁ à C₄₃, saturées ou insaturées, éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles et/ou époxy.
- 10 16. Procédé catalytique d'acylation au moins partielle de l'un au moins des composés polyhydroxylés appartenant au groupe constitué par les polycarbonates de glycérol, les polyglycérols, 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], 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 d'au moins un des composés polyhydroxylés à acyler et d'un composé d'acylation de formule Y-R-CO-X, dans lequel X peut être -OH (acide), Cl (chlorure) ou -O-R' (esters) et Y est H quand le composé acylé est monofonctionnel et est -COOH(acide)-CO-O-R'' (esters) quand le composé acylé est au moins bi-fonctionnel, milieu réactionnel hétérogène biphasique :
- 20
- 25
- (i) dans lequel le catalyseur est dispersé quand il ne se forme pas « in situ » dès l'amorce de la réaction d'acylation
 - (ii) qui est porté à une température d'au plus 220°C
 - (iii) qui est soumis à une pression comprise entre 10⁵ Pascal et 1,5 10² Pascal, au cours de la réaction
 - (iv) qui est soumis à une agitation mécanique tout au long de la réaction.
- 30

17. Procédé selon la revendication 15 caractérisée 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.,

5 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 et 17 caractérisée en ce que les composés polyhydroxylés à acyler au moins partiellement forment un mélange homogène

10 (i) dont l'un au moins des composés est extrait avant acylation par séparation sélective puis est acylé au moins partiellement

(ii) mélange homogène qui est soumis à une acylation au moins partielle suivie de l'extraction d'au moins un composé polyhydroxylé au moins partiellement acylé.

15 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 18 caractérisée en ce que la réaction catalytique d'acylation, de l'un au moins des composés polyhydroxylés, est simple, partielle ou totale et s'effectue au moyen du composé d'acylation Y-R-CO-X
20 choisis dans le groupe constitué par les monoacides carboxyliques R-COOH et/ou les chlorures d'acides carboxyliques R-Co-Cl, dans lesquels R est une chaîne hydrocarbonée en C₁ à C₄₃, saturées ou insaturées, éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles et/ou époxy.

25 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 18 caractérisée en ce que la réaction catalytique d'acylation de l'un au moins des composés polyhydroxylés, est mixte, partielle ou totale et s'effectue au moyen d'au moins deux composés d'acylation
30 différents de formule Y-R-CO-X, choisis dans le groupe constitué par les monoacides carboxyliques R-COOH et/ou les chlorures d'acides carboxyliques dans lesquels R est une chaîne hydrocarbonée en C₁ à C₄₃, saturées ou insaturées, éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles et/ou époxy.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 et 20 caractérisée en ce que les monoacides carboxyliques sont préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les acides gras d'origine végétale ou animale avec une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée en C₁ à C₄₃, saturée, en particulier les acides lauriques, palmitiques, stéariques, arachidiques ou monoinsaturée en particulier, les acides oléiques, éruciques, ou polyinsaturée en particulier l'acide linoléique. ... ?
22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 et 20 caractérisée en ce que les chlorures d'acide carboxylique sont préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les chlorures des acides gras d'origine végétale ou animale avec une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée en C₁ à C₄₃, saturée, en particulier les acides lauriques, palmitiques, stéariques, arachidiques ou monoinsaturée en particulier, les acides oléiques, éruciques, ou polyinsaturée en particulier l'acide linoléique... ?
23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 18 caractérisée en ce que la réaction catalytique d'acylation, de l'un au moins des composés polyhydroxylés, est complexe-simple, partielle ou totale et s'effectue au moyen d'un seul composé d'acylation choisi dans le groupe constitué par les diacides carboxyliques HO-CO-R-CO-OH aliphatiques ou aromatiques, les triacides carboxyliques aliphatiques ou aromatiques 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.
24. Procédé selon la revendication 23 caractérisée 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.

- 5 25. Procédé selon la revendication 23 caractérisée 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.
- 10 26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 23 à 25 caractérisée en ce que les acides dicarboxyliques sont préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les acides glutariques, adipiques, pimériques, subériques, azélaïques, sébaciques, tridécanoïques.
- 15 27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 18 caractérisée en ce que la réaction catalytique d'acylation, de l'un au moins des composés polyhydroxylés, est complexe-mixte, partielle ou totale et s'effectue au moyen d'au moins deux
- 20 composés d'acylation choisis dans le groupe constitué par les diacides carboxyliques HO-CO-R-CO-OH aliphatiques ou aromatiques 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
- 25 hydroxyles et/ou époxy.
- 30 28. Procédé selon la revendication 27 caractérisée 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 polymères et/ou copolymères polyhydroxylés, en créant 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.

29. Procédé selon la revendication 27 caractérisée en ce que
5 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 de l'un au moins des polymères et/ou copolymères polyhydroxylés et entre les deux sites acides d'un autre des
10 composés d'acylation dicarboxylique et deux sites hydroxylés de la même chaîne de l'un des polymères et/ou copolymères polyhydroxylés.

30. Procédé selon l'une quelconque des revendications 23 à 29
15 caractérisée en ce que les diacides carboxyliques sont préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les acides gras dimères en C6 à C21.

31. Procédé selon l'une quelconque des revendications 23 à 29
20 caractérisée en ce que les anhydrides d'acides carboxyliques sont préférentiellement choisis issus du groupe des acides gras en C₁ à C₄₃ saturées ou insaturées, éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles et/ou époxy, et préférentiellement en C₂ à C₁₈.

25
32. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 18 caractérisée en ce que la réaction catalytique d'acylation, de l'un au moins des composés polyhydroxylés, est une transestérification simple, partielle ou totale, qui s'effectue au
30 moyen d'un composé d'acylation choisi dans le groupe des monoesters 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.

33. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 18 caractérisée en ce que la réaction catalytique d'acylation, de l'un au moins des composés polyhydroxylés, est une transestérification simple-mixte, partielle ou totale, au moyen d'au moins deux composés d'acylation choisis dans le groupe des monoesters $R-CO-O-R'$ et $R-CO-O-R''$ 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 et/ou époxy.

10 34. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 18 caractérisée en ce que la réaction catalytique d'acylation, de l'un au moins des composés polyhydroxylés, est une transestérification complexe-simple ou complexe-mixte, partielle ou totale, au moyen d'au moins un polyester d'acides au moins dicarboxyliques $R'-O-CO-R-CO-O-R''$ ou d'au moins un ester-acide d'acides au moins dicarboxyliques $R'-O--CO- R-CO-OH$, R , R' et R'' étant des chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{43} , saturées ou insaturées, éventuellement fonctionnalisées par des fonctions hydroxyles et/ou époxy, R , R' et R'' étant identiques ou différents.

25 35. Procédé selon la revendication 34 caractérisée en ce que les polyesters d'acide au moins dicarboxyliques et les esters-acides d'acides au moins dicarboxyliques sont choisis préférentiellement dans le groupe constitué par les acides gras dimères, diester d'acides gras dimères en C_6 à C_{21} .

30 36. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 35 caractérisée en ce que le catalyseur intervenant dans la réaction d'acylation est choisi dans le groupe des catalyseurs acides homogènes ou hétérogènes monofonctionnels ou bifonctionnels - inorganiques ou organiques..pour activer l'acylation des composés

polyhydroxylés par les chlorures d'acides anhydrides d'acides, acides gras monomères, acides gras dimères, acides gras trimères

37. Procédé selon la revendication 36 caractérisée en ce que le catalyseur acide est choisi dans le groupe constitué par les acides, en particulier l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide paratoluène sulfonique, l'acide dodecyl sulfonique ou par les catalyseurs métalliques porteurs de sites acides de Lewis et de Bronsted en particulier, dans la famille des sulfates métalliques, en particulier le sulfate de zinc, le sulfate de magnésium, le sulfate de sodium ou par les résines échangeuses de cations aux sites acides forts sulfoniques, nafions ou sites acides faibles carboxyliques, phosphoniques ou encore par les zéolithes en particulier les tamis moléculaires, les pulgites, les argiles ou par les superacides en particulier, $\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5$ ou par les polyacides.

38. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 35 caractérisé en ce que le catalyseur intervenant dans la réaction d'acylation est choisi dans le groupe des catalyseurs basiques homogènes ou hétérogènes monofonctionnels ou bifonctionnels inorganiques ou organiques pour activer l'acylation des composés polyhydroxylés par les monoesters d'alkyles d'acides gras, diesters d'alkyles d'acides gras, triesters d'alkyles et d'acides gras, triglycérides, diesters d'acides gras dimères, triesters d'acides gras trimères.

39. Procédé selon la revendication 38 caractérisé en ce que le catalyseur est choisi dans le groupe constitué par les catalyseurs basiques homogènes ou hétérogènes monofonctionnels ou bifonctionnels sélectionnés 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, par les bases solides minérales en particulier les hydroxydes alcalins plus spécialement l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium, les hydroxydes alcalino-terreux en particulier ceux de calcium et de baryum, les carbonates alcalins en particulier le carbonate de sodium et le carbonate de potassium ou encore choisi parmi les bases solides organiques en particulier les alcoolates métalliques plus spécialement 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 en particulier TiO_2 , MgO , ZnO , dans le groupe des résines échangeuses d'anions fonctionnalisées sous forme de chlorure, d'hydroxyde, de bicarbonate ou sous forme de base libre, et dans le groupe des bases organiques ou supportées acceptrices de liaisons hydrogène, amine libre en particulier la triéthylamine, la pyridine, la guanidine

40. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 39 caractérisée 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 au composé polyhydroxylé à acyler.

41. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 40 caractérisée en ce que la pression appliquée au milieu réactionnel catalytique au cours de la réaction d'acylation est préférentiellement comprise entre $2,0 \cdot 10^2$ et 10^5 Pascal.

42. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 41 caractérisée en ce que la température à laquelle est porté le milieu réactionnel au cours de la réaction d'acylation est préférentiellement choisie dans l'intervalle compris entre $50^\circ C$ et $200^\circ C$.

43. Application des polyesters selon les revendications 1 à 14, éventuellement obtenus selon les revendications 15 à 42, aux lubrifiants automobiles et industriels, aux graisses lubrifiantes, aux lubrifiants destinés à la déformation des métaux et au travail
5 des métaux, aux fluides hydrauliques plus particulièrement ceux résistants au feu, aux agents de démoulage et de poteyage, l'exploration pétrolière, les mines, les forages par tunnelier, les encres, les revêtements textiles et papiers, aux produits pour traitement du bois, aux additifs pour les boues de forage, de la
10 détergence, des additifs épaississants, de la cosmétique, des intermédiaires de la synthèse chimique.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-17 et R.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

Après l'accomplissement de la procédure prévue par les textes rappelés ci-dessus, le brevet est délivré. L'Institut National de la Propriété Industrielle n'est pas habilité, sauf dans le cas d'absence **manifeste** de nouveauté, à en refuser la délivrance. La validité d'un brevet relève exclusivement de l'appréciation des tribunaux.

L'I.N.P.I. doit toutefois annexer à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention. Ce rapport porte sur les revendications figurant au brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

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

CONDITIONS D'ÉTABLISSEMENT DU PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

- Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.
- Le demandeur a maintenu les revendications.
- Le demandeur a modifié les revendications.
- Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n' étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.
- Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.
- Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITÉS DANS LE PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

- Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.
- Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.
- Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.
- Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1.ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION	
Référence des documents (avec indication, le cas échéant, des parties pertinentes)	Revendications du brevet concernées
<p>US 3 637 774 A (VIGEN K. BABAYAN ET AL) 25 janvier 1972 (1972-01-25) * colonne 7, ligne 18 - ligne 38 ; revendication 6 ; exemples 2-8, 11- 22 ; tableaux II, III, IIIA, VII, IX *</p> <p>* colonne 7, ligne 39 - ligne 43 *</p> <p>* colonne 8, ligne 1 - ligne 3 *</p> <p>* colonne 10, ligne 56 - colonne 11, ligne 49 *</p>	1-43
<p>US 5 721 305 A (ESHUIS ET AL) 24 février 1998 (1998-02-24) * colonne 2, ligne 16 - ligne 19 ; revendications ; exemples *</p>	1-4, 15
<p>RAY C.R.III, GRINSTAFF M.W. : "Polycarbonate and Poly(carbonate-ester)s synthesized from biocompatible building blocks of glycerol and lactic acid" MACROMOLECULES, vol. 36, 2003, pages 3557-3562, XP002340308 * page 3561, colonne de gauche, alinéa 3 *</p>	1-4, 15
2.ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL	
NEANT	
3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES	
Référence des documents (avec indication, le cas échéant, des parties pertinentes)	Revendications du brevet concernées
NEANT	