(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
7 avril 2011 (07.04.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/039483 A1

(51) Classification internationale des brevets : *C07D 493/04* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2010/052066

(22) Date de dépôt international : 30 septembre 2010 (30.09.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0956835 1 octobre 2009 (01.10.2009) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **ROQUETTE FRERES** [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). **IBERT, Mathias** [FR/FR]; 11, rue Jules Verne, F-59930 La Chapelle D'armentieres (FR). **JOSIEN, Emilie** [FR/FR]; 885, rue de Guarbecque, F-62350 St Venant (FR). **TUNDO, Pietro** [IT/IT]; Via dei Salesiani, 37, I-30174 Mestre-venezia (IT). **ARICÒ, Fabio** [IT/IT]; Via S. Gregorio Barbarigo, 41, I-35141 Padova (IT).

(74) Mandataires : **PÖPPING, Barbara** et al.; Cabinet PLASSERAUD, 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, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

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

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

(54) **Title** : METHOD FOR PREPARING A DIALKYL CARBONATE OF DIANHYDROHEXITOL

(54) **Titre** : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE DI (ALKYLCARBONATE) DE DIANHYDROHEXITOL

(57) **Abstract** : The present invention relates to a method for preparing dialkyl carbonates of dianhydrohexitol, said method including the following steps: (a) preparing an initial reaction mixture containing at least one dianhydrohexitol, at least two mole equivalents of a dialkyl carbonate of formula and a transesterification catalyst; (b) heating the reaction mixture to a temperature greater than or equal to the boiling temperature of the formed alcohol, or of the azeotrope thereof, in a reaction chamber preferably provided with a rectification column comprising a sufficient number of theoretical distillation plates to separate the resulting alcohol from the reaction mixture. The invention also relates to certain dialkyl carbonates of dianhydrohexitols produced by said method and to the use thereof for synthesising synthetic polymers.

(57) **Abrégé** : La présente invention concerne un procédé de préparation de dialkylcarbonates de dianhydrohexitol, ledit procédé comprenant les étapes suivantes : (a) préparation d'un mélange réactionnel initial contenant au moins un dianhydrohexitol, au moins 2 équivalents en moles d'un carbonate de di(alkyle) de formule et un catalyseur de transestérification, (b) chauffage du mélange réactionnel jusqu'à une température supérieure ou égale à la température d'ébullition de l'alcool formé, ou de son azéotrope, dans un réacteur muni de préférence d'une colonne de rectification comportant un nombre de plateaux théoriques de distillation suffisant pour séparer du mélange réactionnel l'alcool obtenu. L'invention concerne également certains des dialkylcarbonates de dianhydrohexitols obtenus par ce procédé et leur utilisation pour la synthèse de polymères de synthèse.

WO 2011/039483 A1

Procédé de préparation de di(alkylcarbonate) de dianhydrohexitol

La présente invention concerne un nouveau procédé de préparation de dialkylcarbonates de 1,4 : 3,6-dianhydrohexitols, certains nouveaux dialkylcarbonates obtenus par ce procédé et l'utilisation des dialkylcarbonates de dianhydrohexitols pour la préparation de polymères de synthèse, en particulier en tant que (co)monomères pour la synthèse de polycarbonates et de polycarbamates, ou en tant qu'agent d'allongement de chaîne pour l'augmentation de la masse moléculaire de polymères contenant des groupes terminaux réactifs susceptibles de réagir avec des fonctions carbonate.

Les polycarbonates sont des matériaux thermoplastiques amorphes, classiquement obtenus par polycondensation de diols et de carbonate de diphényle, de phosgène ou de diphosgène.

La toxicité du phosgène, du diphosgène ou du phénol, formé inévitablement en cas d'utilisation de carbonate de diphényle, constitue un inconvénient important de la synthèse des polycarbonates.

Le développement de matériaux polymères issus de ressources biologiques renouvelables à court terme est devenu un impératif écologique et économique, face à l'épuisement et à la montée des prix des ressources fossiles telles que le pétrole.

Dans ce contexte, l'utilisation de dianhydrohexitols, issus de (poly)saccharides végétaux, en tant que monomères dihydroxylés dans des réactions de polycondensation, semble être une approche prometteuse de remplacement de monomères d'origine pétrochimiques.

La préparation de polycarbonates à base d'isosorbide a été décrite dans la demande de brevet EP 2 033 981. Ce document décrit la polycondensation

d'un mélange d'isosorbide, d'au moins un deuxième diol alicyclique et de carbonate de diphényle. Le procédé présente l'inconvénient, déjà mentionné ci-dessus, de générer du phénol en tant que sous-produit de la réaction de polymérisation.

L'article de Saber CHATTI, intitulé « Cyclic and Noncyclic Polycarbonates of Isosorbide (1,4 :3,6-dianhydro-D-glucitol), dans Macromolecules, 2006, 9061-9070, envisage différentes voies de synthèse de polycondensats à base d'isosorbide. Une première voie de synthèse, consistant à chauffer de l'isosorbide en présence de quatre équivalents molaires de carbonate de diméthyle ou diéthyle et en présence d'un catalyseur choisi parmi le tertiobutylate de potassium (KOtBu), le dioctanoate d'étain ($SnOct_2$) et le tétrabutoxyde de titane ($Ti(OBu)_4$), à des températures comprises entre 100 °C et 200 °C, est décrite comme ne permettant pas l'obtention de polycarbonates d'isosorbide. D'après les auteurs de cet article, de l'isosorbide n'ayant pas réagi est récupéré au bout de plus de deux heures de réaction à 200 °C. Cet échec a été confirmé par la Demanderesse qui a observé que le chauffage d'un mélange d'isosorbide et de carbonate de diméthyle en présence de tertiobutylate de potassium, de dioctanoate d'étain ou de tétrabutoxyde de titane aboutissait à des mélanges comprenant une forte proportion d'alkyléthers d'isosorbide et une proportion faible, voire nulle, de méthylcarbonate d'isosorbide. Ces trois catalyseurs s'avèrent ainsi être également ou uniquement des catalyseurs d'éthérification et non pas uniquement des catalyseurs de transestérification comme souhaité dans la présente invention. Ils ne permettent pas de former sélectivement des dialkylcarbonates de dianhydrohexitols et donc, indirectement, ne sont pas utilisables en vue de la préparation de polymères (polycarbonates).

L'article de Saber Chatti décrit deux autres voies de synthèse qui souffrent toutefois toutes les deux de l'inconvénient de nécessiter l'emploi de réactifs ou solvants toxiques voire très toxiques (phosgène, diphosgène, pyridine, bis-chloroformiate d'isosorbide).

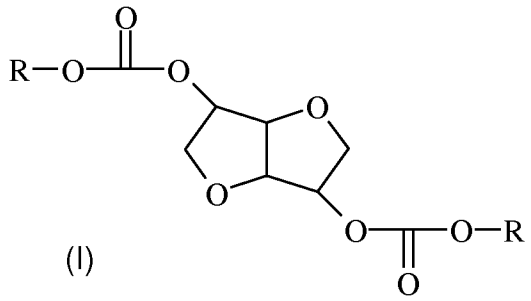
La préparation de dialkylcarbonates de dianhydrohexitols a également été décrite dans la demande de brevet US 2004/241553. Ce document décrit un procédé de fabrication de di(alkylcarbonate) de dianhydrohexitol par réaction d'un dianhydrohexitol et d'un ester chloroformique. Ce procédé de fabrication présente l'inconvénient majeur de faire intervenir un composé toxique, i.e. un ester chloroformique.

Le document JP 6-261774 décrit également un procédé de préparation de di(alkylcarbonate) de dianhydrohexitol (exemple 5). Cependant, ce procédé de préparation fait ici encore intervenir des espèces chloroformiques toxiques. La présente invention est basée sur la découverte que certains catalyseurs sélectionnés, utilisés par ailleurs dans des conditions réactionnelles particulières, permettaient d'obtenir avec des rendements presque quantitatifs et en l'absence d'utilisation de réactifs toxiques des di(alkylcarbonate) de dianhydrohexitols dont certains n'ont jusqu'ici jamais été isolés.

La Demanderesse entend ici par « presque quantitatifs » des rendements en dialkylcarbonate de dianhydrohexitol supérieurs à 70%, préférentiellement supérieurs ou égaux à 75%, et plus préférentiellement encore supérieurs ou égaux à 80%, ou des rendements en dialkylcarbonate de dianhydrohexitol et en oligomères supérieurs à 90%. Le fait de disposer, grâce au nouveau procédé de l'invention, de dialkylcarbonates de dianhydrohexitols sous forme pure ou presque pure, permet de préparer des polycarbonates à base de dianhydrohexitols, en particulier à base d'isosorbide,

sans utilisation de réactifs toxiques. Les diéthylcarbonates de dianhydrohexitols de la présente invention permettent même la synthèse de polycarbonates ou de polycarbamates sans aucune émission de produits secondaires toxiques tels que le phénol ou, dans une moindre mesure, le méthanol.

La présente invention a par conséquent pour objet un procédé de préparation de dialkylcarbonates de dianhydrohexitols de formule (I)



(I)

où chaque R représente indépendamment un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de préférence un groupe alkyle en C_{1-6}, en particulier un groupe méthyle ou éthyle,

ledit procédé comprenant, dans l'ordre, les étapes suivantes :

(a) préparation d'un mélange réactionnel initial contenant
- au moins un dianhydrohexitol,
- au moins 2 équivalents en moles, rapportés à la quantité de dianhydrohexitol présent, d'au moins un carbonate de di(alkyle) de formule R-O-C(=O)-O-R où R a la signification indiquée ci-dessus, et
- un catalyseur de transestérification,

(b) chauffage du mélange réactionnel jusqu'à une température supérieure ou égale à la température d'ébullition de l'alcool R-OH formé par la réaction de transestérification, ou supérieure ou égale à la température d'ébullition du mélange azéotropique que forme l'alcool R-OH obtenu avec un autre des

composants présents dans le mélange réactionnel, et au plus égale à la température d'ébullition du mélange réactionnel, dans un réacteur muni de préférence d'une colonne de rectification comportant un nombre de plateaux théoriques de distillation suffisant pour séparer du mélange réactionnel l'alcool obtenu, ou l'azéotrope qu'il forme avec un autre des composants présents dans le mélange réactionnel.

Le terme « 1,4 : 3,6-dianhydrohexitol » ou « dianhydrohexitol », utilisé dans la présente invention, englobe l'isosorbide (obtenu par déshydratation du D-glucitol), l'isomannide (obtenu par déshydratation du D-mannitol) et l'isoidide (obtenu par déshydratation du D-iditol).

Le mélange réactionnel préparé à l'étape (a) peut contenir un ou plusieurs dianhydrohexitols mais contient de préférence un seul dianhydrohexitol, en particulier de l'isosorbide, disponible en plus grande quantité et à plus faible coût que les deux autres stéréoisomères.

La réaction au cœur de la présente invention est une réaction de transestérification. On comprendra aisément que, pour aboutir à une fraction satisfaisante de dérivés difonctionnels, c'est-à-dire de molécules de dianhydrohexitols dont les deux fonctions hydroxyle ont été converties en fonctions alkylcarbonate R-O-(C=O)-O-, il est nécessaire d'introduire dans le milieu réactionnel initial au moins autant de moles de carbonate de dialkyle que de fonctions hydroxyle portées par le dianhydrohexitol, autrement dit deux fois plus de moles de carbonate de dialkyle que de moles de dianhydrohexitol.

L'utilisation d'un rapport molaire 2:1 (carbonate de dialkyle:dianhydrohexitol) n'est toutefois généralement pas optimale. En effet, le

monoalkylcarbonate de dianhydrohexitol et le di(alkylcarbonate) de dianhydrohexitol formés au cours de la réaction peuvent réagir avec du dianhydrohexitol n'ayant pas encore réagi ce qui aboutit à la formation de dimères ou d'oligomères. Cette formation de dimères ou d'oligomères peut être inhibée efficacement par l'utilisation d'un excès important de carbonate de dialkyle. Les exemples d'application ci-après montrent en effet que plus l'excès de carbonate de diéthyle ou de carbonate de diméthyle est important, plus la fraction d'oligomères est faible. Un excès molaire supérieur à 40 permet de limiter la fraction oligomérique à environ 5%, préférentiellement à environ 1 %.

L'utilisation d'un très grand excès de carbonate de dialkyle n'est toutefois pas dépourvue d'inconvénients. En effet, elle implique toujours une augmentation indésirable de l'installation de production. Par ailleurs, plus l'excès de carbonate de diéthyle utilisé au départ est important, plus il faudra mettre en œuvre d'énergie pour éliminer, à la fin de la réaction de transestérification, ce réactif du produit obtenu par évaporation. Il convient par conséquent de trouver, pour chaque cas, un compromis entre une teneur optimale en dialkylcarbonate de dianhydrohexitol qui nécessite un grand excès de carbonate de dialkyle et une réduction toujours souhaitable des coûts de production.

Le mélange réactionnel initial préparé à l'étape (a) contient par conséquent avantageusement de 2,1 à 100 équivalents molaires, de préférence de 5 à 60 équivalents molaires, et en particulier de 10 à 40 équivalents molaires de carbonate de dialkyle, rapportés à la quantité de dianhydrohexitol.

Lorsque, comme c'est le cas du méthanol, l'alcool généré par la réaction de transestérification forme avec le carbonate de diméthyle de départ un mélange azéotropique, l'évaporation de ce mélange « consomme »

du réactif. Il va de soit que dans un tel cas, le nombre minimal d'équivalents de carbonate de dialkyle est supérieur à la valeur théorique de 2. Bien entendu, ce nombre minimal dépendra des proportions du mélange azéotropique et est d'autant plus important que la fraction de carbonate de dialkyle dans le mélange azéotropique est élevée. Ainsi, pour le mélange azéotropique MeOH/DMC (70/30) le nombre minimal d'équivalents de DMC qu'il est nécessaire d'introduire dans le mélange réactionnel initial est égal à 2,9.

Le catalyseur de transestérification utilisé dans le procédé de la présente invention est de préférence choisi parmi un ou plusieurs des suivants :

- les catalyseurs acides,
- les carbonates et hydrogénocarbonates de métaux alcalins et alcalino-terreux,
- les hydroxydes de métaux alcalins et alcalino-terreux,
- les phosphates, hydrogénophosphates et dihydrogénophosphates de métaux alcalins et alcalino-terreux,
- les sels d'ammonium choisis parmi les carbonates, hydrogénocarbonates, hydroxydes, phosphates, hydrogénophosphates et dihydrogénophosphates d'ammonium, et
- les amines, en particulier les amines aromatiques et les alkylamines.

Les sels d'ammonium en question peuvent être des sels d'ammonium primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire.

L'amine peut être primaire, secondaire ou tertiaire, en particulier secondaire ou tertiaire.

Le mélange réactionnel initial préparé à l'étape (a) contient de préférence de 0,1 à 10 équivalents molaires, en particulier de 1 à 5 équivalents molaires, et tout particulièrement de 1 à 3 équivalents molaires

de catalyseur de transestérification, rapportés à la quantité de dianhydrohexitol.

On peut citer en particulier, à titre de catalyseurs de transestérification, l'acide sulfurique, l'acide para-toluènesulfonique, l'acide phosphorique, le carbonate de potassium, le carbonate de sodium, le carbonate de baryum, le carbonate de césium, l'hydrogénocarbonate de potassium, l'hydrogénocarbonate de sodium, l'hydroxyde de lithium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de calcium, les hydrotalcites, le phosphate de sodium, le phosphate de potassium, la pyridine, la triéthylamine et la diisopropylamine.

De manière encore plus préférentielle, le catalyseur de transestérification utilisé dans le procédé de la présente invention est choisi parmi un ou plusieurs des catalyseurs suivants, exclusivement spécifiques de la réaction de transestérification selon l'invention: le carbonate de potassium, l'hydroxyde de potassium et l'hydroxyde de lithium.

Ces catalyseurs présentent également l'avantage d'être insolubles dans le milieu réactionnel et de réaliser une catalyse en phase hétérogène. Ils sont donc récupérables par un simple procédé de filtration et sont par conséquent facile à recycler.

Le mélange réactionnel initial peut éventuellement contenir un solvant organique, par exemple un solvant organique formant un mélange azéotropique avec l'alcool R-OH, par exemple le méthanol ou l'éthanol, formé au cours de la réaction. Dans un mode de réalisation préféré du procédé de l'invention, le mélange réactionnel initial ne contient toutefois pas d'autres solvants ou composants que ceux mentionnés ci-dessus et est de préférence constitué d'au moins un 1,4 : 3,6-

dianhydrohexitol, d'un carbonate de dialkyle, et du catalyseur de transestérification.

Le mélange réactionnel est ensuite introduit dans un réacteur muni d'un système d'agitation, éventuellement d'une colonne de rectification et d'un système de chauffage et est chauffé à une température qui est

- soit supérieure ou égale à la température d'ébullition de l'alcool R-OH formé par la réaction de transestérification,
- soit supérieure ou égale à la température d'ébullition de l'azéotrope que forme l'alcool R-OH avec un composant du milieu réactionnel, tel que le carbonate de dialkyle ou un solvant ajouté.

La « température d'ébullition » est bien entendu celle du solvant ou azéotrope à la pression de l'installation.

On entend ici par « température de chauffage » la température mesurée par un capteur thermique dans le mélange réactionnel. La réaction de transestérification est d'autant plus rapide que la température de chauffage est élevée. Il est toutefois bien entendu impossible de chauffer le mélange réactionnel au-delà de la température d'ébullition du mélange réactionnel. Il est particulièrement avantageux de mettre en œuvre la réaction de transestérification à une température égale à la température d'ébullition du milieu réactionnel ou inférieure tout au plus de quelques degrés à cette dernière, par exemple inférieure d'au plus 2 °C à cette dernière.

Il peut être intéressant d'augmenter la pression de fonctionnement du système à une valeur supérieure à la pression atmosphérique. Ceci pourrait en effet améliorer la vitesse de réaction (grâce à l'augmentation des températures d'ébullition) ou augmenter la différence de température entre l'alcool ou l'azéotrope formé et le

carbonate de dialkyle de départ ce qui permettrait de simplifier la séparation par rectification et de réduire le nombre de plateaux théoriques de la colonne de rectification.

On peut envisager par exemple de travailler à une pression absolue comprise entre 0 et 20 bars.

Lorsqu'on fait réagir un dianhydrohexitol avec du carbonate de diméthyle (DMC), le méthanol obtenu forme avec le DMC un mélange azéotropique dont la température d'ébullition est égale à 62,7 °C. Le point d'ébullition du DMC est égal à 90 °C. Ainsi, lorsqu'on met en œuvre le procédé selon l'invention avec du DMC, la température de chauffage est comprise entre environ 68 °C et 95 °C, de préférence entre 85 et 90 °C.

L'éthanol (point d'ébullition 78,3 °C), contrairement au méthanol, ne forme pas de mélange azéotropique avec le carbonate de diéthyle (DEC). Par conséquent, lorsqu'on met en œuvre le procédé selon l'invention en partant du DEC, la température de chauffage est comprise entre environ 83 °C et 130 °C, de préférence entre 121 et 126 °C.

Afin d'optimiser la conduite du procédé de l'invention, il est utile de suivre le degré d'avancement de la réaction et d'arrêter le chauffage dès que le degré d'avancement est atteint. Le procédé selon l'invention comprend par conséquent en outre le suivi de l'avancement de la réaction. On peut suivre par exemple la quantité d'alcool formé ou bien surveiller la température des vapeurs au niveau de la tête de colonne de rectification. Lorsque celle-ci augmente rapidement de la température d'ébullition de l'alcool, ou du mélange azéotropique contenant l'alcool, à la température d'ébullition du carbonate de dialkyle, c'est le signe que la réaction est terminée, généralement suite à la consommation de l'ensemble des groupes hydroxyle du dianhydrohexitol.

Le degré d'avancement de la réaction d'estérification mise en œuvre dans la présente invention est défini par la formule suivante :

$$\text{Degré d'avancement (en \%)} = \frac{(Ni - Nt)}{Ni} x100$$

où

Nt = nombre de fonctions hydroxyle de dianhydrohexitol restant dans le milieu réactionnel au temps t, et

Ni = nombre de fonctions hydroxyle initial de dianhydrohexitol.

Le chauffage du mélange réactionnel (à l'étape (b)) est avantageusement poursuivi jusqu'à ce qu'un degré d'avancement de la réaction d'au moins 95 %, de préférence d'au moins 98 %, et idéalement égal à 100 % soit atteint.

Il est important de noter qu'un degré d'avancement égal à 100 % ne signifie pas que le mélange réactionnel contienne uniquement du dialkylcarbonate de dianhydrohexitol. En effet, en particulier lorsqu'on utilise un rapport molaire carbonate de dialkyle/dianhydrohexitol relativement faible, par exemple inférieur égal à 20 ou 10, le mélange réactionnel contient une certaine fraction d'oligomères (oligocarbonates). Ces oligomères n'ont pas forcément besoin d'être séparés du produit réactionnel principal visé qu'est le dialkylcarbonate de dianhydrohexitol. En effet pour certaines applications, par exemple pour la synthèse de polycarbonates ou d'autres polymères de synthèse, les oligomères peuvent remplir une fonction équivalente à celle du dialkylcarbonate de dianhydrohexitol.

Le procédé selon l'invention comprend de préférence en outre au moins une étape de séparation du dialkylcarbonate de dianhydrohexitol obtenu, d'avec une partie ou la totalité des autres composants du mélange réactionnel.

Dans le cas de l'utilisation d'un catalyseur solide non soluble dans le milieu réactionnel, une première étape de séparation est généralement la filtration du milieu réactionnel, destinée à éliminer et recycler le catalyseur solide en suspension dans ledit milieu.

Le mélange réactionnel débarrassé des particules de catalyseur est ensuite soumis à une évaporation, de préférence sous vide, du carbonate de dialkyle n'ayant pas réagi. Après évaporation du carbonate de dialkyle on obtient soit un produit solide que l'on pourra recristalliser une ou plusieurs fois dans un solvant approprié. C'est le cas du diméthylcarbonate d'isosorbide, du diméthylcarbonate d'isomannide et du diméthylcarbonate d'isoidide qui peuvent être recristallisés par exemple dans de l'isopropanol.

Lorsque, comme c'est le cas des dérivés diéthylcarbonate, le produit réactionnel est liquide après évaporation du carbonate de dialkyle, il peut être séparé des oligomères ou des dérivés monoéthylcarbonate, par distillation.

Selon un mode de réalisation préféré de la présente invention, la séparation du dialkylcarbonate d'anhydrohexitol d'avec les oligomères peut être réalisée sur un évaporateur à surface raclée en configuration « short path ». Le dialkylcarbonate d'anhydrohexitol est évaporé tandis que les oligomères sont récupérés dans le résidu non évaporé.

Ainsi, la présente invention a avantageusement pour objet un procédé de préparation de dialkylcarbonates de dianhydrohexitol caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape (c) de concentration du ou des dialkylcarbonates de dianhydrohexitol obtenus à l'étape (b) par évaporation du dialkylcarbonate n'ayant pas réagi au cours de ladite étape (b).

La présente invention concerne également un procédé de préparation de dialkylcarbonates de dianhydrohexitol caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape (d) de purification du ou des dialkylcarbonates de dianhydrohexitol concentrés à l'étape (c).

Selon un mode de réalisation particulier de la présente invention, le résidu riche en oligomères peut avantageusement être recyclé vers le mélange réactionnel. Ainsi, par exemple, ledit résidu est réintroduit dans le réacteur en présence d'une quantité minimale d'alcanol. La Demanderesse a mis en évidence, dans ces conditions particulières, la réversibilité de la réaction de transestérification selon l'invention. Un tel ajout du résidu riche en oligomères en tête du réacteur induit la production de dianhydrohexitol et de carbonate de di(alkyle) de telle sorte que les conditions adéquates pour la réaction de préparation de di(alkylcarbonate) de dianhydrohexitol selon l'invention soient à nouveau réunies.

Ainsi, la présente invention concerne avantageusement un procédé de préparation de dialkylcarbonates de dianhydrohexitol caractérisé en ce que le résidu issu de l'étape (d) de purification est recyclé vers le mélange réactionnel de l'étape (a).

Bien que le procédé selon l'invention puisse être mis en œuvre en principe indifféremment et avec une égale chance de réussite avec les trois dianhydrohexitols mentionnés en introduction, on préfère parmi ceux-ci, pour des raisons de disponibilité et de coût, l'isosorbide.

En choisira de préférence en tant que carbonate de dialkyle, le carbonate de diéthyle.

A la connaissance de la Demanderesse seul le diméthylcarbonate d'isosorbide a jusqu'ici été produit et isolé (JP 6-261774, exemple 5).

Au contraire, les diéthylcarbonates de dianhydrohexitol, à savoir le diéthylcarbonate d'isosorbide, le diéthylcarbonate d'isomannide et le diéthylcarbonate d'isoidide, ainsi que le di(méthylcarbonate) d'isoidide et le di(méthylcarbonate) d'isomannide n'ont jusqu'ici pas été isolés et constituent par conséquent un autre objet de l'invention. Parmi ces nouveaux composés, les diéthylcarbonates de dianhydrohexitols et en particulier le di(éthylcarbonate d'isosorbide) sont considérés comme particulièrement intéressants, car non seulement leur préparation selon le procédé de l'invention peut être mise en œuvre en l'absence d'un quelconque composé organique volatil toxique, mais l'utilisation de ces dérivés de dianhydrohexitols pour la synthèse de polymères présente l'avantage de ne libérer en principe que de l'éthanol, c'est-à-dire un composé organique considéré comme non toxique.

La variante du procédé selon l'invention aboutissant à la synthèse des diéthylcarbonates de dianhydrohexitols permet ainsi, pour la première fois, d'envisager la synthèse de polycarbonates à base d'isosorbide, ou plus généralement à base de dianhydrohexitols, sans utilisation ni formation d'aucun composé toxique, ce qui est un progrès considérable par rapport aux procédés proposés jusqu'ici.

Les dialkylcarbonate de dianhydrohexitols préparés selon la présente invention permettent en outre de synthétiser des copolymères alternés à base de dianhydrohexitol. Une telle synthèse n'a jusqu'ici pas été possible. En effet, la synthèse de copolymères à base de dianhydrohexitols décrite dans EP 2 033 981 comprend la réaction d'un mélange de dianhydrohexitol, d'un deuxième composé dihydroxylé, alicyclique, et d'un dicarbonate en présence d'un catalyseur de transestérification. Cette synthèse aboutit toutefois à

l'obtention de copolymères statistiques et non pas de copolymères alternés ayant une répartition homogène des motifs co-monomères tout au long de la chaîne.

Par conséquent, la présente invention a également pour objet l'utilisation d'un ou plusieurs des dialkylcarbonates de dianhydrohexitols préparés selon le procédé de l'invention en tant que monomères ou comonomères pour la préparation de polycarbonates, de polycarbamates ou de polythiocarbonates, de préférence pour la préparation de polycarbonates ou polycarbamates alternés.

La présente invention a en outre pour objet l'utilisation d'un des composés selon l'invention ou d'un composé susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'invention, en tant qu'agent d'allongement de chaîne, agent de pontage, agent de greffage et agent de réticulation de polymères portant des fonctions latérales ou terminales à hydrogène labile, susceptible de réagir avec une fonction carbonate, c'est-à-dire des fonctions hydroxyle, amine, thiol, ester ou oxazoline.

Exemple 1 : Préparation de di(méthylcarbonate) d'isosorbide selon l'invention

On introduit dans un réacteur d'une capacité de 1,5 litres, chauffé par un bain thermostaté à fluide caloporteur, muni d'un système d'agitation mécanique à pale, d'un système de contrôle de la température du milieu réactionnel et d'une colonne de rectification surmontée d'une tête de reflux, 43 g d'isosorbide (0,29 mol) puis 1069 g de carbonate de diméthyle (= 40 équivalents molaires par rapport à l'isosorbide) et 123 g de carbonate de potassium. On chauffe le mélange réactionnel pendant une heure à reflux total, temps au bout duquel la température des vapeurs en tête de colonne atteint 64°C, avant de débuter l'élimination du

méthanol formé. On maintient ensuite le chauffage du milieu réactionnel à une température comprise entre 68 °C et 95 °C pendant 13 heures, temps au bout duquel la température des vapeurs en tête de colonne atteint 90 °C et se stabilise à cette température (point d'ébullition du carbonate de diméthyle). C'est le signe que la réaction de transestérification est terminée et qu'il ne se forme plus de méthanol. On filtre le milieu réactionnel afin d'en éliminer le carbonate de potassium en suspension. La solution limpide et incolore contient 95 % de di(méthylcarbonate) d'isosorbide, 1 % de monométhylcarbonate d'isosorbide et 4 % d'oligomères. Elle est exempte d'isosorbide n'ayant pas réagi. Les pourcentages correspondent à des répartitions de surfaces en analyse chromatographique en phase gazeuse (exclusion faite du solvant, ici le dialkylcarbonate).

Exemple 2 : Préparation de di(méthylcarbonate) d'isosorbide selon l'invention

On répète l'Exemple 1 avec la seule différence que l'on utilise non pas 40 équivalents mais seulement 20 équivalents de carbonate de diméthyle. La composition du milieu réactionnel obtenu après élimination des particules de catalyseur est présentée au tableau 1 ci-après.

Exemple 3 : Préparation de di(méthylcarbonate) d'isosorbide selon l'invention

On répète l'Exemple 1 avec la seule différence que l'on utilise non pas 40 équivalents mais seulement 10 équivalents de carbonate de diméthyle. La composition du milieu réactionnel obtenu après élimination des particules de catalyseur est présentée au tableau 1 ci-après.

Exemple 4 : Préparation de di(éthylcarbonate) d'isosorbide selon l'invention

On introduit dans un réacteur identique à celui utilisé dans l'Exemple 1, 25 g d'isosorbide (0,17 mol) puis 826 g de carbonate de diéthyle (= 40 équivalents molaires par rapport à l'isosorbide) et 70 g de carbonate de potassium. On chauffe le mélange réactionnel pendant une heure à reflux total, avant de débuter l'élimination de l'éthanol formé. On maintient ensuite le chauffage du milieu réactionnel à une température de 126°C pendant 3 heures, temps au bout duquel la température des vapeurs en tête de colonne atteint 126 °C (point d'ébullition du carbonate de diéthyle). C'est le signe que la réaction de transestérification est terminée et qu'il ne se forme plus d'éthanol. On filtre le milieu réactionnel afin d'en éliminer le carbonate de potassium en suspension. La solution obtenue, limpide et incolore, contient 96,6 % de di(éthylcarbonate) d'isosorbide, 0,3 % de monoéthylcarbonate d'isosorbide et 3,1 % d'oligomères. Elle est exempte d'isosorbide n'ayant pas réagi. Les pourcentages correspondent à des répartitions de surfaces en analyse chromatographique en phase gazeuse (exclusion faite du solvant, ici le diéthylcarbonate).

Exemple 5 : Préparation de di(éthylcarbonate) d'isosorbide selon l'invention

On répète l'Exemple 4 avec la seule différence que l'on utilise non pas 40 équivalents mais seulement 10 équivalents de carbonate de diéthyle. La composition du milieu réactionnel obtenu après élimination des particules de catalyseur est présentée au tableau 1 ci-après.

Tableau 1

Ex.	Carbonate de dialkyle	Carbonate de dialkyle /isosorbide	Isosorbide	Monoalkylcarbonate d'isosorbide	Dialkylcarbo-nate d'isosorbide	oligomères
1	DMC	40	0 %	1 %	95 %	4 %
2	DMC	20	0 %	3 %	85 %	11 %
3	DMC	10	0 %	2 %	80 %	18 %
4	DEC	40	0 %	1 %	95 %	4 %
5	DEC	10	0 %	8 %	75 %	17 %

Ces résultats montrent que le procédé selon l'invention permet d'obtenir, avec des rendements presque quantitatif, du di(méthylcarbonate) d'isosorbide et du di(éthylcarbonate) d'isosorbide. L'utilisation d'un grand excès stoechiométrique de carbonate de dialkyle permet d'obtenir des produits contenant environ 95 % en poids du dérivé difonctionnel.

Un excès stoechiométrique moins important (10 équivalents) conduit certes à des fractions non négligeable d'oligocarbonates, mais ces derniers peuvent être facilement séparés des dialkylcarbonates d'isosorbide par cristallisation ou distillation.

Exemple 6 : Préparation de di(méthylcarbonate) d'isosorbide selon l'invention

On introduit dans un réacteur d'une capacité de 20 litres, chauffé par un bain thermostaté à fluide caloporteur, muni d'un système d'agitation mécanique à pale, d'un système de contrôle de la température du milieu réactionnel et d'une colonne de rectification surmontée d'une tête de reflux, 430 g d'isosorbide (0,29 mol) puis 10,602 kg de carbonate de diméthyle (= 40

équivalents molaires par rapport à l'isosorbide) et 1220 g de carbonate de potassium.

On chauffe le mélange réactionnel à une température d'environ 90°C en éliminant le méthanol formé en continu. Au bout de 5 heures la température des vapeurs en tête de colonne atteint 90 °C et se stabilise à cette température (point d'ébullition du carbonate de diméthyle). C'est le signe que la réaction de transestérification est terminée et qu'il ne se forme plus de méthanol. On filtre le milieu réactionnel afin d'en éliminer le carbonate de potassium en suspension. La solution limpide et incolore contient 95,9 % de di(méthylcarbonate) d'isosorbide, 0,1 % de monométhylcarbonate d'isosorbide et 4 % d'oligomères. Elle est exempte d'isosorbide n'ayant pas réagi. Les pourcentages correspondent à des répartitions de surfaces en analyse chromatographique en phase gazeuse (exclusion faite du solvant).

Exemple 7 : Purification du di(méthylcarbonate) d'isosorbide obtenu selon l'invention

Après évaporation du carbonate de diméthyle n'ayant pas réagi, on distille sous vide poussé (<1mBar) 645g du produit obtenu selon l'exemple 6 sur un évaporateur à surface raclée en configuration « short path ». La double enveloppe de l'évaporateur est chauffée à 160°C et le condenseur interne est maintenu à une température d'environ 80°C. Le produit est introduit à 70°C avec un débit de 180 g/h.

On obtient :

- un distillat sous forme d'un solide blanc contenant plus de 99% en poids de di(méthylcarbonate) d'isosorbide et ne contenant aucune trace d'oligomères ; et

- un résidu de distillation contenant 95% en poids d'oligomères.

Exemple 8 : Réversibilité de la réaction de transestérification selon l'invention

On introduit 6,8 g des oligomères, correspondant au résidu obtenu selon l'exemple 7, dans un ballon tricol de 250 ml, muni d'un agitateur magnétique, chauffé par un chauffe ballon électrique et surmonté d'un réfrigérant. On introduit ensuite dans ledit ballon tricol 173 g de carbonate de diméthyle, 19,6 g de carbonate de potassium et 3,2 g de méthanol. On maintient le milieu réactionnel 3h au reflux à la température de 90°C. Après filtration du carbonate de potassium, on obtient une solution limpide et incolore contenant 14% de diméthylcarbonate d'isosorbide, 51% de monométhylcarbonate d'isosorbide, 34% d'isosorbide et 1% d'oligomères. Ces pourcentages sont issus d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse en répartition de surface (exclusion faite du solvant, ici le diéthylcarbonate).

Exemple 9 : Etude de la spécificité des catalyseurs de transestérification

Afin d'évaluer la spécificité des catalyseurs à la réaction de transestérification selon l'invention, on répète l'Exemple 6 avec la seule différence que l'on fait varier le catalyseur comme suit : on utilise soit 3 équivalents de carbonate de potassium comme dans l'Exemple 1, soit 3 équivalents d'hydroxyde de potassium ou d'hydroxyde de lithium, soit de l'hydrotalcite en quantité (poids pour poids) équivalente à la quantité d'isosorbide. L'hydrotalcite utilisée est préalablement calcinée une nuit à 500°C. Il s'agit soit de

l'hydrotalcite Sorbacid® 911 ou Sorbacid® 944, toutes deux commercialisées par la société SÜD-CHEMIE.

Après évaporation du carbonate de diméthyle, les pourcentages (en répartition de surface) en diméthylcarbonate d'isosorbide (DMC iso), monométhylcarbonate d'isosorbide (MMC iso), isosorbide, oligomères, diméthylisosorbide (DMI), monométhylisosorbide (MMI) et méthylisosorbide-méthylcarbonate (MI-MC) sont determinés par chromatographie en phase gazeuse en répartition de surface (exclusion faite du solvant, ici le diéthylcarbonate).

Catalyseur	DMC iso	MMC iso	Isosorbide	Oligomères	DMI	MMI	MI-MC
LiOH	95,0	0,6	0,1	4,3	0,0	0,0	0,0
KOH	83,0	12,0	0,0	5,0	0,0	0,0	0,0
K_2CO_3	96,0	0,1	0,0	3,9	0,0	0,0	0,0
Sorbacid® 911	61,4	0,7	0,0	3,0	3,3	0,0	31,6
Sorbacid® 944	73,9	2,5	0,1	8,8	0,6	0,2	13,9

Contrairement aux hydrotalcites, le carbonate de potassium, l'hydroxyde de potassium et l'hydroxyde de lithium sont des catalyseurs spécifiques de la réaction de transestérification selon l'invention.

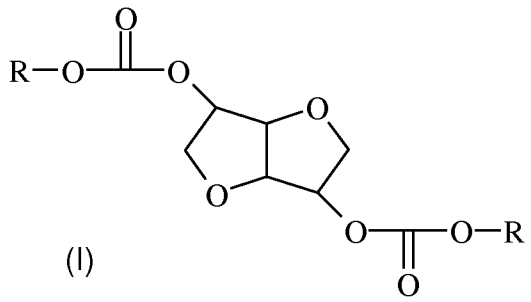
Exemple 10 : Utilisation des composés selon l'invention pour la préparation d'un polymère

On introduit dans un réacteur d'une capacité de 100 ml, chauffé par un bain thermostaté à fluide caloporteur, muni d'un système d'agitation mécanique à pale, d'un système de contrôle de la température du milieu réactionnel, d'une tubulure d'introduction d'azote, d'une tête de distillation reliée à un condenseur et à un récipient pour recueillir les

condensats, et d'un système de mise sous vide avec régulation, une quantité de 50,6 g (0,19 mole) de diméthylcarbonate d'isosorbide obtenu selon l'exemple 6, 12,3 g (0,20 mole) d'éthylène glycol et 0,2773 g ($8,5x10^{-4}$ mole) de carbonate de césium. On met l'installation sous un flux d'azote de 25 l/h et on chauffe le milieu réactionnel par le fluide caloporteur. On monte progressivement la température en effectuant des paliers de 30 mn à 115°C, 140°C et 165°C. La montée en température entre chaque palier se fait en 30 minutes. Au cours de la réaction, on observe une distillation du méthanol. A la fin du palier de 165°C, on met l'installation sous vide pendant 1 h 30 min (pression résiduelle de 3 mbar) afin de poursuivre la distillation et en maintenant la température de 165°C. Après refroidissement du milieu réactionnel, on obtient un polymère visqueux.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de di(alkylcarbonate) de dianhydrohexitol de formule (I)



(I)

où chaque R représente indépendamment un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de préférence un groupe alkyle en C_{1-6}, en particulier un groupe méthyle ou éthyle,
ledit procédé comprenant, dans l'ordre, les étapes suivantes :

(a) préparation d'un mélange réactionnel initial contenant
- au moins un dianhydrohexitol,
- au moins 2 équivalents en moles, rapportés à la quantité de dianhydrohexitol présent, d'au moins un carbonate de di(alkyle) de formule
R-O-C(=O)-O-R
où R a la signification indiquée ci-dessus, et
- un catalyseur de transestérification,

(b) chauffage du mélange réactionnel jusqu'à une température supérieure ou égale à la température d'ébullition de l'alcool R-OH formé par la réaction de transestérification, ou supérieure ou égale à la température d'ébullition du mélange azéotropique que forme l'alcool R-OH obtenu avec un autre des composants présents dans le mélange réactionnel, et au plus égale à la température d'ébullition du mélange réactionnel, dans un réacteur muni d'une colonne de rectification comportant un nombre de

plateaux théoriques de distillation suffisant pour séparer du mélange réactionnel l'alcool obtenu, ou l'azéotrope qu'il forme avec un autre des composants présents dans le mélange réactionnel.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le mélange réactionnel initial contient de 2,1 à 100 équivalents molaires, de préférence de 5 à 60 équivalents molaires, et en particulier de 10 à 40 équivalents molaires de carbonate de dialkyle, rapportés à la quantité de dianhydrohexitol présent initialement dans le milieu réactionnel.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que le catalyseur de transestérification est choisi parmi :

- les catalyseurs acides,
- les carbonates et hydrogénocarbonates de métaux alcalins et alcalino-terreux,
- les hydroxydes de métaux alcalins et alcalino-terreux,
- les phosphates, hydrogénophosphates et dihydrogénophosphates de métaux alcalins et alcalino-terreux,
- les sels d'ammonium choisis parmi les carbonates, hydrogénocarbonates, hydroxydes, phosphates, hydrogénophosphates et dihydrogénophosphates d'ammonium, et
- les amines.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le catalyseur de transestérification est choisi parmi l'acide sulfurique, l'acide para-toluènesulfonique, l'acide phosphorique, le carbonate de potassium, le carbonate de sodium, le carbonate de baryum, le carbonate de césium, l'hydrogénocarbonate de potassium, l'hydrogénocarbonate de sodium, l'hydroxyde de lithium,

l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de calcium, les hydrotalcites, le phosphate de sodium, le phosphate de potassium, la pyridine, la triéthylamine et la diisopropylamine.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le catalyseur de transestérification est choisi parmi le carbonate de potassium, l'hydroxyde de potassium et l'hydroxyde de lithium.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le mélange réactionnel initial préparé à l'étape (a) contient de 0,1 à 10 équivalents molaires, de préférence de 1 à 5 équivalents molaires, et en particulier de 1 à 3 équivalents molaires de catalyseur de transestérification, rapportés à la quantité de dianhydrohexitol.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le procédé comprend en outre le suivi de l'avancement de la réaction.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le chauffage à l'étape (b) est poursuivi jusqu'à un degré d'avancement de la réaction au moins égal à 95 %, de préférence au moins égal à 98 %, et idéalement égal à 100 %, le degré d'avancement de la réaction étant défini par la formule suivante :

$$\text{Degré d'avancement (en \%)} = \frac{(Ni - Nt)}{Ni} x100$$

où

Nt = nombre de fonctions hydroxyle de dianhydrohexitol restant dans le milieu réactionnel au temps t, et

Ni = nombre de fonctions hydroxyle initial de dianhydrohexitol.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le procédé comprend en outre au moins une étape de séparation du dialkylcarbonate de dianhydrohexitol obtenu, d'avec une partie ou la totalité des autres composants du mélange réactionnel.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le dianhydrohexitol est l'isosorbide.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le carbonate de dialkyle est le carbonate de diéthyle.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape (c) de concentration du ou des dialkylcarbonates de dianhydrohexitol obtenus à l'étape (b) par évaporation du dialkylcarbonate n'ayant pas réagi au cours de ladite étape (b).

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape (d) de purification du ou des dialkylcarbonates de dianhydrohexitol concentrés à l'étape (c).

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le résidu issu de l'étape (d) de purification est recyclé vers le mélange réactionnel de l'étape (a).

15. Di(éthylcarbonate) de dianhydrohexitol, en particulier le di(éthylcarbonate d'isosorbide).

16. Di(méthylcarbonate) d'isoidide.

17. Di(méthylcarbonate) d'isomannide.

18. Utilisation d'un des composés selon l'une quelconque des revendications 15 à 17 ou d'un composé susceptible d'être obtenu par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 en tant que monomère ou comonomère pour la préparation de polycarbonates, de polycarbamates ou de

polythiocarbonates, de préférence pour la préparation de polycarbonates ou polycarbamates alternés.

19. Utilisation d'un des composés selon l'une quelconque des revendications 15 à 17 ou d'un composé susceptible d'être obtenu par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, en tant qu'agent d'allongement de chaîne, agent de pontage, agent de greffage et agent de réticulation de polymères portant des fonctions hydroxyle, amine, thiol, ester ou oxazoline.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2010/052066

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D493/04
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004/241553 A1 (ABE TOSHIHIRO [JP] ET AL) 2 December 2004 (2004-12-02) pages 4-5	1-19
A	OKADA, MASAHIKO ET AL: "Biodegradable polymers based on renewable resources. VI. Synthesis and biodegradability of poly(ester carbonate)s containing 1,4:3,6-dianhydro-D-glucitol and sebacic acid units", 2002, JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE , 86(4), 872-880 CODEN: JAPNAB; ISSN: 0021-8995, XP002582390, page 878	15-19

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
9 December 2010	15/12/2010

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bourghida, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2010/052066

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2004241553 A1	02-12-2004	AU 2003236235 A1	27-10-2003
		CN 1592937 A	09-03-2005
		WO 03088272 A1	23-10-2003

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2010/052066

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C07D493/04
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C07D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2004/241553 A1 (ABE TOSHIHIRO [JP] ET AL) 2 décembre 2004 (2004-12-02) pages 4-5	1-19
A	OKADA, MASAHIKO ET AL: "Biodegradable polymers based on renewable resources. VI. Synthesis and biodegradability of poly(ester carbonate)s containing 1,4:3,6-dianhydro-D-glucitol and sebacic acid units", 2002, JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE , 86(4), 872-880 CODEN: JAPNAB; ISSN: 0021-8995, XP002582390, page 878	15-19

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
9 décembre 2010	15/12/2010

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bourghida, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2010/052066

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2004241553 A1	02-12-2004	AU 2003236235 A1	27-10-2003
		CN 1592937 A	09-03-2005
		WO 03088272 A1	23-10-2003