



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2008/07/10
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2009/02/12
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2016/03/29
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2010/02/01
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2008/051296
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2009/019371
(30) Priorité/Priority: 2007/08/02 (FR0705653)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *B32B 27/18* (2006.01),
A61K 31/34 (2006.01), *A61K 9/14* (2006.01),
B32B 27/32 (2006.01), *B65D 65/40* (2006.01),
B65D 81/24 (2006.01), *B65D 85/00* (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:
FUERTES, PATRICK, FR;
INGRET, MAXIME, FR;
LAMBIN, ANNE, FR;
WYART, HERVE, FR

(73) Propriétaire/Owner:
ROQUETTE FRERES, FR

(74) Agent: GOUDREAU GAGE DUBUC

(54) Titre : UTILISATION D'UN MATERIAU A BASE DE POLYMERE THERMOPLASTIQUE A FORTE TENEUR EN AGENTS ANTIOXYDANTS POUR L'EMBALLAGE DE DIANHYDROHEXITOLS
(54) Title: USE OF A MATERIAL BASED ON A THERMOPLASTIC POLYMER HAVING A HIGH CONTENT OF ANTIOXIDANTS FOR PACKAGING DIANHYDROHEXITOLS

(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention concerne l'utilisation d'un matériau d'emballage à base de polymère thermoplastique pour emballer un dianhydrohexitol, le matériau d'emballage comprenant au moins une couche de polymère thermoplastique contenant au moins 0,1 % en poids, d'au moins un agent anti-oxydant (couche (A)), ladite couche (A) étant soit directement en contact avec le dianhydrohexitol soit étant séparée de celui-ci par une couche en polymère thermoplastique (couche (B)) ayant une épaisseur au plus égale à 150 µm, et le polymère thermoplastique de la couche (A) et/ou de la couche (B) étant choisi indépendamment parmi le polyéthylène, le polypropylène, les copolymères d'éthylène et de propylène, et les mélanges de ceux-ci.

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

PCT

(43) Date de la publication internationale
12 février 2009 (12.02.2009)(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/019371 A3

(51) Classification internationale des brevets :

B32B 27/18 (2006.01) **A61K 9/14** (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01) **B65D 81/24** (2006.01)
A61K 31/34 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2008/051296

(22) Date de dépôt international : 10 juillet 2008 (10.07.2008)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

0705653 2 août 2007 (02.08.2007) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ROQUETTE FRERES [FR/FR]; F-62136 Lestrem (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **FUERTES, Patrick** [FR/FR]; 5 rue des Aulnes, F-59160 Lomme (FR). **INGRET, Maxime** [FR/FR]; Place du Maréchal Foch Résidence Foch Appt 20, F-62400 Bethune (FR). **LAMBIN, Anne** [FR/FR]; 1, rue Goubet, F-59160 Lomme (FR). **WYART, Hervé** [FR/FR]; 91 rue Jean-Jaurès, F-62149 Cuinchy (FR).

(74) Mandataires : **Cabinet Plasseraud** etc.; 52 rue de la Victoire, F-75440 Paris Cedex 09 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) :

AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) :

ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

Publiée :

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

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale:

16 avril 2009

(54) Title: USE OF A MATERIAL BASED ON A THERMOPLASTIC POLYMER HAVING A HIGH CONTENT OF ANTIOXIDANTS FOR PACKAGING DIANHYDROHEXITOLS

(54) Titre : UTILISATION D'UN MATERIAU A BASE DE POLYMERE THERMOPLASTIQUE A FORTE TENUEUR EN AGENTS ANTIOXYDANTS POUR L'EMBALLAGE DE DIANHYDROHEXITOLS

(57) Abstract: The present invention relates to the use of a packaging material based on a thermoplastic polymer for packaging a dianhydrohexitol, the packaging material comprising at least one thermoplastic polymer layer containing at least 0.1 % by weight of at least one antioxidant (layer (A)), said layer (A) either being directly in contact with the dianhydrohexitol or being separated from the latter by a thermoplastic polymer layer (layer (B)) having a thickness at most equal to 150 µm, and the thermoplastic polymer of the layer (A) and/or of the layer (B) being chosen independently from polyethylene, polypropylene, ethylene/polypropylene copolymers and blends of the latter.

(57) Abrégé : La présente invention concerne l'utilisation d'un matériau d'emballage à base de polymère thermoplastique pour emballer un dianhydrohexitol, le matériau d'emballage comprenant au moins une couche de polymère thermoplastique contenant au moins 0,1 % en poids, d'au moins un agent anti-oxydant (couche (A)), ladite couche (A) étant soit directement en contact avec le dianhydrohexitol soit étant séparée de celui-ci par une couche en polymère thermoplastique (couche (B)) ayant une épaisseur au plus égale à 150 µm, et le polymère thermoplastique de la couche (A) et/ou de la couche (B) étant choisi indépendamment parmi le polyéthylène, le polypropylène, les copolymères d'éthylène et de propylène, et les mélanges de ceux-ci.

WO 2009/019371 A3

**Utilisation d'un matériau à base de polymère
thermoplastique à forte teneur en agents antioxydants
pour l'emballage de dianhydrohexitols**

5

La présente invention concerne l'utilisation d'un matériau thermoplastique particulier contenant une couche présentant une teneur importante en agents antioxydants, pour emballer des dianhydrohexitols.

10 Les dianhydrohexitols, également appelés isohexides, sont des produits de déshydratation interne de sucres hydrogénés en C₆ (hexitols) tels que le sorbitol, le mannitol et l'iditol.

Parmi ces sucres hydrogénés doublement déshydratés,
15 l'isosorbide est aujourd'hui celui pour lequel on développe et envisage de développer le plus d'applications industrielles, notamment dans le domaine pharmaceutique, dans le domaine des intermédiaires de synthèse chimique et dans le domaine des matières
20 plastiques.

Pour la majorité de ces applications, il est généralement nécessaire de disposer de compositions les plus pures possible, ayant notamment une teneur en dianhydrohexitol au moins égale à 98,5 % en poids, de
25 préférence au moins égale à 99,5 % en poids.

La constatation que les dianhydrohexitols, et en particulier l'isosorbide, étaient des produits non seulement fortement hygroscopiques mais chimiquement peu stables est relativement récente.

30 La Demanderesse a en particulier observé que le stockage d'isosorbide fabriqué selon des procédés connus, même à l'abri de l'humidité de l'atmosphère,

pouvait entraîner dans certaines conditions de température une dégradation chimique aboutissant, entre autres, à la formation d'acide formique, acide qui présente une odeur caractéristique et désagréable, particulièrement gênante dans des applications pharmaceutiques ou autres.

La Demanderesse a ainsi été amenée à mettre au point des procédés de purification et de stabilisation de dianhydrohexitols décrits notamment dans les demandes de brevets EP 1 287 000 et WO 03/043959.

Dans le cadre des recherches ayant abouti aux inventions divulguées dans ces demandes, la stabilité des produits a été évaluée par stockage des échantillons à tester dans un récipient, respectivement en plastique (EP 1 287 000) ou en verre (WO 03/043959), à une température thermostatée égale à, respectivement, 60°C ou 40°C. Ces essais de stabilité avaient ainsi permis de prévoir les stabilités au stockage des produits commercialisés par la Demanderesse.

Ce n'est que très récemment que la Demanderesse s'est aperçue du fait que les durées de conservation des dianhydrohexitols, déterminées dans les conditions des tests de stabilité décrits dans les demandes EP 1 287 000 et WO 03/043959, ne reflétaient qu'imparfaitement la stabilité de ces mêmes produits dans les conditions réelles de transport et de stockage. La Demanderesse a relevé en particulier dans certains cas des concentrations d'acide formique relativement plus importantes à proximité du film d'emballage en polyéthylène. Cette concentration localement élevée pouvait laisser penser que la dégradation de l'isosorbide, et des dianhydrohexitols en général, ne se

déroulait pas seulement selon une cinétique intrinsèque, dépendante de la température, mais était aussi liée, entre autres, à l'interaction avec le matériau d'emballage.

5 Cette découverte était pour le moins surprenante. En effet, le polyéthylène, matière plastique universellement utilisée pour l'emballage de produits techniques, pharmaceutiques et alimentaires, a la réputation d'être un matériau stable, inerte et
10 inoffensif. Son remplacement par une matière plastique différente pose un certain nombre de problèmes : en effet, le polyéthylène fait partie des polymères les moins chers du marché et présente, entre autres, une excellente aptitude au thermosoudage. Cette dernière
15 caractéristique peut s'avérer essentielle pour l'emballage de produits hygroscopiques et/ou chimiquement instables tels que les dianhydrohexitols, qui sont de préférence conservés dans des emballages hermétiques, imperméables à l'oxygène et à la vapeur
20 d'eau.

La Demanderesse s'est donc fixé pour but de trouver un matériau plastique peu coûteux et thermosoudable, permettant d'emballer des compositions de dianhydrohexitols à pureté élevée, et qui, contrairement
25 au polyéthylène classique, n'accélère pas la dégradation chimique des dianhydrohexitols.

La demande de brevet JP 2006-117649 divulgue l'utilisation d'un matériau d'emballage de type film pour emballer de l'isosorbide dans le but de préserver
30 celui-ci contre l'absorption d'eau, de le maintenir sous forme de poudre fluide et d'empêcher la formation d'agréats. Le film d'emballage est défini très

vaguement comme étant un film multicouches à base de matières plastiques et d'aluminium. Ce document ne mentionne pas, en outre, le problème de l'instabilité chimique des dianhydrohexitols au contact du matériau
5 d'emballage.

Dans le cadre de ses recherches visant à mettre au point un tel matériau d'emballage ou à le sélectionner parmi les matériaux d'emballage connus, la Demanderesse a constaté avec surprise qu'il était possible
10 d'améliorer considérablement la stabilité des dianhydrohexitols, et en particulier de l'isosorbide, en augmentant de manière substantielle la concentration en agents antioxydants de la couche de matière plastique en contact avec le produit. Elle a en outre fait la
15 découverte, encore plus surprenante, que l'incorporation d'une telle quantité d'agent antioxydant avait un effet stabilisant non seulement lorsque l'agent antioxydant se trouvait dans la couche directement en contact avec le produit, mais également lorsqu'il était introduit dans
20 la couche immédiatement adjacente à la couche en contact avec le produit, à condition que cette dernière ne présente pas une épaisseur excessive.

La présente invention a par conséquent pour objet un dianhydrohexitol emballé dans un matériau d'emballage
25 à base de polymère thermoplastique, caractérisé par le fait que le matériau d'emballage comprend au moins une couche de polymère thermoplastique contenant au moins 0,1 % en poids, de préférence au moins 0,2 % en poids, d'au moins un agent antioxydant (couche (A)), ladite
30 couche (A) étant soit directement en contact avec le dianhydrohexitol soit étant séparée de celui-ci par une couche supplémentaire en polymère thermoplastique

(couche (B)) ayant une épaisseur au plus égale à 150 μm , de préférence au plus égale à 120 μm , et par le fait que le polymère thermoplastique de la couche (A) et/ou de la couche (B) est choisi indépendamment parmi le polyéthylène, le polypropylène, les copolymères d'éthylène et de propylène, et les mélanges de ceux-ci.

L'invention a en outre pour objet l'utilisation d'un tel matériau d'emballage à base de polymère thermoplastique pour emballer un dianhydrohexitol, ou encore un procédé d'emballage d'un dianhydrohexitol, comprenant l'introduction dudit dianhydrohexitol dans un emballage en un tel matériau, et la fermeture dudit emballage.

Les dianhydrohexitols (1,4 - 3,6-dianhydrohexitols) englobent l'isosorbide (1,4 - 3,6-dianhydro-sorbitol), l'isomannide (1,4 - 3,6 dianhydro-mannitol), l'isoidide (1,4 - 3,6-dianhydro-iditol) et les mélanges d'au moins deux de ces produits. De préférence, le dianhydrohexitol emballé selon la présente invention comprend de l'isosorbide ou est essentiellement constitué d'isosorbide. Il s'agit de préférence d'une composition dont la teneur en isosorbide est au moins égale à 98,5 % en poids (sec/sec).

Bien que l'utilité de la présente invention s'applique en principe aux compositions tant solides que liquides de dianhydrohexitols, elle est particulièrement importante pour les formes solides.

En tant que formes solides, il peut s'agir, par exemple, de distillats refroidis et solidifiés ou de cristaux, l'ensemble de ces produits pouvant notamment se présenter sous forme d'une poudre ou d'écailles.

L'utilisation d'un matériau plastique tel que défini dans la présente demande pour l'emballage de dianhydrohexitols sous forme solide, et notamment sous forme cristalline anhydre, constitue par conséquent un
5 mode de réalisation préféré de la présente invention.

Le terme « agent anti-oxydant » utilisé dans la présente invention englobe tous les composés capables de limiter ou de supprimer la dégradation thermo-oxydative, également connue sous le terme d'auto-oxydation, de
10 composés organiques, en particulier de polymères organiques.

Une liste non exhaustive de ces composés est donnée dans le chapitre 1, intitulé « Antioxydants », de la 5^{ème} édition de l'ouvrage « Plastics Additives Handbook »
15 (2001), Carl Hanser Verlag, Munich (Allemagne).

Parmi les composés anti-oxydants préférés, on peut citer,

- les donneurs d'hydrogène tels que les amines aromatiques secondaires et les
20 phénols à encombrement stérique important,
- les agents de décomposition des hydroperoxydes à base de phosphore tels que les phosphites et phosphonites, et ceux à base de soufre tels que les esters d'acide
25 3,3-thiodipropionique, et
- les agents piègeurs de radicaux libres tels que le noir de carbone, les amines à fort encombrement stérique, les hydroxylamines, les dérivés de benzofuranone et les phénols
30 modifiés par des groupes acryloyle.

Les donneurs d'hydrogène de type phénols englobent par exemple ceux portant les numéros CAS suivants :

10191-41-0 (tocophérol), 128-37-0, 2082-79-3, 12643-61-0, 119-47-1, 35074-77-2, 23128-74-7, 976-56-7, 65140-91-2, 36443-68-2, 85-60-9, 90498-90-1, 1709-70-2, 1843-03-4, 34137-09-2, 27676-62-6, 40601-76-1, 6683-19-8, 32509-66-3, 31851-03-3, 134701-20-5, 96-69-5, 90-66-4, 110553-27-0, 41484-35-9, 991-84-4, 103-99-1, 63843-89-0, 4221-80-1, 67845-93-6, 136-36-7, 61167-58-6, 128961-68-2, 181314-48-7, 143925-92-2, 135-88-6, 26780-96-1, 101-72-4, 90-30-2, 68411-46-1, 10081-67-1 et 118832-72-7.

10 Les agents de décomposition des hydroperoxydes de type phosphite ou phosphonite englobent par exemple ceux portant les numéros CAS suivants : 26523-78-4, 31570-04-4, 26741-53-7, 80693-00-1, 140221-14-3, 119345-01-6/38613-77-3, 118337-09-0, 3806-34-6, 80410-33-9, 15 145650-60-8, 161717-32-4 et 154862-43-8. Les agents de décomposition des hydroperoxydes à base de soufre englobent les composés portant les numéros CAS suivants : 693-36-7, 123-28-4, 16545-54-3 et 2500-88-1.

Les amines à fort encombrement stérique englobent 20 les composés portant les numéros CAS suivants : 52829-07-9, 65447-77-0, 71878-19-8, 106990-43-6, 41556-26-7, 63843-89-0, 129757-67-1, 192268-64-7, 90751-07-8, 219920-30-6, 79720-19-7, 106917-30-0, 24860-22-8, 131290-28-3, 109-423-00-9, 124172-53-8, 199-237-39-3, 25 91788-83-9, 64022-61-3, 107119-91-5, 100631-43-4, 115055-30-6, 100631-44-5, 95078-42-5, 85099-51-1/85099-50-9, 78276-66-1, 76505-58-3, 136504-96-6, 71029-16-8, 96204-36-3, 130277-45-1, 85099-51-0, 147783-69-5, 154636-12-1, 84214-94-8, 99473-08-2, 164648-93-5 et 30 42774-15-2.

Dans un mode de réalisation particulièrement préféré de la présente invention, l'agent anti-oxydant

comprend du noir de carbone ou est essentiellement constitué de noir de carbone. Ce noir de carbone doit avantageusement avoir une granulométrie suffisamment fine pour pouvoir être incorporé de façon homogène dans la couche (A). La granulométrie la plus appropriée du noir de carbone dépend donc notamment de l'épaisseur de la couche (A).

Qu'il s'agisse de noir de carbone ou d'un autre agent anti-oxydant choisi parmi ceux indiqués dans le *Plastics Additives Handbook* référencé ci-dessus, la concentration de l'agent anti-oxydant est de préférence comprise entre 0,1 et 10 % en poids, en particulier entre 0,2 et 5 % en poids et encore plus préférentiellement entre 0,3 et 3 % en poids.

Comme indiqué ci-dessus, la couche (A) contenant l'agent anti-oxydant peut être directement en contact avec le dianhydrohexitol. Dans ce mode de réalisation, il est particulièrement préconisé de veiller à ce que la granulométrie dudit agent, en particulier du noir de carbone, soit relativement faible par rapport à l'épaisseur de la couche (A). Il est en effet particulièrement avantageux que les particules dudit agent, en particulier du noir de carbone, soient parfaitement incorporées dans la couche de polyéthylène, de polypropylène et/ou de copolymères d'éthylène et de propylène, de manière à ce que la surface interne de l'emballage soit lisse et ne comporte pas de particules saillantes, susceptibles de se décoller ou de se briser et de polluer ainsi le produit emballé.

Dans un deuxième mode de réalisation, la couche (A) contenant l'agent anti-oxydant est séparée du dianhydrohexitol par une couche (B) en polymère

thermoplastique, exempte d'agent antioxydant ou ayant une teneur en agent anti-oxydant inférieure à 0,1 % en poids, de préférence inférieure à 0,05 % en poids.

Cette couche (B) supplémentaire, intercalée entre
5 le dianhydrohexitol et la couche (A) chargée en agent anti-oxydant, est de préférence essentiellement constituée de polyéthylène (PE), de polypropylène (PP), de copolymères d'éthylène et de propylène (PE/PP) ou de mélanges de ceux-ci.

10 Selon une variante avantageuse, la couche (B) est une couche en polyéthylène non chargé avec du noir de carbone et qui est directement en contact avec le dianhydrohexitol.

Cette couche (B) peut toutefois être une structure
15 de type multicouches, constituée elle-même de deux couches ou plus, dont une ou plusieurs sont à base de PE, PP, PE/PP ou d'un mélange de ceux-ci, et éventuellement une ou plusieurs autres à base d'un polymère thermoplastique différent.

20 Bien entendu, les indications concernant l'épaisseur de la couche (B) de l'emballage utilisé dans la présente invention concernent soit l'épaisseur de la structure monocouche, soit, le cas échéant, l'épaisseur totale de l'ensemble des couches formant la structure
25 multicouches.

Comme indiqué en introduction, cette épaisseur de la couche (B), qu'elle soit mono- ou multicouche, ne doit pas dépasser 150 μm . Au-delà de cette valeur maximale, l'effet stabilisant de l'agent anti-oxydant
30 présent dans la couche (A) adjacente devient en effet insuffisant. La couche (B) a de préférence une épaisseur

au plus égale à 120 μm , avantageusement comprise entre 10 et 100 μm , et en particulier entre 15 et 50 μm .

Comme indiqué ci-dessus, le matériau d'emballage de la présente invention comprend au moins une couche à
5 base de PE, PP, PE/PP ou d'un mélange de ceux-ci. Ces polymères ou associations de polymères sont choisis en raison de leur excellente aptitude au thermosoudage, de leur faible coût et de leur grande disponibilité.

Le polymère thermoplastique de la couche (A) et/ou
10 de la couche (B) est de préférence du polyéthylène. Il s'agit en particulier de polyéthylène ramifié, obtenu par polymérisation radicalaire, de polyéthylène linéaire, préparé par polymérisation Ziegler-Natta et/ou de polyéthylène métallocène, obtenu par polymérisation
15 par catalyse zinc/zirconium.

Selon un mode de réalisation préféré de la présente invention, la couche (A) est en polyéthylène chargé avec du noir de carbone et la couche (B) est en polyéthylène non chargé en noir de carbone et est directement en
20 contact avec le dianhydrohexitol.

Dans un autre mode de réalisation préféré, le dianhydrohexitol est emballé hermétiquement, c'est-à-dire que l'emballage, par exemple le sachet, la sache ou le sac, contenant le dianhydrohexitol est fermé, par
25 exemple par thermosoudage ou au moyen d'un lien approprié, de manière à limiter au maximum, et si possible de manière à supprimer, tout échange de gaz entre l'intérieur de l'emballage et l'atmosphère ambiante. L'étanchéité de l'emballage est
30 particulièrement importante pour l'isosorbide qui, à l'état solide, est un produit extrêmement hygroscopique.

Dans certaines conditions, il peut être intéressant d'emballer le dianhydrohexitol sous atmosphère anhydre et/ou inerte, par exemple sous atmosphère d'azote.

Pour garantir une stabilité optimale du dianhydrohexitol au cours du transport et du stockage
5 il peut parfois être utile, voire nécessaire, de prévoir une couche supplémentaire de protection, partielle ou totale, contre l'oxygène de l'air, la vapeur d'eau et/ou la lumière. Une telle couche barrière peu perméable,
10 voire imperméable, à la vapeur d'eau et à l'oxygène (couche (C)), et de préférence également à la lumière, est de préférence située à l'extérieur de la couche (A), c'est-à-dire qu'elle n'est pas intercalée entre la couche (A) et le produit emballé. Cette couche (C) est
15 de préférence en contact direct avec la surface extérieure de la couche (A).

On peut citer à titre d'exemples de telles couches barrière (C) des couches à base de copolymère éthylène/alcool vinylique (« EVOH »), de poly(chlorure
20 de vinylidène) (« PVDC »), de polyamide (« PA »), de polyacrylonitrile (« PAN ») et/ou de poly(acide glycolique) (« PGA »). La couche barrière (C) peut également être un dépôt d'aluminium et/ou d'un autre métal approprié, déposé par exemple sur la surface
25 extérieure de la couche (A) ou une feuille d'aluminium et/ou d'un autre métal approprié, de préférence en contact direct, avec la surface extérieure de la couche (A).

L'épaisseur globale de l'emballage ne joue pas un
30 rôle déterminant dans la présente invention. Il peut en effet s'agir d'un matériau mince et souple, par exemple de type film ou feuille, dont l'épaisseur ne dépasse pas

quelques dizaines ou quelques centaines de microns, mais également d'un matériau plus rigide sous forme de récipient ayant une forme déterminée. Pour des raisons de coût essentiellement, le matériau d'emballage présente de préférence une épaisseur totale au plus égale à 300 μm . Un matériau d'emballage selon l'invention ayant une épaisseur totale comprise entre 30 et 250 μm permet généralement d'atteindre un compromis satisfaisant entre solidité mécanique suffisante et coût de production. L'emballage peut alors se présenter avantageusement sous la forme de sachets, saches ou sacs de toutes formes, dimensions et contenances et par exemple d'une sache (en anglais « liner » ou « pouch ») qui, en vue du transport ou du stockage du dianhydrohexitol, peut être déjà contenue ou être destinée à être contenue dans un récipient souple tel qu'un sac en aluminium ou un « big-bag » (ou « Grand Récipient Vrac Souple » = GRVS ou « Flexible Intermediate Container » = FIS) en toile ou tissu, ou dans un récipient rigide tel qu'une caisse en carton.

La Demanderesse a obtenu en particulier d'excellents résultats, en termes de stabilité au stockage, avec un film d'une épaisseur totale inférieure à 150 μm , comprenant une couche (A) en polyéthylène chargé avec 2% en poids environ de noir de carbone et une couche (B) en polyéthylène contenant moins de 0,05 % en poids total d'agents antioxydants et en particulier exempte de noir de carbone, directement en contact avec le dianhydrohexitol. Grâce au revêtement interne en polyéthylène (couche (B)), le film est facile à souder avec les machines classiques de thermosoudage et il n'y

a aucun risque de contamination du produit emballé par le noir de carbone.

La supériorité d'un tel film d'emballage sur quatre films classiques en polyéthylène, contenant moins
5 de 0,05 % en poids total d'agents antioxydants et en particulier exempts de noir de carbone, est illustrée dans l'exemple ci-après qui a un caractère purement illustratif.

10 **Exemple 1**

50 g d'isosorbide sous forme solide (écailles) sont introduits dans un sachet (25 cm x 25 cm) constitué du matériau d'emballage à tester. Le sachet est immédiatement fermé par soudage à l'aide d'une soudeuse
15 thermique à impulsions (modèle SZ 380 commercialisé par la société Joisten & Kettenbaum GmbH & Co, Bergisch Gladbach, Allemagne). Le sachet ainsi scellé est à son tour introduit dans un deuxième sachet en aluminium comportant un revêtement en polyéthylène, fermé par
20 soudage à l'aide de la même thermosoudeuse afin d'assurer l'étanchéité vis-à-vis de l'atmosphère extérieure. Les échantillons ainsi emballés sont placés dans une étuve ventilée, thermostatée à une température de 50 °C. Un échantillon témoin est enfermé dans un
25 flacon en verre et stocké dans les mêmes conditions.

Après une période déterminée, la totalité de l'échantillon d'isosorbide est extrait des emballages et dissous à 40 % en poids de matière sèche dans de l'eau osmosée. On mesure pour chaque échantillon le pH de la
30 solution.

Les résultats de pH-métrie sont présentés dans le tableau 1 ci-après.

Tableau 1

Stabilité au stockage de l'isosorbide dans différents films d'emballage à base de polyéthylène

5

Durée de stockage	PE + Noir de carbone (selon l'invention)	Sachet 1 (comparatif) R* / L* (50%/50 %)	Sachet 2 (comparatif) R* / L* (70%/30 %)	Sachet 3 (comparatif) 100 % de R*	Sachet 4 (comparatif) 100 % de L*
0 jour	pH 7,6	pH 7,6	pH 7,6	pH 7,6	pH 7,6
2 semaines	pH 7,2	pH 7,5	pH 7,5	pH 3,6	pH 7,2
1 mois	pH 7,3	pH 7,4	pH 3,1		pH 2,9
1,5 mois	pH 7,4	pH 7,4			
2 mois	pH 7,5	pH 3,0			
2,5 mois	pH 7,5				
3 mois	pH 7,6				
4 mois	pH 7,7				

R* = polyéthylène ramifié ; L* = polyéthylène linéaire

Le pH de l'échantillon témoin, conservé dans un
 10 récipient en verre, reste globalement stable (pH variant entre 7,2 et 7,7) jusqu'à 3 mois. Après 4 mois de conservation, on mesure toutefois une baisse très significative du pH qui chute à une valeur de 3,0.

Ces exemples montrent clairement la supériorité du
 15 film d'emballage utilisable selon l'invention par

rapport aux quatre films de polyéthylène classiques, contenant de faibles teneurs en agents antioxydants et exempts de noir de carbone, et même par rapport à l'emballage en verre.

5 L'ensemble des échantillons non emballés conformément à l'invention présentaient après 4 mois (emballage en verre), voire après seulement 2 mois (sachet 1), 1 mois (sachets 2 et 4) ou même 2 semaines (sachet 3), un pH significativement inférieur à 4 et une
10 odeur caractéristique d'acide formique.

A l'inverse, l'isosorbide emballé conformément à l'invention ne présentait aucune baisse de pH après 4 mois de stockage. Une analyse faite à ce moment là sur le produit emballé ne montrait aucune présence de
15 peroxydes, c'est-à-dire de marqueurs de phénomènes d'oxydation et donc d'instabilité.

REVENDICATIONS

1. Dianhydrohexitol emballé dans un matériau d'emballage à base de polymère thermoplastique,

5 dans lequel le matériau d'emballage comprend au moins une couche de polymère thermoplastique contenant au moins 0,1 % en poids d'au moins un agent anti-oxydant (couche (A)), ladite couche (A) étant soit directement en contact avec le dianhydrohexitol, soit étant séparée de celui-ci
10 par une couche en polymère thermoplastique (couche (B)) ayant une épaisseur au plus égale à 150 µm,

et dans lequel le polymère thermoplastique de la couche (A) et/ou de la couche (B) est le
15 polyéthylène, le polypropylène, un copolymère d'éthylène et de propylène, ou un mélange de ceux-ci.

2. Dianhydrohexitol emballé selon la revendication 1, dans lequel ladite au moins une couche
20 de polymère thermoplastique contient au moins 0,2 % en poids dudit au moins un agent anti-oxydant (couche (A)).

3. Dianhydrohexitol emballé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la couche en polymère thermoplastique (couche (B)) a une épaisseur au plus
25 égale à 120 µm.

4. Dianhydrohexitol emballé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel la couche (B) a une épaisseur comprise entre 10 et 100 μm .

5. Dianhydrohexitol emballé selon l'une
5 quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel la couche (B) a une épaisseur comprise entre 15 et 50 μm .

6. Dianhydrohexitol emballé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le dianhydrohexitol comprend de l'isosorbide ou est
10 essentiellement constitué d'isosorbide.

7. Dianhydrohexitol emballé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le polymère thermoplastique de la couche (A) et/ou de la couche (B) est du polyéthylène, du polyéthylène
15 linéaire et/ou du polyéthylène métallocène.

8. Dianhydrohexitol emballé selon la revendication 7, dans lequel le polyéthylène est un polyéthylène ramifié.

9. Dianhydrohexitol emballé selon l'une
20 quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le dianhydrohexitol est emballé hermétiquement.

10. Dianhydrohexitol emballé selon la revendication 9, dans lequel le dianhydrohexitol est emballé sous atmosphère inerte.

25 11. Dianhydrohexitol emballé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel l'agent anti-oxydant est du noir de carbone.

12. Dianhydrohexitol emballé selon l'une
quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel le
matériau d'emballage comprend une couche (A) en
polyéthylène chargé avec du noir de carbone et une
5 couche (B) en polyéthylène non chargé avec du noir de
carbone, directement en contact avec le
dianhydrohexitol.

13. Dianhydrohexitol emballé selon l'une
quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel le
10 matériau d'emballage comprend en outre une couche
barrière peu perméable ou imperméable à la vapeur d'eau
et à l'oxygène (couche (C)), située à l'extérieur de la
couche (A).

14. Dianhydrohexitol emballé selon l'une
15 quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel le
matériau d'emballage à base de polymère thermoplastique
a une épaisseur totale au plus égale à 300 µm.

15. Dianhydrohexitol emballé selon l'une
quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel le
20 matériau d'emballage à base de polymère thermoplastique
a une épaisseur totale comprise entre 30 et 250 µm.

16. Dianhydrohexitol emballé selon l'une
quelconque des revendications 1 à 15, dans lequel la
couche (A) contient de 0,1 à 10 % en poids d'agent
25 anti-oxydant.

17. Dianhydrohexitol emballé selon l'une
quelconque des revendications 1 à 15, dans lequel la

couche (A) contient de 0,2 à 5 % en poids d'agent anti-oxydant.

18. Dianhydrohexitol emballé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, dans lequel la
5 couche (A) contient de 0,3 à 3 % en poids d'agent anti-oxydant.

19. Dianhydrohexitol emballé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, dans lequel le dianhydrohexitol est sous forme solide.

10 20. Utilisation d'un matériau d'emballage à base de polymère thermoplastique pour emballer un dianhydrohexitol,

dans laquelle le matériau d'emballage comprend au moins une couche de polymère thermoplastique
15 contenant au moins 0,1 % en poids d'au moins un agent anti-oxydant (couche (A)), ladite couche (A) étant soit directement en contact avec le dianhydrohexitol, soit étant séparée de celui-ci par une couche en polymère thermoplastique
20 (couche (B)) ayant une épaisseur au plus égale à 150 µm,

et dans laquelle le polymère thermoplastique de la couche (A) et/ou de la couche (B) est le polyéthylène, le polypropylène, un copolymère
25 d'éthylène et de propylène, ou un mélange de ceux-ci.

21. Utilisation selon la revendication 20, dans laquelle ladite au moins une couche de polymère

thermoplastique contient au moins 0,2 % en poids dudit au moins un agent anti-oxydant (couche (A)).

22. Utilisation selon la revendication 20 ou 21, dans laquelle la couche en polymère thermoplastique
5 (couche (B)) a une épaisseur au plus égale à 120 µm.

23. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 20 à 22, dans laquelle le dianhydrohexitol est sous forme solide.

24. Procédé d'emballage de dianhydrohexitol
10 comprenant l'introduction dudit dianhydrohexitol dans un emballage en un matériau à base de polymère thermoplastique, et la fermeture dudit emballage,

dans lequel le matériau d'emballage comprend au moins une couche de polymère thermoplastique
15 contenant au moins 0,1 % en poids d'au moins un agent anti-oxydant (couche (A)), ladite couche (A) étant soit directement en contact avec le dianhydrohexitol, soit étant séparée de celui-ci par une couche en polymère thermoplastique
20 (couche (B)) ayant une épaisseur au plus égale à 150 µm,

et dans lequel le polymère thermoplastique de la couche (A) et/ou de la couche (B) est le polyéthylène, le polypropylène, un copolymère
25 d'éthylène et de propylène, ou un mélange de ceux-ci.

25. Procédé selon la revendication 24, dans lequel ladite au moins une couche de polymère

thermoplastique contient au moins 0,2 % en poids dudit au moins un agent anti-oxydant (couche (A)).

26. Procédé selon la revendication 24 ou 25, dans lequel la couche en polymère thermoplastique (couche 5 (B)) a une épaisseur au plus égale à 120 μm .

27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 24 à 26, dans lequel le dianhydrohexitol est sous forme solide.