

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 11.01.11.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 13.07.12 Bulletin 12/28.

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

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : RHODIA OPERATIONS — FR, CEN-
TRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
(C.N.R.S) — FR, UCBL UNIVERSITE CLAUDE BER-
NARD DE LYON 1 — FR et FIDOP (FONDS DE DEVE-
LOPPEMENT DES FILIERES DES OLEAGINEUX ET
DES PROTEAGINEUX) — FR.

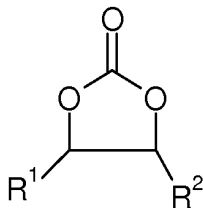
72 Inventeur(s) : MIGNANI GERARD, LEMAIRE MARC,
DA SILVA ERIC, DAYOUB WISSAM et RAOUL YANN.

73 Titulaire(s) : RHODIA OPERATIONS, CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S), UCBL UNIVERSITE
CLAUDE BERNARD DE LYON 1, FIDOP (FONDS DE DEVELOPPE-
MENT DES FILIERES DES OLEAGINEUX ET DES PROTEAGINEUX).

74 Mandataire(s) : CABINET LAVOIX LYON.

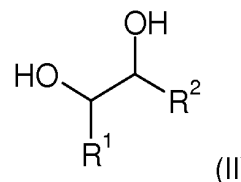
54 PROCÉDE DE PREPARATION DE CARBONATE D'ALCOOL.

57 Procédé de préparation par transcarbonatation d'un
composé de formule (I),



(I)

comprenant la réaction, en présence d'un catalyseur
choisi parmi les oxydes de terre rare seuls ou en mélange,
entre un polyol de formule (II)



(II)

et un carbonate d'alkyle ou un carbonate d'alkylène.



Procédé de préparation de carbonate d'alcool

5 La présente invention concerne un procédé de synthèse de carbonate d'alcool, notamment de carbonate de glycérol.

Les procédés de synthèse de carbonate de glycérol sont largement décrits dans la littérature.

10 Des procédés mettant en œuvre des carbonates organiques ont été développés. On connaît notamment de EP0739888 un procédé de préparation de carbonate de glycérol par réaction du glycérol et d'un carbonate organique cyclique en présence d'un catalyseur solide comprenant une résine macroporeuse anionique bicarbonatée ou hydroxylée ou une zéolite de type X ou Y tridimensionnelle comportant des sites
15 basiques, à une température comprise entre 50 et 110 °C. Le rendement de la réaction est de l'ordre de 90%. Pour obtenir ce rendement, il est cependant nécessaire de soustraire l'éthylène glycol formé au cours de la réaction. Le procédé est applicable à du glycérol pur ainsi qu'à des glycérols.

20 On connaît également par US2010/0209979 (Jung et al) un procédé de préparation de carbonate de glycérol par réaction entre le diméthyl carbonate et le glycérol par transestérification catalysée par une lipase.

JP06329663 divulgue un procédé de préparation de carbonate de glycérol par réaction entre le carbonate d'éthylène et le glycérol catalysée par des oxydes d'aluminium,
25 magnésium, zinc, titane, plomb. D'autres procédés ont été développés par catalyse avec CaO.

Cependant, ces catalyseurs ne sont pas stables et sont notamment dégradés par l'eau et ne permettent pas de pouvoir réaliser le procédé en continu.

30 Il existe d'autres procédés utilisant notamment du phosgène et de l'urée. Le procédé au phosgène présente cependant l'inconvénient d'être hautement toxique et ne convient donc pas pour la préparation de produits entrant dans la fabrication de compositions alimentaires, cosmétiques ou pharmaceutiques.

35 On connaît ainsi de EP0955298 un procédé de synthèse de carbonate de glycérol consistant en la réaction du glycérol avec l'urée en présence d'un catalyseur de type sel

métallique ou organométallique et présentant des sites acide de Lewis. Le rendement molaire obtenu est compris entre 40 et 80% par rapport au glycérol.

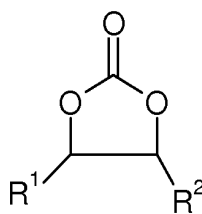
5 Cependant, les procédés à l'urée génèrent de l'ammoniac en forte proportion, il faut donc neutraliser cet ammoniac sous forme de sel et ces sels d'ammoniac ne sont pas valorisables. Des inconvénients en termes de coût, difficulté de purification et parfois de respect de l'environnement (notamment rejet de dioxane et/ou glycidol, utilisation de glycidol, utilisation de catalyseur à base d'étain, utilisation d'acétonitrile) sont également décrits.

10

Il y a donc un besoin de fournir un procédé qui soit aisément industrialisable, qui puisse être mis en œuvre en continu et qui ne présente pas de risque notamment en termes de toxicité.

15

La présente invention concerne un procédé de préparation par transcarbonatation d'un composé de formule (I),



(I)

dans laquelle :

20

♦ R¹ représente :

- un atome d'hydrogène ;

- un groupe hydrocarboné, en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅, linéaire, ramifié ou cyclique, pouvant comprendre un ou plusieurs hétéroatomes, notamment choisis parmi l'oxygène, l'azote ou le soufre, et pouvant comprendre un ou plusieurs substituants OH ;

25

- un groupe de formule -CH₂-R³, dans laquelle R³ représente un groupe hydrocarboné, en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅, linéaire ou ramifié, pouvant comprendre un ou plusieurs hétéroatomes, notamment choisis parmi l'oxygène, l'azote ou le soufre, et pouvant comprendre un ou plusieurs substituants OH ;

30

- un groupe alkyle-aryle de formule -Q¹-Ar¹ dans laquelle Q¹ représente un résidu alkyle en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ et Ar¹ représente un groupe aryle en C₆ à C₁₄, de préférence en C₆ ;

3

- un groupe aryle en C₅ à C₁₄, de préférence en C₆ à C₁₀, éventuellement substitué, notamment par un groupe alkyle en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ ; un groupe aryle en C₅ à C₁₄, de préférence en C₆ à C₁₀ ; un groupe alkyle-aryle de formule -Q²-Ar² dans laquelle Q² représente un résidu alkyle en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ et Ar² représente un groupe aryle en C₆ à C₁₄, de préférence en C₆ ; un groupe polyalkoxy de formule -(OCH₂CH₂)_n-OR¹⁵ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R¹⁵ représente un groupe alkyle en C₁ à C₁₀, de préférence en C₁ à C₅ ; un groupe alkoxy en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ ; ou

- un groupe hétéroaryle, éventuellement substitué, notamment par un groupe alkyle en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ ; un groupe aryle en C₅ à C₁₄, de préférence en C₆ à C₁₀ ; un groupe alkyle-aryle de formule -Q³-Ar³ dans laquelle Q³ représente un résidu alkyle en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ et Ar³ représente un radical aryle en C₆ à C₁₄, de préférence en C₆ ; un groupe polyalkoxy de formule -(OCH₂CH₂)_n-OR¹⁵ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R¹⁵ représente un groupe alkyle en C₁ à C₁₀, de préférence en C₁ à C₅ ; un groupe alkoxy en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ ;

◆ R² représente :

- un atome d'hydrogène ;

- un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁ à C₁₀, de préférence en C₁ à C₅ ;

- un groupe de formule -L¹OH dans laquelle L¹ représente :

▪ un groupe hydrocarboné, en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅, linéaire, ramifié ou cyclique, pouvant comprendre un ou plusieurs hétéroatomes, notamment choisis parmi l'oxygène, l'azote ou le soufre, et pouvant comprendre un ou plusieurs substituants OH ;

▪ un groupe alkyle-aryle de formule -Q⁴-Ar⁴ dans laquelle Q⁴ représente un résidu alkyle en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ et Ar⁴ représente un groupe aryle en C₆ à C₁₄, de préférence en C₆ ;

▪ un groupe de formule -L²-CH₂, dans laquelle L² représente

- un groupe hydrocarboné, en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅, linéaire, ramifié ou cyclique, pouvant comprendre un ou plusieurs hétéroatomes, notamment choisis parmi l'oxygène, l'azote ou le soufre, et pouvant comprendre un ou plusieurs groupes OH pendant ;

- un groupe aryle en C₅ à C₁₄, de préférence en C₆ à C₁₀, éventuellement substitué, notamment par un groupe alkyle

4

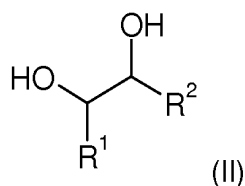
- en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ ; un groupe aryle en C₅ à C₁₄, de préférence en C₆ à C₁₀ ; un groupe alkyle-aryle de formule -Q⁵-Ar⁵ dans laquelle Q⁵ représente un résidu alkyle en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ et Ar⁵ représente un groupe aryle en C₆ à C₁₄, de préférence en C₆ ; un groupe polyalkoxy de formule -(OCH₂CH₂)_n-OR¹⁵ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R¹⁵ représente un groupe alkyle en C₁ à C₁₀, de préférence en C₁ à C₅ ; un groupe alkoxy, en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ ;
- 5
- 10
- un groupe hétéroaryle, éventuellement substitué, notamment par un groupe alkyle en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ ; un groupe aryle en C₅ à C₁₄, de préférence en C₆ à C₁₀ ; un groupe alkyle-aryle de formule -Q⁶-Ar⁶ dans laquelle Q⁶ représente un résidu alkyle en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ et Ar⁶ représente un groupe aryle en C₆ à C₁₄, de préférence en C₆ ; un groupe polyalkoxy de formule -(OCH₂CH₂)_n-OR¹⁵ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R¹⁵ représente un
- 15
- 20
- groupe alkyle en C₁ à C₁₀, de préférence en C₁ à C₅ ; un groupe alkoxy, en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅
- un groupe aryle en C₅ à C₁₄, de préférence en C₆ à C₁₀, éventuellement substitué, notamment par un groupe alkyle en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ ; un groupe aryle en C₅ à C₁₄, de préférence en C₆ à C₁₀ ; un groupe alkyle-aryle de formule -Q⁵-Ar⁵ dans laquelle Q⁵ représente un résidu alkyle en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ et Ar⁵ représente un groupe aryle en C₆ à C₁₄, de préférence en C₆ ; un groupe polyalkoxy de formule -
- 25
- 30
- (OCH₂CH₂)_n-OR¹⁵ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R¹⁵ représente un groupe alkyle en C₁ à C₁₀, de préférence en C₁ à C₅ ; un groupe alkoxy, en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ ; ou
- un groupe hétéroaryle, éventuellement substitué, notamment par un groupe alkyle en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ ; un groupe aryle en C₅ à C₁₄, de préférence en C₆ à C₁₀ ; un groupe alkyle-aryle de formule -Q⁶-Ar⁶ dans laquelle Q⁶ représente un résidu
- 35

5

alkyle en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ et Ar⁶ représente un groupe aryle en C₆ à C₁₄, de préférence en C₆ ; un groupe polyalkoxy de formule -(OCH₂CH₂)_n-OR¹⁵ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R¹⁵ représente un groupe alkyle en C₁ à C₁₀, de préférence en C₁ à C₅ ; un groupe alkoxy, en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅

5

comprenant la réaction, en présence d'un catalyseur choisi parmi les oxydes de terre rare seuls ou en mélange, entre un polyol de formule (II)



10

et un carbonate d'alkyle ou un carbonate d'alkylène.

De préférence dans le procédé de l'invention R¹ représente :

- un atome d'hydrogène ;

15

- un groupe alkyle, en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₄, linéaire ou ramifié, pouvant comprendre un ou plusieurs hétéroatomes, notamment choisis parmi l'oxygène, l'azote ou le soufre, et pouvant comprendre un ou plusieurs substituants OH ; de préférence méthylène, éthylène ;

20

- un groupe de formule -CH₂-R³, dans laquelle R³ représente un groupe alkyle, en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅, linéaire ou ramifié, pouvant comprendre un ou plusieurs hétéroatomes, notamment choisis parmi l'oxygène, l'azote ou le soufre, et pouvant comprendre un ou plusieurs substituants OH ; de préférence méthylène, éthylène ;

25

- un groupe alkyle-aryle de formule -Q¹-Ar¹ dans laquelle Q¹ représente un résidu alkyle en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ et Ar¹ représente un groupe phényle ; par exemple méthylphényl, éthylphényl ;

30

- un groupe phényle, éventuellement substitué, notamment par un groupe alkyle en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅, par exemple méthyle, éthyle ; un groupe phényle ; un groupe alkyle-aryle de formule -Q²-Ar² dans laquelle Q² représente un résidu alkyle en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ et Ar² représente un groupe phényle, par exemple méthylphényl, éthylphényl ; un groupe polyalkoxy de formule -(OCH₂CH₂)_n-OR¹⁵ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R¹⁵ représente un groupe alkyle en C₁ à C₁₀, de préférence en C₁ à C₅ ; un groupe alkoxy, en C₁ à C₅, par exemple méthoxy, éthoxy ;

6

- un groupe cycloalkyle en C₅ à C₆ éventuellement substitué, notamment par un groupe alkyle en C₁ à C₅, par exemple méthyle, éthyle; un groupe phényle; un groupe alkyle-aryle de formule -Q⁷-Ar⁷ dans laquelle Q⁷ représente un résidu alkyle en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ et Ar⁷ représente un groupe phényle, de préférence méthylphényle, éthylphényle; un groupe polyalkoxy de formule -(OCH₂CH₂)_n-OR¹⁵ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R¹⁵ représente un groupe alkyle en C₁ à C₁₀, de préférence en C₁ à C₅; un groupe alkoxy, en C₁ à C₅, par exemple méthoxy, éthoxy; ou

- un groupe hétéroaryle de type pyridinyle ou thiophényle, éventuellement substitué, notamment par un groupe alkyle en C₁ à C₅, par exemple méthyle, éthyle; un groupe phényle; un groupe alkyle-aryle de formule -Q³-Ar³ dans laquelle Q³ représente un résidu alkyle en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ et Ar³ représente un groupe phényle, par exemple méthylphényl, éthylphényl; un groupe polyalkoxy de formule -(OCH₂CH₂)_n-OR¹⁵ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R¹⁵ représente un groupe alkyle en C₁ à C₁₀, de préférence en C₁ à C₅; un groupe alkoxy en C₁ à C₅, par exemple méthoxy, éthoxy.

De préférence dans le procédé de l'invention R² représente :

- un atome d'hydrogène;

- un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅, par exemple méthyle, éthyle, propyle;

- un groupe de formule -L¹OH dans laquelle L¹ représente :

▪ un groupe alkyle en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅, linéaire ou ramifié, pouvant comprendre un ou plusieurs hétéroatomes, notamment choisis parmi l'oxygène, l'azote ou le soufre, et pouvant comprendre un ou plusieurs substituants OH, par exemple méthylène, éthylène;

▪ un groupe alkyle-aryle de formule -Q⁴-Ar⁴ dans laquelle Q⁴ représente un résidu alkyle en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ et Ar⁴ représente un groupe phényle, de préférence méthylphényle, éthylphényle;

▪ un groupe de formule -L²-CH₂, dans laquelle L² représente
- un groupe alkyle en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅, linéaire ou ramifié, pouvant comprendre un ou plusieurs hétéroatomes, notamment choisis parmi l'oxygène, l'azote ou le soufre, et pouvant comprendre un ou plusieurs groupes OH pendant;

- 5 - un groupe phényle, éventuellement substitué, notamment par un groupe alkyle en C₁ à C₅, par exemple méthyle, éthyle ; un groupe phényle ; un groupe alkyle-aryle de formule -Q⁵-Ar⁵ dans laquelle Q⁵ représente un résidu alkyle en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ et Ar⁵ représente un groupe phényle, de préférence méthylphényle, éthylphényle ; un groupe polyalkoxy de formule -(OCH₂CH₂)_n-OR¹⁵ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R¹⁵ représente un groupe alkyle en C₁ à C₁₀, de préférence en C₁ à C₅ ; un groupe alkoxy en C₁ à C₅, par exemple méthoxy, éthoxy ;
- 10 - un groupe cycloalkyle en C₅ à C₆ éventuellement substitué, notamment par un groupe alkyle en C₁ à C₅, par exemple méthyle, éthyle ; un groupe phényle ; un groupe aryle alkyles de formule -Q⁸-Ar⁸ dans laquelle Q⁸ représente un résidu alkyle en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ et Ar⁸ représente un groupe phényle, de préférence méthylphényle, éthylphényle ; un groupe polyalkoxy de formule -(OCH₂CH₂)_n-OR¹⁵ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R¹⁵ représente un groupe alkyle en C₁ à C₁₀, de préférence en C₁ à C₅ ; un groupe alkoxy en C₁ à C₅, par exemple méthoxy, éthoxy ;
- 15 - un groupe hétéroaryle de type thiophényle ou pyridinyle, éventuellement substitué, notamment par un groupe alkyle en C₁ à C₅, par exemple méthyle, éthyle ; un groupe phényle ; un groupe alkyle-aryle de formule -Q⁶-Ar⁶ dans laquelle Q⁶ représente un résidu alkyle en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ et Ar⁶ représente un groupe phényle, de préférence méthylphényle, éthylphényle ; un groupe polyalkoxy de formule -(OCH₂CH₂)_n-OR¹⁵ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R¹⁵ représente un groupe alkyle en C₁ à C₁₀, de préférence en C₁ à C₅ ; un groupe alkoxy en C₁ à C₅, par exemple méthoxy, éthoxy.
- 25
- 30
- 35
- un groupe phényle, éventuellement substitué, notamment par un groupe alkyle en C₁ à C₅, par exemple méthyle, éthyle ; un groupe phényle ; un groupe alkyle-aryle de formule -Q⁵-Ar⁵ dans laquelle Q⁵ représente un résidu alkyle en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ et Ar⁵ représente un groupe phényle, de préférence méthylphényle,

8

éthylphényle ; un groupe polyalkoxy de formule $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-OR}^{15}$ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R^{15} représente un groupe alkyle en C_1 à C_{10} , de préférence en C_1 à C_5 ; un groupe alkoxy en C_1 à C_5 , par exemple méthoxy, éthoxy ;

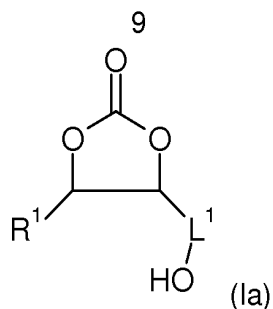
- 5
- un groupe cycloalkyle en C_5 à C_6 éventuellement substitué, notamment par un groupe alkyle en C_1 à C_5 , par exemple méthyle, éthyle; un groupe phényle ; un groupe aryle alkyles de formule $-\text{Q}^8\text{-Ar}^8$ dans laquelle Q^8 représente un résidu alkyle en C_1 à C_9 , de préférence en C_1 à C_5 et Ar^8 représente un groupe phényle, de
- 10
- préférence méthylphényle, éthylphényle ; un groupe polyalkoxy de formule $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-OR}^{15}$ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R^{15} représente un groupe alkyle en C_1 à C_{10} , de préférence en C_1 à C_5 ; un groupe alkoxy en C_1 à C_5 , par exemple méthoxy, éthoxy ; ou
- 15
- un groupe hétéroaryle de type thiophényle ou pyridinyle, éventuellement substitué, notamment par un groupe alkyle en C_1 à C_5 , par exemple méthyle, éthyle ; un groupe phényle ; un groupe alkyle-aryle de formule $-\text{Q}^6\text{-Ar}^6$ dans laquelle Q^6 représente un
- 20
- résidu alkyle en C_1 à C_9 , de préférence en C_1 à C_5 et Ar^6 représente un groupe phényle, de préférence méthylphényle, éthylphényle ; un groupe polyalkoxy de formule $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-OR}^{15}$ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R^{15} représente un groupe alkyle en C_1 à C_{10} , de préférence en C_1 à C_5 ; un groupe alkoxy en C_1 à C_5 , par exemple méthoxy, éthoxy.

25

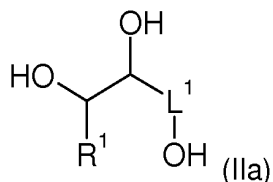
Par exemple le polyol peut être choisi parmi l'éthylène glycol, le propylène glycol, le glycérol, l'érythritol, le sorbitol, et le composé de formule (I) est le composé correspondant.

30 De préférence dans le procédé de l'invention R^2 représente un groupe de formule $-\text{L}^1\text{OH}$

De façon avantageuse le composé de formule (I) est un composé de formule (Ia)



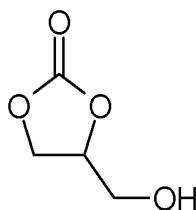
et le polyol de formule (II) est un polyol de formule (IIa)



dans lesquelles R¹ et L¹ ont les définitions pré-citées.

5

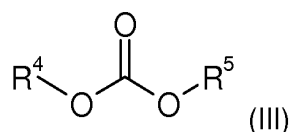
De façon avantageuse, le composé de formule (I) est le carbonate de glycérol, de formule suivante



et le polyol est le glycérol.

10

Dans le procédé selon l'invention, le carbonate d'alkyle peut être un composé de formule (III)



dans laquelle R⁴ et R⁵, identiques ou différents, représentent :

15

- un groupe alkyle, linéaire ou ramifiée, en C₁ à C₂₀ ;
- un groupe aryle en C₅ à C₁₄ éventuellement substitué notamment par un groupe alkyle en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ ; un groupe aryle en C₅ à C₁₄, de préférence en C₆ à C₁₀; un groupe alkyle-aryle de formule -Q⁹-Ar⁹ dans laquelle Q⁹ représente un résidu alkyle en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ et Ar⁹ représente un groupe aryle en C₆

20

à C₁₄, de préférence en C₆; un groupe polyalkoxy de formule -(OCH₂CH₂)_n-OR¹⁵ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R¹⁵ représente un groupe alkyle en C₁ à C₁₀, de préférence en C₁ à C₅; un groupe alkoxy en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ ;

- un groupe cycloalkyle en C₅ à C₆ éventuellement substitué, notamment par un groupe alkyle en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ ; un groupe aryle en C₅ à C₁₄, de préférence en C₆ à C₁₀ ; un groupe alkyle-aryle de formule -Q¹⁰-Ar¹⁰ dans laquelle Q¹⁰ représente un résidu alkyle en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ et Ar¹⁰ représente un

5 groupe aryle en C₆ à C₁₄, de préférence en C₆ ; un groupe polyalkoxy de formule - (OCH₂CH₂)_n-OR¹⁵ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R¹⁵ représente un groupe alkyle en C₁ à C₁₀, de préférence en C₁ à C₅; un groupe alkoxy en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ ; ou

- un groupe hétéroaryle éventuellement substitué notamment par un groupe alkyle

10 en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ ; un groupe aryle en C₅ à C₁₄, de préférence en C₆ à C₁₀ ; un groupe alkyle-aryle de formule -Q¹¹-Ar¹¹ dans laquelle Q¹¹ représente un résidu alkyle en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ et Ar¹¹ représente un groupe aryle en C₆ à C₁₄, de préférence en C₆ ; un groupe polyalkoxy de formule -(OCH₂CH₂)_n-OR¹⁵ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R¹⁵ représente un groupe

15 alkyle en C₁ à C₁₀, de préférence en C₁ à C₅; un groupe alkoxy en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ ;

- un groupe alkyle-aryle de formule -Q¹²-Ar¹² dans laquelle Q¹² représente un résidu alkyle en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ et Ar¹² représente un groupe aryle en C₆ à C₁₄, de préférence en C₆.

20

De façon préférée dans le procédé de l'invention, R⁴ et R⁵, identiques ou différents, représentent :

- un groupe alkyle, linéaire ou ramifiée, en C₁ à C₁₀, par exemple, méthyle, éthyle, propyle, butyle ;

- un groupe aryle en C₆, C₁₀ ou C₁₄, éventuellement substitué notamment par un

25 groupe alkyle en C₁ à C₅, par exemple méthyle, éthyle ; un groupe phényle ; un groupe alkyle-aryle de formule -Q⁹-Ar⁹ dans laquelle Q⁹ représente un résidu alkyle en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ et Ar⁹ représente un groupe phényle, de préférence méthylphényle, éthylphényle ; un groupe polyalkoxy de formule -(OCH₂CH₂)_n-OR¹⁵ dans

30 laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R¹⁵ représente un groupe alkyle en C₁ à C₁₀, de préférence en C₁ à C₅ ; un groupe alkoxy en C₁ à C₅, par exemple méthoxy, éthoxy ;

- un groupe cycloalkyle en C₅ à C₆ éventuellement substitué, notamment par un

groupe alkyle en C₁ à C₅, par exemple méthyle, éthyle; un groupe phényle ; un groupe

35 alkyle-aryle de formule -Q¹⁰-Ar¹⁰ dans laquelle Q¹⁰ représente un résidu alkyle en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ et Ar¹⁰ représente un groupe phényle, de préférence

méthylphényle, éthylphényle ; un groupe polyalkoxy de formule $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-OR}^{15}$ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R^{15} représente un groupe alkyle en C_1 à C_{10} , de préférence en C_1 à C_5 ; un groupe alkoxy en C_1 à C_5 , par exemple méthoxy, éthoxy ; ou

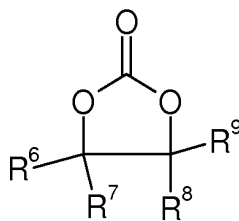
- 5 - un groupe hétéroaryle de type aniline, éventuellement substitué notamment par un groupe alkyle en C_1 à C_5 , par exemple méthyle, éthyle; un groupe phényle ; un groupe alkyle-aryle de formule $-\text{Q}^{11}\text{-Ar}^{11}$ dans laquelle Q^{11} représente un résidu alkyle en C_1 à C_9 , de préférence en C_1 à C_5 et Ar^{11} représente un groupe phényle, de préférence méthylphényle, éthylphényle ; un groupe polyalkoxy de formule $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-OR}^{15}$ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R^{15} représente un groupe alkyle en C_1 à C_{10} , de préférence en C_1 à C_5 ; un groupe alkoxy en C_1 à C_5 , par exemple méthoxy, éthoxy ;

10 - un groupe alkyle-aryle de formule $-\text{Q}^{12}\text{-Ar}^{12}$ dans laquelle Q^{12} représente un résidu alkyle en C_1 à C_9 , de préférence en C_1 à C_5 et Ar^{12} représente un groupe phényle.

15

De façon avantageuse, le carbonate d'alkyle est le carbonate de diméthyl, le carbonate de diéthyl.

Selon l'invention, on entend par carbonate d'alkylène un composé de formule (IV)



20

(IV)

dans laquelle

R^6 , R^7 , R^8 et R^9 identiques ou différents sont choisis parmi :

- un hydrogène ;
- 25 - un groupe hydrocarboné, en C_1 à C_9 , de préférence C_1 à C_5 , linéaire, ramifié ou cyclique, pouvant comprendre un ou plusieurs hétéroatomes, notamment choisis parmi l'oxygène, l'azote ou le soufre, et pouvant comprendre un ou plusieurs substituants OH ;
- un groupe de formule $-\text{CH}_2\text{-R}^{10}$, dans laquelle R^{10} représente un groupe hydrocarboné, en C_1 à C_9 , de préférence C_1 à C_5 , linéaire, ramifié ou cyclique, pouvant
- 30 comprendre un ou plusieurs hétéroatomes, notamment choisis parmi l'oxygène, l'azote ou le soufre, et pouvant comprendre un ou plusieurs substituants OH ;

12

- un groupe de formule $C(O)OR^{11}$, dans laquelle R^{11} représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 à C_9 , de préférence en C_1 à C_5 , par exemple méthyle, éthyle ;

5 - un groupe cycloalkyle en C_5 à C_6 éventuellement substitué, notamment par un groupe alkyle en C_1 à C_9 , de préférence en C_1 à C_5 ; un groupe aryle en C_5 à C_{14} , de préférence en C_6 à C_{10} ; un groupe alkyle-aryle de formule $-Q^{13}-Ar^{13}$ dans laquelle Q^{13} représente un résidu alkyle en C_1 à C_9 , de préférence en C_1 à C_5 et Ar^{13} représente un groupe aryle en C_6 à C_{14} , de préférence en C_6 ; un groupe polyalkoxy de formule -
 10 $(OCH_2CH_2)_n-OR^{15}$ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R^{15} représente un groupe alkyle en C_1 à C_{10} , de préférence en C_1 à C_5 ; un groupe alkoxy en C_1 à C_9 , de préférence en C_1 à C_5 ;

- un groupe hétéroaryle éventuellement substitué notamment par un groupe alkyle en C_1 à C_9 , de préférence en C_1 à C_5 ; un groupe aryle en C_5 à C_{14} , de préférence en C_6 à C_{10} ; un groupe alkyle-aryle de formule $-Q^{14}-Ar^{14}$ dans laquelle Q^{14} représente un résidu
 15 alkyle en C_1 à C_9 , de préférence en C_1 à C_5 et Ar^{14} représente un groupe aryle en C_6 à C_{14} , de préférence en C_6 ; un groupe polyalkoxy de formule $-(OCH_2CH_2)_n-OR^{15}$ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R^{15} représente un groupe alkyle en C_1 à C_{10} , de préférence en C_1 à C_5 ; un groupe alcoxy en C_1 à C_9 , de préférence en C_1 à C_5 ;

20 - un groupe aryle en C_5 à C_{14} , éventuellement substitué notamment par un groupe alkyle en C_1 à C_9 , de préférence en C_1 à C_5 ; un groupe aryle en C_5 à C_{14} , de préférence en C_6 à C_{10} ; un groupe alkyle-aryle de formule $-Q^{15}-Ar^{15}$ dans laquelle Q^{15} représente un résidu alkyle en C_1 à C_9 , de préférence en C_1 à C_5 et Ar^{15} représente un groupe aryle en C_6 à C_{14} , de préférence en C_6 ; un groupe polyalkoxy de formule $-(OCH_2CH_2)_n-OR^{15}$ dans
 25 laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R^{15} représente un groupe alkyle en C_1 à C_{10} , de préférence en C_1 à C_5 ; un groupe alkoxy en C_1 à C_9 , de préférence en C_1 à C_5 ;

- un groupe alkyle-aryle de formule $-Q^{16}-Ar^{16}$ dans laquelle Q^{16} représente un résidu alkyle en C_1 à C_9 , de préférence en C_1 à C_5 et Ar^{16} représente un groupe aryle en C_6 à
 30 C_{14} , de préférence en C_6 ;

ou R^6 et R^9 forment ensemble avec les atomes de carbone les portant une double liaison ;
 ou R^6 et R^9 forment ensemble avec les atomes de carbone les portant une double liaison qui est comprise dans un groupe aryle, notamment phényl, formé par R^7 et R^8 avec les deux atomes de carbone les portant.

35

De manière préférée dans le procédé de l'invention R^6 , R^7 , R^8 et R^9 identiques ou différents sont choisis parmi :

- un hydrogène ;

5 - un groupe alkyle, en C_1 à C_9 , de préférence en C_1 à C_5 , linéaire ou ramifié, pouvant comprendre un ou plusieurs hétéroatomes, notamment choisis parmi l'oxygène, l'azote ou le soufre, et pouvant comprendre un ou plusieurs substituants OH ; par exemple méthylène, éthylène ;

10 - un groupe de formule $-CH_2-R^{10}$, dans laquelle R^{10} représente un groupe hydrocarboné, en C_1 à C_5 , linéaire ou ramifié, pouvant comprendre un ou plusieurs hétéroatomes, notamment choisis parmi l'oxygène, l'azote ou le soufre, et pouvant comprendre un ou plusieurs substituants OH, par exemple éthylène, méthylène ;

- un groupe de formule $C(O)OR^{11}$, dans laquelle R^{11} représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 à C_5 , par exemple méthyle, éthyle ;

15 - un groupe cycloalkyle en C_5 à C_6 éventuellement substitué, notamment par : un groupe alkyle en C_1 à C_5 , par exemple méthyle, éthyle ; un groupe phényle ; un groupe alkyle-aryle de formule $-Q^{13}-Ar^{13}$ dans laquelle Q^{13} représente un résidu alkyle en C_1 à C_9 , de préférence en C_1 à C_5 et Ar^{13} représente un groupe phényle, de préférence méthylphényle, éthylphényle ; un groupe polyalkoxy de formule $-(OCH_2CH_2)_n-OR^{15}$ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R^{15} représente un groupe alkyle en C_1 à C_{10} , de préférence en C_1 à C_5 ; un groupe alkoxy en C_1 à C_5 , par exemple méthoxy, éthoxy ;

20 - un groupe hétéroaryle de type aniline, éventuellement substitué notamment par un groupe alkyle en C_1 à C_5 , par exemple méthyle, éthyle ; un groupe phényle ; un groupe alkyle-aryle de formule $-Q^{14}-Ar^{14}$ dans laquelle Q^{14} représente un résidu alkyle en C_1 à C_9 , de préférence en C_1 à C_5 et Ar^{14} représente un groupe phényle, de préférence méthylphényle, éthylphényle ; un groupe polyalkoxy de formule $-(OCH_2CH_2)_n-OR^{15}$ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R^{15} représente un groupe alkyle en C_1 à C_{10} , de préférence en C_1 à C_5 ; un groupe alkoxy en C_1 à C_5 , par exemple méthoxy, éthoxy ;

30 - un groupe aryle en C_6 , C_{10} ou C_{14} , éventuellement substitué un groupe alkyle en C_1 à C_5 , par exemple méthyle, éthyle ; un groupe phényle ; un groupe alkyle-aryle de formule $-Q^{15}-Ar^{15}$ dans laquelle Q^{15} représente un résidu alkyle en C_1 à C_9 , de préférence en C_1 à C_5 et Ar^{15} représente un groupe phényle, de préférence méthylphényle, éthylphényle ; un groupe polyalkoxy de formule $-(OCH_2CH_2)_n-OR^{15}$ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R^{15} représente un groupe alkyle en

35

C₁ à C₁₀, de préférence en C₁ à C₅ ; un groupe alcoxy en C₁ à C₅, par exemple méthoxy, éthoxy ;

- un groupe alkyle-aryle de formule $-Q^{16}-Ar^{16}$ dans laquelle Q¹⁶ représente un résidu alkyle en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ et Ar¹⁶ représente un phényle ;

- 5 ou R⁶ et R⁹ forment ensemble avec les atomes de carbone les portant une double liaison ;
ou R⁶ et R⁹ forment ensemble avec les atomes de carbone les portant une double liaison qui est comprise dans un groupe aryle, notamment phényle, formé par R⁷ et R⁸ avec les deux atomes de carbone les portant.

- 10 De manière avantageuse le carbonate d'alkyle peut être le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, le carbonate de dibutylène, le carbonate de dihexylène.

Selon l'invention le catalyseur est un oxyde de terre rare ou un mélange d'oxydes de terres rares.

- 15 On entend par terres rares (Ln), les éléments chimiques choisis dans le groupe constitué par le scandium, l'yttrium, et les éléments chimiques de numéro atomique 57 à 71. De façon avantageuse les terres rares sont choisis parmi le cérium (Ce), le lanthane (La), le praséodyme (Pr), le néodyme (Nd), l'yttrium (Y), le gadolinium (Gd), le samarium (Sm) et l'holmium (Ho), seuls ou en mélange, de préférence le cérium, le lanthane, le
20 praséodyme, le samarium, l'yttrium et le néodyme, ou leurs mélanges.

Selon l'invention, le catalyseur est choisi parmi CeO₂ ; Pr₆O₁₁, les oxydes de terre rare de formule Ln₂O₃ dans laquelle Ln représente lanthane, néodyme, yttrium, gadolinium, samarium ou holmium ; ou en mélange.

- 25 De façon avantageuse le catalyseur est choisi parmi La₂O₃, CeO₂, Pr₆O₁₁, Nd₂O₃, Sm₂O₃, Y₂O₃, seuls ou en mélange, de préférence La₂O₃. A titre de mélange particulier on peut par exemple citer CeO₂/Pr₆O₁₁.

- 30 Selon l'invention, le catalyseur peut présenter une surface spécifique d'au moins 1 m²/g, de préférence la surface spécifique est comprise entre 1 et 150 m²/g, plus préférentiellement comprise entre 3 et 100 m²/g. L'homme du métier est à même d'ajuster cette surface spécifique par exemple par calcination du catalyseur.

- 35 Selon l'invention, le catalyseur peut être dopé par des métaux du type acide de Lewis, par exemple les métaux de transition, les métaux alcalino-terreux et les métalloïdes.

Ces métaux peuvent être choisis parmi le fer (Fe^{II} et Fe^{III}), le cuivre (Cu^{I} et Cu^{II}), l'aluminium (Al^{III}), le titane (Ti^{IV}), le bore (B^{III}), le zinc (Zn^{II}) et le magnésium (Mg^{II}). De préférence ces métaux sont choisis dans le groupe constitué par le fer (Fe^{II} et Fe^{III}), le cuivre (Cu^{I} et Cu^{II}), le titane (Ti^{IV}) et le zinc (Zn^{II}).

5 Dans le procédé de l'invention, le pourcentage relatif de métal par rapport au catalyseur peut être compris entre 0,01 et 10% en poids, de préférence entre 1 et 10% en poids, par exemple entre 1 et 5% en poids.

10 Selon l'invention, le catalyseur peut être un système mixte à base de terres rares et d'autres minéraux tels que ZnO , MgO , Al_2O_3 ou SiO_2 . On peut citer à titre d'exemple $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$. Ceci permet d'apporter des propriétés supplémentaires tant au niveau des propriétés acido-basiques qu'au niveau des propriétés mécaniques des catalyseurs.

15 Le catalyseur selon l'invention peut être sous forme extrudée, sous la forme d'un revêtement possédant des propriétés catalytiques et à base d'oxyde de terre rare ou mélange d'oxydes de terre rare et éventuellement d'un liant de type connu sur un substrat de type monolithe métallique ou céramique. De façon avantageuse, il est sous forme extrudée. La forme extrudée permet avantageusement de mettre en forme le procédé de l'invention de façon continue, ce qui n'est pas possible avec un catalyseur en poudre qui viendrait obstruer les différents éléments du réacteur.

20 Pour le procédé selon l'invention on entend par catalyseur extrudé tout catalyseur obtenu par éjection sous pression d'une pâte à travers des buses ou des filières de formes choisies. Les catalyseurs ainsi obtenus peuvent présenter des formes variées, ils peuvent par exemple présenter des sections cylindriques ou demi-cylindriques, carrées, polygonales ou encore des sections en forme de lobes, comme des trilobes. Les
25 catalyseurs peuvent être pleins ou creux, ils peuvent avoir la forme de monolithe ou de nid d'abeille. Ces catalyseurs extrudés peuvent notamment être obtenus par le procédé tel que décrit aux pages 4 à 10 de la demande de brevet WO98/24726.

30 De façon avantageuse les catalyseurs de l'invention sont stables à l'eau. Par exemple les catalyseurs de l'invention peuvent contenir moins de 5% d'eau.

Le catalyseur selon l'invention peut, de manière avantageuse, être aisément récupéré après réaction par toute méthode connue de l'homme du métier, notamment par décantation ou filtration.

35

Le procédé selon l'invention est réalisé à pression atmosphérique ou pression autogène.

On entend par pression autogène la pression à l'intérieur du réacteur qui est dû aux réactifs utilisés. Dans le cas de la présente invention on entend par pression autogène une pression inférieure à 1MPa, de préférence inférieure à 0,5 MPa, de préférence inférieure à 0,3 MPa, par exemple inférieure à 0,2 MPa.

5

Selon l'invention, le procédé selon l'invention est mis en œuvre à une température comprise entre 25 et 250°C, de préférence entre 25 et 200°C, par exemple entre 50 et 125°C.

10

De façon avantageuse, le ratio molaire polyol/carbonate d'alkyle ou polyol/carbonate d'alkylène est compris entre 1/6 et 1/1, de préférence entre 1/4 et 1/1, par exemple entre 1/3 et 1/1.

15

De façon avantageuse, la quantité de catalyseur est comprise entre 0,01 et 50% massique par rapport au poids de polyol, de préférence entre 1 et 25% massique, de préférence entre 3 et 15% massique.

20

Le procédé selon l'invention permet d'obtenir le composé de formule (I) avec de bons rendements et une sélectivité supérieure à 90%, allant même jusqu'à 99%.

De façon avantageuse, le procédé selon l'invention est mis en œuvre en l'absence de solvant. Le polyol peut servir de solvant à la réaction selon l'invention.

Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre en continu ou en discontinu.

25

De façon avantageuse le procédé selon l'invention est mis en œuvre en continu.

30

Selon l'invention, le procédé peut comprendre une étape préalable de préparation du carbonate d'alkyle ou du carbonate d'alkylène. Cette étape préalable est réalisée par réaction entre un alcool ou mélange d'alcools ou un diol et le CO₂, en présence d'un catalyseur choisi parmi les oxydes de terre rare, seuls ou en mélange.

Le catalyseur est tel que défini pour le procédé de transcarbonatation selon l'invention.

35

De façon avantageuse le ratio molaire entre alcool ou diol et CO₂ est compris entre 1 et 150 équivalents en moles, de préférence entre 1 et 100 équivalents.

Selon l'invention, l'étape préalable de préparation du carbonate d'alkyle ou du carbonate d'alkylène est mise en œuvre à pression autogène ou à pression atmosphérique.

5 Selon l'invention, l'étape préalable de préparation du carbonate d'alkyle ou du carbonate d'alkylène est mise en œuvre à une température comprise entre 25 et 250 °C, de préférence entre 25 et 200 °C, par exemple entre 50 et 150 °C.

10 De façon avantageuse, la quantité de catalyseur est comprise entre 0,01 et 50% massique par rapport au poids d'alcool, de mélange d'alcools ou de diol, de préférence entre 1 et 25% massique, de préférence entre 3 et 15% massique.

Selon l'invention l'alcool répond à la formule $R^{12}OH$ dans laquelle R^{12} représente :

- un groupe alkyle, linéaire ou ramifiée, en C_1 à C_{20} ;
- un groupe aryle en C_5 à C_{14} éventuellement substitué notamment par un groupe alkyle en C_1 à C_9 , de préférence en C_1 à C_5 ; un groupe aryle en C_5 à C_{14} , de préférence en C_6 à C_{10} ; un groupe alkyle-aryle de formule $-Q^9-Ar^9$ dans laquelle Q^9 représente un résidu alkyle en C_1 à C_9 , de préférence en C_1 à C_5 et Ar^9 représente un groupe aryle en C_6 à C_{14} , de préférence en C_6 ; un groupe polyalkoxy de formule $-(OCH_2CH_2)_n-OR^{15}$ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R^{15} représente un groupe alkyle en C_1 à C_{10} , de préférence en C_1 à C_5 ; un groupe alkoxy en C_1 à C_9 , de préférence en C_1 à C_5 ;
- un groupe cycloalkyle en C_5 à C_6 éventuellement substitué, notamment par un groupe alkyle en C_1 à C_9 , de préférence en C_1 à C_5 ; un groupe aryle en C_5 à C_{14} , de préférence en C_6 à C_{10} ; un groupe alkyle-aryle de formule $-Q^{10}-Ar^{10}$ dans laquelle Q^{10} représente un résidu alkyle en C_1 à C_9 , de préférence en C_1 à C_5 et Ar^{10} représente un groupe aryle en C_6 à C_{14} , de préférence en C_6 ; un groupe polyalkoxy de formule $-(OCH_2CH_2)_n-OR^{15}$ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R^{15} représente un groupe alkyle en C_1 à C_{10} , de préférence en C_1 à C_5 ; un groupe alkoxy en C_1 à C_9 , de préférence en C_1 à C_5 ; ou
- un groupe hétéroaryle éventuellement substitué notamment par un groupe alkyle en C_1 à C_9 , de préférence en C_1 à C_5 ; un groupe aryle en C_5 à C_{14} , de préférence en C_6 à C_{10} ; un groupe alkyle-aryle de formule $-Q^{11}-Ar^{11}$ dans laquelle Q^{11} représente un résidu alkyle en C_1 à C_9 , de préférence en C_1 à C_5 et Ar^{11} représente un groupe aryle en C_6 à C_{14} , de préférence en C_6 ; un groupe polyalkoxy de formule $-(OCH_2CH_2)_n-OR^{15}$ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R^{15} représente un groupe

alkyle en C₁ à C₁₀, de préférence en C₁ à C₅; un groupe alkoxy en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ ;

- un groupe alkyle-aryle de formule $-Q^{12}-Ar^{12}$ dans laquelle Q¹² représente un résidu alkyle en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ et Ar¹² représente un groupe aryle en C₆ à C₁₄, de préférence en C₆.

De façon préférée dans le procédé de l'invention R¹² représente :

- un groupe alkyle, linéaire ou ramifiée, en C₁ à C₁₀, par exemple, méthyle, éthyle, propyle, butyle ;

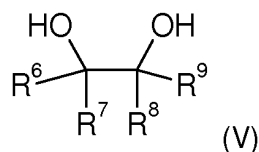
- un groupe aryle en C₆, C₁₀ ou C₁₄, éventuellement substitué notamment par un groupe alkyle en C₁ à C₅, par exemple méthyle, éthyle ; un groupe phényle ; un groupe alkyle-aryle de formule $-Q^9-Ar^9$ dans laquelle Q⁹ représente un résidu alkyle en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ et Ar⁹ représente un groupe phényle, de préférence méthylphényle, éthylphényle ; un groupe polyalkoxy de formule $-(OCH_2CH_2)_n-OR^{15}$ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R¹⁵ représente un groupe alkyle en C₁ à C₁₀, de préférence en C₁ à C₅ ; un groupe alkoxy en C₁ à C₅, par exemple méthoxy, éthoxy ;

- un groupe cycloalkyle en C₅ à C₆ éventuellement substitué, notamment par un groupe alkyle en C₁ à C₅, par exemple méthyle, éthyle; un groupe phényle ; un groupe alkyle-aryle de formule $-Q^{10}-Ar^{10}$ dans laquelle Q¹⁰ représente un résidu alkyle en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ et Ar¹⁰ représente un groupe phényle, de préférence méthylphényle, éthylphényle ; un groupe polyalkoxy de formule $-(OCH_2CH_2)_n-OR^{15}$ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R¹⁵ représente un groupe alkyle en C₁ à C₁₀, de préférence en C₁ à C₅; un groupe alkoxy en C₁ à C₅, par exemple méthoxy, éthoxy ; ou

- un groupe hétéroaryle de type aniline, éventuellement substitué notamment par un groupe alkyle en C₁ à C₅, par exemple méthyle, éthyle; un groupe phényle ; un groupe alkyle-aryle de formule $-Q^{11}-Ar^{11}$ dans laquelle Q¹¹ représente un résidu alkyle en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ et Ar¹¹ représente un groupe phényle, de préférence méthylphényle, éthylphényle ; un groupe polyalkoxy de formule $-(OCH_2CH_2)_n-OR^{15}$ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R¹⁵ représente un groupe alkyle en C₁ à C₁₀, de préférence en C₁ à C₅; un groupe alkoxy en C₁ à C₅, par exemple méthoxy, éthoxy ;

- un groupe alkyle-aryle de formule $-Q^{12}-Ar^{12}$ dans laquelle Q¹² représente un résidu alkyle en C₁ à C₉, de préférence en C₁ à C₅ et Ar¹² représente un groupe phényle ;

19
Selon l'invention le diol répond à la formule (V)



dans laquelle

R⁶, R⁷, R⁸ et R⁹ identiques ou différents sont tels que définis précédemment.

5

Dans le procédé de l'invention, lorsque plusieurs groupements polyalkoxy sont présents les n et R¹⁵ sont choisis indépendamment les uns des autres et peuvent être identiques ou différents.

10 Dans le procédé de l'invention, les préférences des composés de formules (II) et (III) ou (II) et (IV) prises en combinaison quelconque permettent de définir un sous groupe de composé et de composé de formule (I).

Dans le procédé de l'invention, les préférences du composé de formules (V) permettent de définir un sous groupe de composé de formule (IV).

15 Dans le procédé de l'invention, les préférences de l'alcool permettent de définir un sous groupe de composé de formule (III)

Le catalyseur peut être identique ou différent dans l'étape préalable et dans l'étape de transcarbonatation.

20 De façon avantageuse, le catalyseur est le même dans l'étape préalable et dans l'étape de transcarbonatation.

25 De façon avantageuse, l'étape préalable et l'étape de transcarbonatation du procédé selon l'invention sont réalisées en une seule séquence, en continu. Le catalyseur peut être identique ou différent dans l'étape préalable et dans l'étape de transcarbonatation, de façon avantageuse le catalyseur est identique pour les deux réactions.

De façon avantageuse, le procédé selon l'invention est mis en œuvre en l'absence de solvant.

30 On entend par procédé en continu, un procédé dans lequel les réactifs sont amenés en continu dans le réacteur et les produits sont soutirés, du milieu réactionnel, en continu puis séparés. Les réactifs n'ayant pas réagi peuvent être réintroduits dans le milieu réactionnel ou bien éliminés.

Selon l'invention, le procédé en continu est mis en œuvre avec de courts temps de séjour des réactifs dans le réacteur. On entend par court temps de séjour, des temps compris entre 1 et 24 heures, de préférence entre 1 et 5 heures.

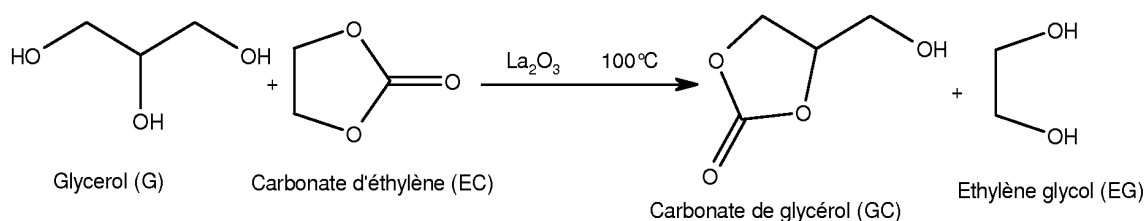
- 5 L'invention va maintenant être décrite à l'aide d'exemples, ceux-ci étant donnés à titre d'illustration sans pour autant être limitatifs.

Exemples :

10 Les rendements sont des rendements molaires en carbonate de glycérol rapporté à la quantité molaire de glycérol de départ. Les rendements sont déterminés par chromatographie en phase gazeuse utilisant une colonne capillaire STABILWAX® (phase polaire ; crossbond carbowax polyéthylèneglycol). Tetraéthylène glycol (99%, ALFA) est utilisé comme étalon interne. Le glycérol (>99%, SIGMA-ALDRICH), le carbonate d'éthylène (>99%, ACROS) et le carbonate de diméthyle (99%, ALFA) sont des produits commerciaux.

15

Exemple 1 : Préparation du carbonate de glycérol par réaction du glycérol avec le carbonate d'éthylène (catalyseur La_2O_3)



On mélange 250 mg de glycérol (2,7mmol), 240 mg de carbonate d'éthylène (2,7 mmol) et 88,5 mg de La_2O_3 (10% en mol) calciné à 500°C (rapport molaire EC/G = 1). On porte le mélange réactionnel à 100°C sous agitation magnétique pendant 24 heures. Après refroidissement à température ambiante, le mélange réactionnel brut est directement analysé par chromatographie en phase gazeuse. Le carbonate de glycérol est obtenu avec un rendement molaire de 60% (192 mg) par rapport au glycérol avec une sélectivité supérieure à 99%.

25

Le procédé selon l'invention, mis en œuvre avec un ratio carbonate d'éthylène/glycérol de 1/1, permet de préparer du carbonate de glycérol avec un bon rendement ainsi qu'une bonne sélectivité.

30

Exemple 2 : Préparation du carbonate de glycérol par réaction du glycérol avec le carbonate d'éthylène (catalyseur La_2O_3 - ratio molaire de 1 à 3)

Une série d'essais de synthèse de carbonate de glycérol est réalisée comme décrit dans l'exemple 1 dans lequel le glycérol et le carbonate d'éthylène sont mélangés suivant les rapports molaires indiqués dans le tableau 1.

5

Exemple	Rapport ^a EC/G	Quantité de EC (mg)	Quantité cat ^b (% mol)	Temp. (°C)	Rdt GC (%) ^c
1	1	239	10	100	60
2	1,2	287	10	100	64
3	1,5	359	10	100	78
4	2	478	10	100	91
5	3	717	10	100	95

^a rapport molaire ; ^b mol de catalyseur par rapport au nombre de mole de glycérol ; ^c rendement molaire obtenu par rapport au nombre de mole de glycérol

Tableau 1

10 Le procédé selon l'invention, mis en œuvre avec un ratio carbonate d'éthylène/glycérol compris entre 1/1 et 3/1 permet de préparer du carbonate de glycérol avec un bon rendement et une bonne sélectivité.

Exemple 3 : Variation de la quantité de catalyseur

15 Une série d'essais de synthèse de carbonate de glycérol est réalisée comme décrit dans l'exemple 1 en faisant varier la quantité de catalyseur utilisé. Les résultats sont indiqués dans le tableau 2.

Exemple	Rapport ^a EC/G	Rapport massique ^b Cat. / G	Quantité cat ^c (% mol)	Temp. (°C)	Rdt GC (%) ^d
6	1	35,4	10	100	60
7	1	17,7	5	100	60
8	1	3,54	1	100	24

^a rapport molaire ; ^b rapport massique catalyseur/glycérol ; ^c mol de catalyseur par rapport au nombre de mole de glycérol ; ^d rendement molaire obtenu par rapport au nombre de mole de glycérol

20

Tableau 2

Le procédé selon l'invention permet de préparer du carbonate de glycérol avec un bon rendement et surtout une bonne sélectivité. La réduction de la quantité de catalyseur permet de conserver un bon rendement et une bonne sélectivité.

Exemple 4 : Rendement en carbonate de glycérol en fonction du temps de réaction

Une série d'essais de synthèse de carbonate de glycérol est réalisée comme décrit dans l'exemple 1 en faisant varier le temps de réaction. Les résultats sont indiqués dans le tableau 3.

5

Exemple	Rapport ^a EC/G	Quantité de EC (mg)	Quantité cat ^b (% mol)	Temps (h)	Temp. (°C)	Rdt GC (%) ^c
9	1	239	10	24	100	60
10	1	239	10	5	100	57
11	3	717	10	24	100	95
12	3	717	10	5	100	96

^a rapport molaire ; ^b mol de catalyseur par rapport au nombre de mole de glycérol ; ^c rendement molaire obtenu par rapport au nombre de mole de glycérol

Tableau 3

Le procédé selon l'invention permet de préparer du carbonate de glycérol avec un bon rendement et surtout une bonne sélectivité et ce même avec des temps de réaction fortement réduit.

10

Exemple 5 : Préparation de carbonate de glycérol à partir de carbonate d'éthylène et de glycérol avec différents catalyseurs

Une série d'essais de synthèse de carbonate de glycérol est réalisée comme décrit dans l'exemple 1 mais en utilisant différents catalyseurs. Les résultats sont indiqués dans les tableaux 4 et 5.

15

Exemple	Catalyseur	Rapport ^a EC/G	Quantité cat ^b (% mol)	Temp. (°C)	Rdt GC (%) ^c
13	La ₂ O ₃	1	10	100	60
14	CaO	1	10	100	55
15	Pr ₆ O ₁₁	1	10	100	63
16	CeO ₂	1	10	100	49
17	CeO ₂ / ZrO ₂	1	10	100	51
18	CeO ₂ 90.6%	1	10	100	51
19	CeO ₂ / Pr ₆ O ₁₁	1	10	100	45

^a rapport molaire ; ^b mol de catalyseur par rapport au nombre de mole de glycérol ; ^c rendement molaire obtenu par rapport au nombre de mole de glycérol

Tableau 4

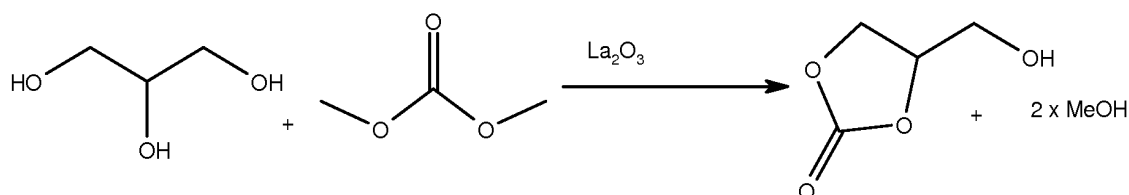
Exemple	Catalyseur	Rapport ^a EC/G	Quantité cat ^b (% mol)	Temp. (°C)	Rdt GC (%) ^c
20	La ₂ O ₃	4	10	100	92
21	CaO	4	10	100	90
22	Pr ₆ O ₁₁	4	10	100	91
23	Al ₂ O ₃	4	10	100	78
24	CeO ₂	4	10	100	89
25	CeO ₂ / ZrO ₂	4	10	100	99
26	CeO ₂ 90,6% (pourcentage de pureté)	4	10	100	80
27	CeO ₂ / Pr ₆ O ₁₁	4	10	100	85

^a rapport molaire ; ^b mol de catalyseur par rapport au nombre de mole de glycérol ; ^c rendement molaire obtenu par rapport au nombre de mole de glycérol

Tableau 5

- 5 Le procédé selon l'invention permet de préparer du carbonate de glycérol avec un bon rendement et une bonne sélectivité.

Exemple 6 : Préparation du carbonate de glycérol par réaction du glycérol avec le carbonate de diméthyle catalysée par La₂O₃



- 10 Glycerol (G) Carbonate de diméthyle (DMC) Carbonate de glycérol (GC)

- 15 On mélange 250 mg de glycérol (2,7mmol), 244 mg de carbonate de diméthyle (2,7 mmol) et 88,5 mg de La₂O₃ (10% en mol) calciné à 500°C (rapport molaire carbonate de diméthyle/glycérol = 1). On porte le mélange réactionnel à 100°C sous agitation magnétique pendant 24 heures. Après refroidissement à température ambiante, le mélange réactionnel brut est directement analysé par chromatographie en phase gazeuse. Le carbonate de glycérol est obtenu avec un rendement molaire de 35% (85 mg) par rapport au glycérol avec une sélectivité supérieure à 99%. Les résultats ont été déterminés par RMN du proton.

Le procédé selon l'invention permet de préparer du carbonate de glycérol avec une bonne sélectivité.

Exemple 7 : Variation du ratio DMC/G

- 5 Une série d'essais de synthèse de carbonate de glycérol est réalisée dans les mêmes conditions que l'exemple 6 dans lequel le glycérol et le carbonate de diméthyle sont mélangés suivant les rapports molaires indiqués dans le tableau 6.

Exemple	Rapport ^a DMC/G	Quantité de DMC (mg)	Quantité cat ^b (% mol)	Temp. (°C)	Rdt GC (%) ^c
28	1	244	10	100	35
29	1,5	366	10	100	45
30	2	489	10	100	56
31	3	733	10	100	80
32	4	978	10	100	90

^a rapport molaire ; ^b mol de catalyseur par rapport au nombre de mole de glycérol ; ^c rendement molaire obtenu par rapport au nombre de mole de glycérol

10

Tableau 6

Le procédé selon l'invention permet de préparer du carbonate de glycérol avec un bon rendement et surtout une bonne sélectivité.

Exemple 8 : Variation du catalyseur

- 15 Une série d'essais de synthèse de carbonate de glycérol est réalisée comme décrit dans l'exemple 6 mais en utilisant d'autres catalyseurs. Les résultats sont recensés dans le tableau 7.

Exemple	Catalyseur	Rapport ^a DMC/G	Quantité cat ^b (% mol)	Temp. (°C)	Rdt GC (%) ^c
33	La ₂ O ₃	4	10	100	96
34	CaO	4	10	100	95
35	Pr ₆ O ₁₁	4	10	100	50
36	Al ₂ O ₃	4	10	100	35

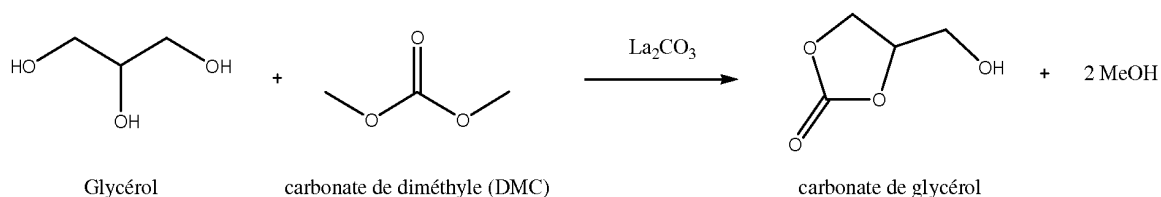
^a rapport molaire ; ^b mol de catalyseur par rapport au nombre de mole de glycérol ; ^c rendement molaire obtenu par rapport au nombre de mole de glycérol.

Tableau 7

Le procédé selon l'invention permet de préparer du carbonate de glycérol avec un bon rendement et une bonne sélectivité pour des catalyseurs différents.

Exemple 9 : Exemples comparatifs de transcarbonatation en utilisant des catalyseurs de terre rare de formule La_2CO_3 et de mélange de phosphate de lanthane et de phosphate de cérium

5



10

Préparation du carbonate de glycérol par réaction du glycérol avec le carbonate de diméthyle catalysée par La_2CO_3

15

On mélange 1,26g de glycérol (13,7 mmol), 4,94g de carbonate de diméthyle (54,8 mmol) et 0,628 mg de La_2CO_3 (10% en mol). On porte le mélange réactionnel à 100°C sous agitation magnétique pendant 24 heures. Après refroidissement à température ambiante, le mélange réactionnel brut est directement analysé par chromatographie en phase gazeuse. Le carbonate de glycérol est obtenu avec un rendement molaire de 3% par rapport au glycérol avec une sélectivité supérieure à 99%. Les résultats ont été

20

déterminés par RMN du proton. Le rendement est très faible comparé au rendement obtenu avec le procédé selon l'invention.

25

Préparation du carbonate de glycérol par réaction du glycérol avec le carbonate de diméthyle catalysée par un mélange La/Ce phosphate ($\text{LaPO}_4/\text{CePO}_4$)

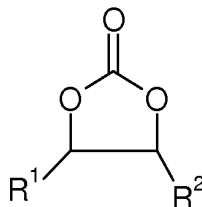
30

On mélange 1,26g de glycérol (13,7 mmol), 4,94g de carbonate de diméthyle (54,8 mmol) et 0,771 mg de $\text{LaPO}_4/\text{CePO}_4$ (10% en mol). On porte le mélange réactionnel à 100°C sous agitation magnétique pendant 24 heures. Après refroidissement à température ambiante, le mélange réactionnel brut est directement analysé par chromatographie en phase gazeuse.

Aucune conversion du glycérol en carbonate de glycérol n'a été observée (Rdt 0%).

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation par transcarbonatation d'un composé de formule (I),



(I)

5

dans laquelle :

♦ R¹ représente :

- un atome d'hydrogène ;

10 - un groupe hydrocarboné, en C₁ à C₉ linéaire, ramifié ou cyclique, pouvant comprendre un ou plusieurs hétéroatomes et pouvant comprendre un ou plusieurs substituants OH ;

- un groupe de formule -CH₂-R³, dans laquelle R³ représente un groupe hydrocarboné, en C₁ à C₉ linéaire ou ramifié, pouvant comprendre un ou plusieurs hétéroatomes et pouvant comprendre un ou plusieurs substituants OH ;

15 - un groupe alkyle-aryle de formule -Q¹-Ar¹ dans laquelle Q¹ représente un résidu alkyle en C₁ à C₉ et Ar¹ représente un groupe aryle en C₆ à C₁₄ ;

20 - un groupe aryle en C₅ à C₁₄, non substitué ou substitué par un groupe alkyle en C₁ à C₉ ; un groupe aryle en C₅ à C₁₄ ; un groupe alkyle-aryle de formule -Q²-Ar² dans laquelle Q² représente un résidu alkyle en C₁ à C₉, et Ar² représente un groupe aryle en C₆ à C₁₄ ; un groupe polyalkoxy de formule -(OCH₂CH₂)_n-OR¹⁵ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R¹⁵ représente un groupe alkyle en C₁ à C₁₀ ; un groupe alkoxy en C₁ à C₉ ;

25 - un groupe hétéroaryle, non substitué ou substitué par un groupe alkyle en C₁ à C₉ ; un groupe aryle en C₅ à C₁₄ ; un groupe alkyle-aryle de formule -Q³-Ar³ dans laquelle Q³ représente un résidu alkyle en C₁ à C₉ et Ar³ représente un groupe aryle en C₆ à C₁₄ ; un groupe polyalkoxy de formule -(OCH₂CH₂)_n-OR¹⁵ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R¹⁵ représente un groupe alkyle en C₁ à C₁₀ ; un groupe alkoxy en C₁ à C₉ ;

30 ♦ R² représente :

- un atome d'hydrogène ;

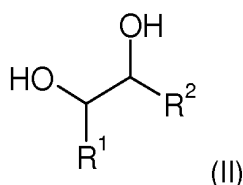
- un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁ à C₁₀ ;

- un groupe de formule $-L^1OH$ dans laquelle L^1 représente :

- 5
 - un groupe hydrocarboné, en C_1 à C_9 , linéaire, ramifié ou cyclique, pouvant comprendre un ou plusieurs hétéroatomes et pouvant comprendre un ou plusieurs substituants OH ;
 - un groupe alkyle-aryle de formule $-Q^4-Ar^4$ dans laquelle Q^4 représente un résidu alkyle en C_1 à C_9 et Ar^4 représente un groupe aryle en C_6 à C_{14} ;
 - un groupe de formule $-L^2-CH_2$, dans laquelle L^2 représente
 - 10
 - un groupe hydrocarboné, en C_1 à C_9 , linéaire, ramifié ou cyclique, pouvant comprendre un ou plusieurs hétéroatomes et pouvant comprendre un ou plusieurs groupes OH pendant ;
 - un groupe aryle en C_5 à C_{14} , non substitué ou substitué par un groupe alkyle en C_1 à C_9 ; un groupe aryle en C_5 à C_{14} ;
 - 15
 - un groupe alkyle-aryle de formule $-Q^5-Ar^5$ dans laquelle Q^5 représente un résidu alkyle en C_1 à C_9 et Ar^5 représente un groupe aryle en C_6 à C_{14} ; un groupe polyalkoxy de formule $-(OCH_2CH_2)_n-OR^{15}$ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R^{15} représente un groupe alkyle en C_1 à C_{10} ; un groupe alkoxy en C_1 à C_9 ;
 - 20
 - un groupe hétéroaryle, non substitué ou substitué par un groupe alkyle en C_1 à C_9 ; un groupe aryle en C_5 à C_{14} ; un groupe alkyle-aryle de formule $-Q^6-Ar^6$ dans laquelle Q^6 représente un résidu alkyle en C_1 à C_9 et Ar^6 représente un groupe aryle en C_6 à C_{14} ; un groupe polyalkoxy de formule $-(OCH_2CH_2)_n-OR^{15}$ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R^{15} représente un groupe alkyle en C_1 à C_{10} ; un groupe alkoxy en C_1 à C_9 ;
 - 25
 - un groupe aryle en C_5 à C_{14} , non substitué ou substitué par un groupe alkyle en C_1 à C_9 ; un groupe aryle en C_5 à C_{14} ; un groupe alkyle-aryle de formule $-Q^5-Ar^5$ dans laquelle Q^5 représente un résidu alkyle en C_1 à C_9 et Ar^5 représente un groupe aryle en C_6 à C_{14} ; un groupe polyalkoxy de formule $-(OCH_2CH_2)_n-OR^{15}$ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R^{15} représente un groupe alkyle en C_1 à C_{10} ; un groupe alkoxy en C_1 à C_9 ;
 - 30
 - 35
 - ou

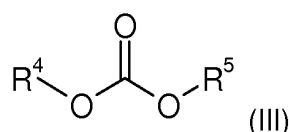
28

- 5
- un groupe hétéroaryle, non substitué ou substitué par un groupe alkyle en C₁ à C₉ ; un groupe aryle en C₅ à C₁₄ ; un groupe alkyle-aryle de formule -Q⁶-Ar⁶ dans laquelle Q⁶ représente un résidu alkyle en C₁ à C₉ et Ar⁶ représente un groupe aryle en C₆ à C₁₄ ; un groupe polyalkoxy de formule -(OCH₂CH₂)_n-OR¹⁵ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R¹⁵ représente un groupe alkyle en C₁ à C₁₀; un groupe alkoxy en C₁ à C₉ ;
- comprenant la réaction, en présence d'un catalyseur choisi parmi les oxydes de terre rare seuls ou en mélange, entre un polyol de formule (II)



et un carbonate d'alkyle ou un carbonate d'alkylène.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le carbonate d'alkyle est un composé de formule (III)



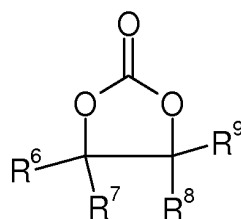
dans laquelle R⁴ et R⁵, identiques ou différents, représentent :

- un groupe alkyle, linéaire ou ramifiée, en C₁ à C₂₀ ;
 - un groupe aryle en C₅ à C₁₄ non substitué ou substitué par un groupe alkyle en C₁ à C₉ ; un groupe aryle en C₅ à C₁₄ ; un groupe alkyle-aryle de formule -Q⁹-Ar⁹ dans laquelle Q⁹ représente un résidu alkyle en C₁ à C₉ et Ar⁹ représente un groupe aryle en C₆ à C₁₄ ; un groupe polyalkoxy de formule -(OCH₂CH₂)_n-OR¹⁵ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R¹⁵ représente un groupe alkyle en C₁ à C₁₀; un groupe alkoxy en C₁ à C₉ ;
 - un groupe cycloalkyle en C₅ à C₆ non substitué ou substitué par un groupe alkyle en C₁ à C₉ ; un groupe aryle en C₅ à C₁₄ ; un groupe alkyle-aryle de formule -Q¹⁰-Ar¹⁰ dans laquelle Q¹⁰ représente un résidu alkyle en C₁ à C₉ et Ar¹⁰ représente un groupe aryle en C₆ à C₁₄ ; un groupe polyalkoxy de formule -(OCH₂CH₂)_n-OR¹⁵ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R¹⁵ représente un groupe alkyle en C₁ à C₁₀; un groupe alkoxy en C₁ à C₉ ; ou
 - un groupe hétéroaryle non substitué ou substitué par un groupe alkyle en C₁ à C₉ ; un groupe aryle en C₅ à C₁₄ ; un groupe alkyle-aryle de formule -Q¹¹-Ar¹¹ dans
- 25
- 30

laquelle Q^{11} représente un résidu alkyle en C_1 à C_9 , et Ar^{11} représente un groupe aryle en C_6 à C_{14} ; un groupe polyalkoxy de formule $-(OCH_2CH_2)_n-OR^{15}$ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R^{15} représente un groupe alkyle en C_1 à C_{10} ; un groupe alkoxy en C_1 à C_9 ;

- 5 - un groupe alkyle-aryle de formule $-Q^{12}-Ar^{12}$ dans laquelle Q^{12} représente un résidu alkyle en C_1 à C_9 et Ar^{12} représente un groupe aryle en C_6 à C_{14} .

3. Procédé selon les revendications 1 ou 2 pour lequel le carbonate d'alkylène est un composé de formule (IV)



10

(IV)

dans laquelle

R^6 , R^7 , R^8 et R^9 identiques ou différents représentent :

- un hydrogène ;
- 15 - un groupe hydrocarboné, en C_1 à C_9 linéaire, ramifié ou cyclique, pouvant comprendre un ou plusieurs hétéroatomes et pouvant comprendre un ou plusieurs substituants OH ;
 - un groupe de formule $-CH_2-R^{10}$, dans laquelle R^{10} représente un groupe hydrocarboné, en C_1 à C_9 , linéaire, ramifié ou cyclique, pouvant comprendre un ou plusieurs hétéroatomes, et pouvant comprendre un ou plusieurs substituants OH ;
 - 20 - un groupe de formule $C(O)OR^{11}$, dans laquelle R^{11} représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 à C_9 ;
 - un groupe cycloalkyle en C_5 à C_6 non substitué ou substitué par un groupe alkyle en C_1 à C_9 ; un groupe aryle en C_5 à C_{14} ; un groupe alkyle-aryle de formule $-Q^{13}-Ar^{13}$
 - 25 dans laquelle Q^{13} représente un résidu alkyle en C_1 à C_9 et Ar^{13} représente un groupe aryle en C_6 à C_{14} ; un groupe polyalkoxy de formule $-(OCH_2CH_2)_n-OR^{15}$ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R^{15} représente un groupe alkyle en C_1 à C_{10} ; un groupe alkoxy en C_1 à C_9 ;
 - un groupe hétéroaryle non substitué ou substitué par un groupe alkyle en C_1 à C_9
 - 30 ; un groupe aryle en C_5 à C_{14} ; un groupe alkyle-aryle de formule $-Q^{14}-Ar^{14}$ dans laquelle Q^{14} représente un résidu alkyle en C_1 à C_9 et Ar^{14} représente un groupe aryle en C_6 à C_{14} ; un groupe polyalkoxy de formule $-(OCH_2CH_2)_n-OR^{15}$ dans laquelle n représente un

nombre entier compris entre 2 et 5 et R^{15} représente un groupe alkyle en C_1 à C_{10} ; un groupe alkoxy en C_1 à C_9 ;

5 - un groupe aryle en C_5 à C_{14} , non substitué ou substitué par un groupe alkyle en C_1 à C_9 ; un groupe aryle en C_5 à C_{14} ; un groupe alkyle-aryle de formule $-Q^{15}-Ar^{15}$ dans laquelle Q^{15} représente un résidu alkyle en C_1 à C_9 , et Ar^{15} représente un groupe aryle en C_6 à C_{14} ; un groupe polyalkoxy de formule $-(OCH_2CH_2)_n-OR^{15}$ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R^{15} représente un groupe alkyle en C_1 à C_{10} ; un radical alkoxy en C_1 à C_9 ;

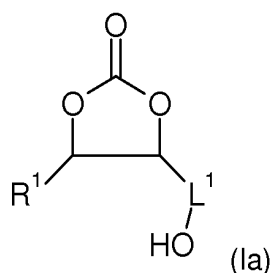
10 - un groupe alkyle-aryle de formule $-Q^{16}-Ar^{16}$ dans laquelle Q^{16} représente un résidu alkyle en C_1 à C_9 et Ar^{16} représente un groupe aryle en C_6 à C_{14} ;

ou R^6 et R^9 forment ensemble avec les atomes de carbone les portant une double liaison ;

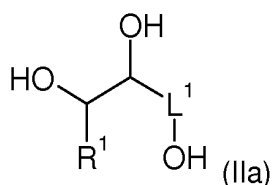
ou R^6 et R^9 forment ensemble avec les atomes de carbone les portant une double liaison qui est comprise dans un groupe aryle, notamment phényl, formé par R^7 et R^8 avec les deux atomes de carbone les portant.

15

4. Procédé selon les revendications 1 à 3 pour lequel le composé de formule (I) est un composé de formule (Ia)



et le polyol de formule (II) est un polyol de formule (IIa)



20

dans lesquelles R^1 et L^1 sont tels que définis à la revendication 1.

5. Procédé selon les revendications 1 à 4 comprenant en outre une étape préalable de préparation du carbonate d'alkyle ou du carbonate d'alkylène par réaction entre un alcool ou mélange d'alcools ou un diol et le CO_2 , en présence d'un catalyseur choisi parmi les oxydes de terre rare seuls ou en mélange.

25

6. Procédé selon la revendication 5 pour lequel l'alcool est de formule $R^{12}OH$ dans laquelle R^{12} représente :

- un groupe alkyle, linéaire ou ramifiée, en C_1 à C_{20} ;

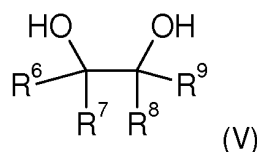
5 - un groupe aryle en C_5 à C_{14} non substitué ou substitué par un groupe alkyle en C_1 à C_9 ; un groupe aryle en C_5 à C_{14} ; un groupe alkyle-aryle de formule $-Q^9-Ar^9$ dans laquelle Q^9 représente un résidu alkyle en C_1 à C_9 et Ar^9 représente un groupe aryle en C_6 à C_{14} ; un groupe polyalkoxy de formule $-(OCH_2CH_2)_n-OR^{15}$ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R^{15} représente un groupe alkyle en C_1 à C_{10} ; un groupe alkoxy en C_1 à C_9 ;

10 - un groupe cycloalkyle en C_5 à C_6 non substitué ou substitué par un groupe alkyle en C_1 à C_9 ; un groupe aryle en C_5 à C_{14} ; un groupe alkyle-aryle de formule $-Q^{10}-Ar^{10}$ dans laquelle Q^{10} représente un résidu alkyle en C_1 à C_9 et Ar^{10} représente un groupe aryle en C_6 à C_{14} ; un groupe polyalkoxy de formule $-(OCH_2CH_2)_n-OR^{15}$ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R^{15} représente un groupe alkyle en C_1 à C_{10} ; un groupe alkoxy en C_1 à C_9 ; ou

15 - un groupe hétéroaryle non substitué ou substitué par un groupe alkyle en C_1 à C_9 ; un groupe aryle en C_5 à C_{14} ; un groupe alkyle-aryle de formule $-Q^{11}-Ar^{11}$ dans laquelle Q^{11} représente un résidu alkyle en C_1 à C_9 , et Ar^{11} représente un groupe aryle en C_6 à C_{14} ; un groupe polyalkoxy de formule $-(OCH_2CH_2)_n-OR^{15}$ dans laquelle n représente un nombre entier compris entre 2 et 5 et R^{15} représente un groupe alkyle en C_1 à C_{10} ; un groupe alkoxy en C_1 à C_9 ;

20 - un groupe alkyle-aryle de formule $-Q^{12}-Ar^{12}$ dans laquelle Q^{12} représente un résidu alkyle en C_1 à C_9 et Ar^{12} représente un groupe aryle en C_6 à C_{14} .

25 7. Procédé selon la revendication 5 pour lequel le diol répond à la formule (V)



dans laquelle

R^6 , R^7 , R^8 et R^9 identiques ou différents sont tels que définis à la revendication 3.

30 8. Procédé selon les revendications 5 à 7 pour lequel les deux étapes sont mises en œuvre en une seule séquence et avec un catalyseur identique.

9. Procédé selon les revendications 1 à 8 pour lequel le catalyseur est choisi parmi les oxydes de terres rares de formule Ln_2O_3 , avec Ln représentant le lanthane, le néodyme, l'yttrium, le gadolinium, le samarium ou l'holmium ; CeO_2 ou Pr_6O_{11} , seuls ou en mélange.

5 10. Procédé selon la revendication 9 pour lequel le catalyseur est choisi parmi La_2O_3 , CeO_2 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Y_2O_3 , seuls ou en mélange.

11. Procédé selon les revendications 1 à 10 pour lequel le catalyseur est un catalyseur extrudé.

10

12. Procédé selon les revendications 1 à 11 mis en œuvre à une température comprise entre 25 et 250 °C.

13. Procédé selon les revendications 1 à 12 pour lequel le ratio molaire polyol/carbonate d'alkyle ou polyol/carbonate d'alkylène est compris entre 1/6 et 1/1.

15

14. Procédé selon les revendications 1 à 13 mis en œuvre en continu.

20



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 745745
FR 1150215

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	VELDURTHY B ET AL: "An efficient synthesis of organic carbonates: Atom economic protocol with a new catalytic system", CHEMICAL COMMUNICATIONS 20040321 GB, no. 6, 21 mars 2004 (2004-03-21), pages 734-735, XP002636595, ISSN: 1359-7345 * page 735; exemples 1,3; tableau 3 * * page 735, dernier alinéa *	1-14	C07D317/40 B01J23/10
A	CLIMENT M J ET AL: "Chemicals from biomass: Synthesis of glycerol carbonate by transesterification and carbonylation with urea with hydrotalcite catalysts. The role of acid@base pairs", JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, vol. 269, no. 1, 1 janvier 2010 (2010-01-01), pages 140-149, XP026815774, ISSN: 0021-9517 [extrait le 2009-12-05] * abrégé * * tableaux 2-6 *	1-14	
Y,D	JP 6 329663 A (NISSO MARUZEN CHEM) 29 novembre 1994 (1994-11-29) * abrégé *	1-14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C07D
X	WO 2010/043581 A1 (BASF SE [DE]; PROCHAZKA ROMAN [DE]; WLOKA VERONIKA [DE]) 22 avril 2010 (2010-04-22) * le document en entier *	1-14	
A	EP 1 156 042 A1 (KAO CORP [JP]) 21 novembre 2001 (2001-11-21) * le document en entier *	1-14	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
13 mai 2011		Marzi, Elena	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1150215 FA 745745**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **13-05-2011**

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 6329663	A	29-11-1994	JP 3540822 B2	07-07-2004

WO 2010043581	A1	22-04-2010	AUCUN	

EP 1156042	A1	21-11-2001	DE 60019561 D1	25-05-2005
			DE 60019561 T2	23-02-2006
			WO 0050415 A1	31-08-2000
			JP 3905242 B2	18-04-2007
			JP 2000247967 A	12-09-2000
			US 6495703 B1	17-12-2002
