

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
—  
**INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**  
—  
COURBEVOIE  
—

①① N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**3 054 891**

②① N° d'enregistrement national : **16 57614**

⑤① Int Cl<sup>8</sup> : **G 02 B 1/04** (2016.01), B 29 C 45/00, B 29 D 11/00,  
C 08 L 67/02

⑫

## BREVET D'INVENTION

**B1**

⑤④ POLYESTER THERMOPLASTIQUE AMORPHE POUR LA FABRICATION D'ARTICLES OPTIQUES.

②② Date de dépôt : 05.08.16.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 09.02.18 Bulletin 18/06.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 29.01.21 Bulletin 21/04.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *ROQUETTE FRERES Société  
anonyme — FR.*

⑦② Inventeur(s) : AMEDRO HELENE et SAINT-LOUP  
RENE.

⑦③ Titulaire(s) : ROQUETTE FRERES Société  
anonyme.

⑦④ Mandataire(s) : PLASSERAUD IP.

**FR 3 054 891 - B1**



## **Domaine de l'invention**

La présente invention se rapporte à l'utilisation d'un polyester thermoplastique amorphe comprenant au moins un motif 1,4 : 3,6-dianhydrohexitol, qui peut présenter d'excellentes propriétés de résistance au choc, pour la fabrication d'articles optiques.

5

## **Arrière-plan technologique de l'invention**

Du fait de leurs nombreux avantages, les matières plastiques sont devenues incontournables pour la fabrication en série d'objets. En effet, leur caractère thermoplastique permet à ces matières d'être transformées à cadence élevée en toutes sortes d'objets.

10

Certains polyesters aromatiques thermoplastiques ont des propriétés thermiques leur permettant d'être utilisés directement pour la fabrication de matériaux. Ils comprennent des motifs diol aliphatique et diacide aromatique. Parmi ces polyesters aromatiques, on peut citer le polyéthylène téréphtalate (PET), qui est un polyester comprenant des motifs éthylène glycol et acide téréphtalique, servant par exemple à la fabrication de films.

15

Toutefois, pour certaines applications ou dans certaines conditions d'utilisation, ces polyesters ne présentent pas toutes les propriétés requises, notamment les propriétés optiques, de résistance au choc ou encore de tenue thermique. C'est ainsi que des PET modifiés glycol (PETg) ont été développés. Ce sont généralement des polyesters comprenant, en plus des motifs éthylène glycol et acide téréphtalique, des motifs cyclohexanediméthanol (CHDM). L'introduction de ce diol dans le PET lui permet d'adapter les propriétés à l'application visée, par exemple d'améliorer sa résistance au choc ou ses propriétés optiques, notamment lorsque le PETg est amorphe.

20

25

D'autres PET modifiés ont également été développés en introduisant dans le polyester des motifs 1,4 : 3,6-dianhydrohexitol, notamment de l'isosorbide (PEIT). Ces polyesters modifiés présentent des températures de transition vitreuse plus élevées que les PET non modifiés ou les PETg comprenant du CHDM. En outre, les 1,4 : 3,6-dianhydrohexitols présentent l'avantage de pouvoir être obtenus à partir de ressources renouvelables telles que l'amidon.

30

Un problème de ces PEIT est qu'ils peuvent présenter des propriétés insuffisantes de résistance au choc. De plus, la température de transition vitreuse peut être insuffisante pour certaines applications où les pièces sont soumises à des températures d'usage un élevées.

Pour améliorer les propriétés de résistance au choc des polyesters, il est connu de l'art antérieur d'utiliser des polyesters dont on a réduit la cristallinité. En ce qui concerne les polyesters à base d'isosorbide, on peut citer la demande US 2012/0177854 qui décrit des polyesters comprenant des motifs acide téréphtalique et des motifs diols comprenant de 1 à 5 60% en moles d'isosorbide et de 5 à 99% de 1,4-cyclohexanediméthanol qui présentent des propriétés de résistance à l'impact améliorées.

Comme indiqué dans la partie introductive de cette demande, il s'agit d'obtenir des polymères dont on élimine la cristallinité par l'ajout de comonomères, et donc ici par l'ajout de 1,4-cyclohexanediméthanol. Dans la partie exemples est décrite la fabrication de 10 différents poly(éthylène-co-1,4-cyclohexanediméthylène-co-isosorbide) téréphtalates (PECIT) ainsi qu'également un exemple de poly(1,4-cyclohexanediméthylène-co-isosorbide) téréphtalate (PCIT).

On peut également noter que, tandis que les polymères de type PECIT ont fait l'objet de 15 développements commerciaux, ce n'est pas le cas des PCIT. En effet leur fabrication était jusqu'ici considérée comme complexe, l'isosorbide présentant une faible réactivité comme diol secondaire. *Yoon et al. (Synthesis and Characteristics of a Biobased High-Tg Terpolyester of Isosorbide, Ethylene Glycol, and 1,4-Cyclohexane Dimethanol: Effect of Ethylene Glycol as a Chain Linker on Polymerization, Macromolecules, 2013, 46, 7219-7231)* 20 ont ainsi montré que la synthèse de PCIT est bien plus difficile à réaliser que celle de PECIT. Ce document décrit l'étude de l'influence du taux d'éthylène glycol sur la cinétique de fabrication de PECIT.

Dans *Yoon et al.*, un PCIT amorphe (qui comprend par rapport à la somme des diols environ 25 29% d'isosorbide et 71% de CHDM), est fabriqué afin de comparer sa synthèse et ses propriétés avec celles des polymères de type PECIT. L'utilisation de températures élevées lors de la synthèse induit une dégradation thermique du polymère formé si on se réfère au premier paragraphe de la partie *Synthesis* de la page 7222, cette dégradation étant notamment liée à la présence des diols aliphatiques cycliques tels que l'isosorbide. De ce fait, *Yoon et al.* ont utilisé un procédé dans lequel la température de polycondensation est 30 limitée à 270°C. Yoon et al. ont constaté que, même en augmentant le temps de polymérisation, le procédé ne permet pas non plus d'obtenir un polyester présentant une viscosité suffisante. Ainsi, sans ajout d'éthylène glycol, la viscosité du polyester reste limitée, ceci malgré l'utilisation de temps de synthèse prolongés.

Dans le domaine de la fabrication d'articles optiques, les polymères utilisés doivent présenter 35 des propriétés optiques mais aussi des de résistances aux chocs et aux rayures ainsi qu'une faible biréfringence. Or, ces propriétés ne sont pas optimales avec les polymères présents

sur le marché et il existe encore à ce jour le besoin de trouver de nouveaux polyesters thermoplastiques présentant les propriétés mécaniques adaptées ainsi qu'une viscosité réduite en solution suffisamment élevée pour être utilisés dans la fabrication d'articles optiques et assurer de bonnes propriétés d'usage de ceux-ci.

- 5 On connaît du document US 6,126,992 des articles optiques fabriqués à partir de polymères ayant des motifs acide téréphtalique, des motifs éthylène glycol et des motifs isosorbide et éventuellement un autre diol (par exemple le 1,4-cyclohexanediméthanol). L'ensemble des polymères obtenus présentent ainsi des motifs éthylène glycol car il est largement admis que ces derniers sont nécessaires à l'obtention d'une température de transition vitreuse élevée.
- 10 De plus, les exemples de préparation mis en œuvre ne permettent pas d'obtenir des polymères présentant des températures de transition vitreuse élevées, au contraire, elles sont même trop basses (106°C pour le polymère de l'exemple 1 et 116°C pour le polymère de l'exemple 2) pour donner entière satisfaction dans la fabrication d'articles optiques.

Ainsi, il existe encore à ce jour le besoin de trouver de nouveaux polyesters thermoplastiques contenant des motifs 1,4 : 3,6-dianhydrohexitol pour la fabrication d'articles optiques, lesdits polyesters ayant donc des propriétés optiques améliorées, pouvant être facilement mis en forme et présentant une résistance thermique ainsi qu'une résistance aux chocs élevées.

Il est du mérite de la Demanderesse d'avoir trouvé que cet objectif peut être atteint avec un polyester thermoplastique amorphe comprenant au moins un motif 1,4 : 3,6-dianhydrohexitol, au moins un motif d'un diol alicyclique autre que les motifs 1,4 : 3,6-dianhydrohexitol et au moins un motif diacide carboxylique aromatique, tout en étant exempts de motifs éthylène glycol alors qu'il était connu jusqu'à présent que ce dernier était indispensable pour l'incorporation dudit isosorbide dans le polyester.

25

### **Résumé de l'invention**

L'invention a ainsi pour objet l'utilisation d'un polyester thermoplastique amorphe pour la fabrication d'articles optiques, ledit polyester thermoplastique amorphe comprenant :

- 30
- au moins un motif 1,4 : 3,6-dianhydrohexitol (A) ;
  - au moins un motif diol alicyclique (B) autre que les motifs 1,4 : 3,6-dianhydrohexitol (A) ;
  - au moins un motif acide téréphtalique (C) ;

le ratio molaire  $(A)/[(A)+(B)]$  étant d'au moins 0,32 et d'au plus 0,90 et la viscosité réduite en solution supérieure à 50 mL/g.

5 ledit polyester étant exempt de motifs diol aliphatique non cyclique ou comprenant une quantité molaire de motifs diol aliphatique non cyclique, par rapport à la totalité des motifs monomériques du polyester, inférieure à 5%, et dont la viscosité réduite en solution (25°C ; phénol (50%*m*) : ortho-dichlorobenzène (50%*m*) ; 5 g/L de polyester) est supérieure à 50 mL/g.

Un second objet de l'invention concerne un procédé de fabrication d'articles optiques à base du polyester thermoplastique amorphe décrit ci-dessus.

10 Enfin, un troisième objet de l'invention concerne un article optique comprenant le polyester thermoplastique amorphe décrit ci-dessus.

Les polyesters thermoplastiques amorphes mis en œuvre dans la présente invention possèdent une température de transition vitreuse d'au moins 116°C, une viscosité réduite en solution élevée, une faible biréfringence et possèdent d'excellentes propriétés de résistance  
15 au choc et aux rayures, ce qui est particulièrement intéressant pour une utilisation dans la fabrication d'articles optiques.

### **Description détaillée de l'invention**

Un premier objet de l'invention concerne l'utilisation d'un polyester thermoplastique amorphe  
20 pour la fabrication d'articles optiques, ledit polyester thermoplastique amorphe comprenant :

- au moins un motif 1,4 : 3,6-dianhydrohexitol (A) ;
- au moins un motif diol alicyclique (B) autre que les motifs 1,4 : 3,6-dianhydrohexitol (A) ;
- au moins un motif acide téréphtalique (C) ;

25 le ratio molaire  $(A)/[(A)+(B)]$  étant d'au moins 0,32 et d'au plus 0,90 et la viscosité réduite en solution supérieure à 50 mL/g.

Par ratio molaire  $(A)/[(A)+(B)]$ , on entend le ratio molaire motifs 1,4 : 3,6-dianhydrohexitol (A) / somme des motifs 1,4 : 3,6-dianhydrohexitol (A) et des motifs diols alicycliques (B) autre que les motifs 1,4 : 3,6-dianhydrohexitol (A).

30 Le polyester thermoplastique amorphe est exempt de motifs diol aliphatiques non cycliques ou en comprend une faible quantité.

Par « faible quantité molaire de motifs diol aliphatique non cyclique », on entend notamment une quantité molaire de motifs diol aliphatique non cyclique inférieure à 5%. Selon l'invention, cette quantité molaire représente le rapport de la somme des motifs diol aliphatique non cyclique, ces motifs pouvant être identiques ou différents, par rapport à la  
5 totalité des motifs monomériques du polyester.

Un diol aliphatique non cyclique peut être un diol aliphatique non cyclique linéaire ou ramifié. Il peut également être un diol aliphatique non cyclique saturé ou insaturé. Outre l'éthylène glycol, le diol aliphatique non cyclique linéaire saturé peut par exemple être le 1,3-propanediol, le 1,4-butanediol, le 1,5-pentanediol, le 1,6-hexanediol, le 1,8-octanediol et/ou  
10 le 1,10-decanediol. Comme exemple de diol aliphatique non cyclique ramifié saturé, on peut citer le 2-methyl-1,3-propanediol, le 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol, le 2-ethyl-2-butyl-1,3-propanediol, le propylèneglycol et/ou le néopentylglycol. Comme exemple de diol aliphatique insaturé, on peut citer par exemple le cis-2-butene-1,4-diol.

Cette quantité molaire de motif diol aliphatique non cyclique est avantageusement inférieure  
15 à 1%. De préférence, le polyester est exempt de motif diol aliphatique non cyclique et plus préférentiellement, il est exempt d'éthylène glycol.

Malgré la faible quantité de diol aliphatique non cyclique, et donc d'éthylène glycol, utilisé pour la synthèse, il est obtenu de manière surprenante un polyester thermoplastique amorphe présentant une viscosité réduite en solution élevée et dans lequel l'isosorbide est  
20 particulièrement bien incorporé. Sans être lié par une quelconque théorie, ceci s'expliquerait par le fait que la cinétique de réaction de l'éthylène glycol est beaucoup plus élevée que celle du 1,4 : 3,6-dianhydrohexitol, ce qui limite fortement l'intégration de ce dernier dans le polyester. Les polyesters en résultant présentent donc un faible taux d'intégration de 1,4 : 3,6-dianhydrohexitol et par conséquent une température de transition vitreuse relativement  
25 basse.

Le monomère (A) est un 1,4 : 3,6-dianhydrohexitol peut être l'isosorbide, l'isomannide, l'isoidide, ou un de leurs mélanges. De préférence, le 1,4 : 3,6-dianhydrohexitol (A) est l'isosorbide.

L'isosorbide, l'isomannide et l'isoidide peuvent être obtenus respectivement par  
30 déshydratation de sorbitol, de mannitol et d'iditol. En ce qui concerne l'isosorbide, il est commercialisé par la Demanderesse sous le nom de marque POLYSORB® P.

Le diol alicyclique (B) est également appelé diol aliphatique et cyclique. Il s'agit d'un diol qui peut notamment être choisi parmi le 1,4-cyclohexanedimethanol, le 1,2-cyclohexanedimethanol, le 1,3-cyclohexanedimethanol ou un mélange de ces diols. Très

préférentiellement, le diol alicyclique (B) est le 1,4-cyclohexanediméthanol. Le diol alicyclique (B) peut être dans la configuration *cis*, dans la configuration *trans* ou peut être un mélange de diols en configuration *cis* et *trans*.

5 Le ratio molaire motifs 1,4 : 3,6-dianhydrohexitol (A) / somme des motifs 1,4 : 3,6-dianhydrohexitol (A) et des motifs diols alicycliques (B) autre que les motifs 1,4 : 3,6-dianhydrohexitol (A) étant d'au moins 0,32 et d'au plus 0,90. Avantageusement, ce ratio est d'au moins 0,35 et d'au plus 0,70, et tout particulièrement ce ratio est d'au moins 0,40 et d'au plus 0,65.

10 Les polyesters thermoplastiques amorphes particulièrement adaptés pour la fabrication d'articles optiques peuvent par exemple comprendre :

- une quantité molaire de motifs 1,4 : 3,6-dianhydrohexitol (A) allant de 16 à 54% ;
- une quantité molaire de motifs diol alicyclique (B) autre que les motifs 1,4 : 3,6-dianhydrohexitol (A) allant de 5 à 30% ;
- 15 • une quantité molaire de motifs acide téréphtalique (C) allant de 45 à 55%.

Les quantités en différents motifs dans le polyester peuvent être déterminées par RMN 1H ou par analyse chromatographique du mélange de monomères issus d'une méthanolyse ou d'une hydrolyse complète du polyester, de préférence par RMN 1H.

20 L'homme de l'art peut aisément trouver les conditions d'analyse pour déterminer les quantités en chacun des motifs du polyester. Par exemple, à partir d'un spectre RMN d'un poly(1,4-cyclohexanediméthylène-co-isosorbide téréphtalate), les déplacements chimiques relatifs au 1,4-cyclohexanediméthanol sont compris entre 0,9 et 2,4 ppm et 4,0 et 4,5 ppm, les déplacements chimiques relatifs au cycle téréphtalate sont compris entre 7,8 et 8,4 ppm et les déplacements chimiques relatifs à l'isosorbide sont compris entre 4,1 et 5,8 ppm.

25 L'intégration de chaque signal permet de déterminer la quantité de chaque motif du polyester.

Les polyesters thermoplastiques amorphes ainsi préparés présentent une température de transition vitreuse d'au moins 116°C et d'au plus 200°C. Préférentiellement, la température de transition vitreuse est d'au moins 118°C, très préférentiellement d'au moins 120°C, et encore plus préférentiellement, d'au moins 122°C et d'au plus 190°C. La température de transition vitreuse est mesurée par les méthodes classiques, notamment en utilisant la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) en utilisant une vitesse de chauffe de 10°C/min.

30 Le protocole expérimental est détaillé dans la partie exemples ci-après.

Ils présentent aussi notamment une clarté  $L^*$  supérieure à 40. Avantageusement, la clarté  $L^*$  est supérieure à 55, de préférence supérieure à 60, tout préférentiellement supérieure à 65, par exemple supérieure à 70. Le paramètre  $L^*$  peut être déterminé à l'aide d'un spectrophotomètre, en utilisant le modèle CIE Lab.

- 5 Enfin, la viscosité réduite en solution supérieure à 50 mL/g et inférieure à 150 mL/g, cette viscosité pouvant être mesurée à l'aide d'un viscosimètre capillaire Ubbelohde à 25°C dans un mélange équimassique de phénol et d'ortho-dichlorobenzène après dissolution du polymère à 130°C sous agitation, la concentration de polymère introduit étant de 5g/L.

10 Ce test de mesure de viscosité réduite en solution est, de par le choix des solvants et de la concentration des polymères utilisés, parfaitement adapté pour déterminer la viscosité du polymère visqueux préparé selon le procédé décrit.

Le caractère amorphe des polyesters thermoplastiques utilisés selon la présente invention se caractérise, par l'absence de raies de diffraction aux rayons X ainsi que par l'absence d'un pic de fusion endothermique en Analyse Calorimétrique Différentielle à Balayage.

- 15 Les polyesters thermoplastiques amorphes préparés selon le procédé précédemment décrit, possèdent d'excellentes propriétés pour la fabrication d'articles optiques.

20 En effet, grâce notamment au ratio molaire  $(A)/[(A)+(B)]$  d'au moins 0,32 et d'au plus 0,90, et à une viscosité réduite en solution supérieure à 50 mL/g et de préférence inférieure à 150 mL/g, les polyesters thermoplastiques amorphes ont une meilleure tenue thermique lorsqu'ils sont injectés et permettent d'obtenir des propriétés optiques, telles que la transparence ou la biréfringence, qui s'en trouvent améliorées. De plus, ils présentent une bonne résistance à la rayure et ils sont métallisables.

25 Les articles optiques au sens de la présente invention sont par exemple des CD (acronyme de l'anglais *compact disc*), des DVD (acronyme de l'anglais *digital versatil disc*), des lentilles optiques, des lentilles de Fresnel, des fenêtres de tableau de bord, des réflecteurs prismatiques, des feuilles ou des films transparents, des films pour écrans LCD, des composants de diodes électroluminescentes, ou encore des fibres optiques.

30 L'utilisation selon l'invention, la fabrication d'articles optiques à partir de polyesters thermoplastiques amorphes décrits ci-dessus peut nécessiter une étape de mise en forme par une ou plusieurs techniques couramment utilisées pour les matières plastiques, incluant par exemple le moulage par injection, le moulage par compression, l'injection compression, l'extrusion au travers d'une filière, lesdites techniques pouvant être mises en œuvre pour concevoir notamment des fibres, des films, des feuilles, des tiges, des plaques, des granulés ou des joncs.



Avantageusement, la fabrication d'articles optiques à partir de polyester thermoplastiques amorphes selon l'invention peut être réalisée par injection ou injection-compression. D'une manière préférentielle, la fabrication est réalisée par injection.

5 Selon un mode de réalisation, le polyester thermoplastique amorphe peut être conditionné après polymérisation sous une forme facilement manipulable telle que des pellets ou des granulés avant d'être utilisé pour la fabrication d'articles optiques. D'une manière préférentielle, le polyester thermoplastique amorphe est conditionné sous forme de granulés, lesdits granulés étant avantageusement séchés avant la transformation sous forme d'articles optiques. Le séchage est réalisé de manière à obtenir des granulés présentant un taux  
10 d'humidité résiduelle inférieur à 300 ppm, comme par exemple environ 230 ppm.

Selon un mode de réalisation particulier et indépendamment de la méthode utilisée pour la fabrication de l'article optique, le polyester thermoplastique amorphe précédemment défini peut être utilisé en combinaison avec un ou plusieurs polymères additionnels.

15 Le polymère additionnel peut être choisi parmi les polyamides, les polyesters autres que le polyester selon l'invention, le polystyrène, les copolymères de styrène, les copolymères styrène-acrylonitrile, les copolymères styrène-acrylonitrile-butadiène, les polyméthacrylates de méthyle, les copolymères acryliques, les poly(éther-imides), les polyoxyde de phénylène tels que le polyoxyde de (2,6-diméthylphénylène), les polysulfate de phénylène, les poly (ester-carbonates), les polycarbonates, les polysulfones, les polysulfone éthers, les polyéther  
20 cétone et les mélanges de ces polymères.

Le polymère additionnel peut également être un polymère permettant d'améliorer les propriétés au choc du polymère, notamment les polyoléfines fonctionnelles telles que les polymères et copolymères d'éthylène ou de propylène fonctionnalisés, des copolymères cœur-écorce ou des copolymères à bloc.

25 Lors de la fabrication de l'article optique à partir du polyester thermoplastique amorphe, un ou plusieurs additifs peuvent également être ajoutés afin de conférer des propriétés particulières au produit fini.

Ainsi, l'additif peut par exemple être choisi parmi les agents démoulant, tels que l'Incromold™ de Croda, les agents de résistance aux UV comme par exemple des molécules  
30 type benzophénone ou benzotriazole, comme la gamme Tinuvin™ de BASF : tinuvin 326, tinuvin P ou le tinuvin 234 par exemple ou des amines encombrées comme la gamme Chimassorb™ de BASF : Chimassorb 2020, Chimassorb 81 ou Chimassorb 944 par exemple.

L'additif peut également être un agent ignifuge ou retardateur de flamme, comme par exemple des dérivés halogénés ou des retardateurs de flamme non halogénés (par exemple

des dérivés phosphorés, tels que les Exolit® OP) ou comme la gamme des cyanurates mélaminés (par exemple les melapur™ : melapur 200) ou encore des hydroxydes d'aluminium ou de magnésium.

5 Un second objet de l'invention concerne un procédé de fabrication d'un article optique, ledit procédé comprenant les étapes suivantes de :

- Fourniture d'un polyester thermoplastique amorphe tel que défini ci-dessus,
- Préparation dudit article optique à partir du polyester thermoplastique amorphe obtenu à l'étape précédente.

10

L'étape de préparation peut être réalisée par les techniques connues de l'homme du métier comme par exemple l'injection ou injection-compression. D'une manière préférentielle, la préparation est réalisée par injection.

15 Un troisième objet de l'invention concerne des articles optiques comprenant le polyester thermoplastique amorphe décrit ci-dessus. Les articles optiques peuvent également comprendre un ou plusieurs polymères additionnels et/ou un ou plusieurs additifs tels que définis précédemment.

20 Les polyesters thermoplastiques amorphes décrits ci-dessus pour la fabrication d'articles optiques peuvent être préparés par un procédé de fabrication comprenant :

- une étape d'introduction dans un réacteur de monomères comprenant au moins un 1,4 : 3,6-dianhydrohexitol (A), au moins un diol alicyclique (B) autre que les 1,4 : 3,6-dianhydrohexitols (A) et au moins un acide téréphtalique (C), le ratio molaire ((A)+(B))/(C) allant de 1,05 à 1,5, lesdits monomères étant exempts de diol aliphatique non cyclique ou comprenant, par rapport à la totalité des monomères introduits, une quantité molaire de motifs diol aliphatique non cyclique inférieure à 5% ;
- une étape d'introduction dans le réacteur d'un système catalytique ;
- 30 • une étape de polymérisation desdits monomères pour former le polyester, ladite étape consistant en :
  - un premier stade d'oligomérisation pendant lequel le milieu réactionnel est agité sous atmosphère inerte à une température allant de 265 à 280 °C, avantageusement de 270 à 280 °C, par exemple 275 °C ;

- un second stade de condensation des oligomères pendant lequel les oligomères formés sont agités sous vide à une température allant de 278 à 300 °C afin de former le polyester, avantageusement de 280 à 290 °C, par exemple 285 °C ;
- 5      • une étape de récupération du polyester thermoplastique amorphe,

dans lequel le ration molaire ((A)+(B))/(C) va de 1,05 à 1,50.

Le polymère obtenu présente ainsi une viscosité réduite en solution supérieure à 50 mL/g.

- 10 Ce premier stade du procédé se fait en atmosphère inerte, c'est-à-dire sous atmosphère d'au moins un gaz inerte. Ce gaz inerte peut notamment être du diazote. Ce premier stade peut se faire sous flux de gaz et il peut également se faire sous pression, par exemple à une pression comprise entre 1,05 et 8 bars.

- 15 De préférence, la pression va de 3 à 8 bars, tout préférentiellement de 5 à 7,5 bars, par exemple 6,6 bars. Dans ces conditions de pression préférées, on favorise la réaction de l'ensemble des monomères entre eux en limitant la perte de monomères lors de ce stade.

- 20 Préalablement au premier stade d'oligomérisation, une étape de désoxygénation des monomères est préférentiellement réalisée. Elle peut se faire par exemple, après avoir introduit les monomères dans le réacteur, en réalisant un vide puis en y introduisant un gaz inerte tel que l'azote. Ce cycle vide-introduction de gaz inerte peut être répété à plusieurs reprises, par exemple de 3 à 5 fois. De préférence, ce cycle vide-azote est réalisé à une température entre 60 et 80 °C afin que les réactifs, et notamment les diols, soient totalement fondus. Cette étape de désoxygénation présente l'avantage d'améliorer les propriétés de coloration du polyester obtenu à la fin du procédé.

- 25 Le second stade de condensation des oligomères se fait sous vide. La pression peut diminuer au cours de ce second stade de manière continue en utilisant des rampes de baisse de pression, par paliers ou encore en utilisant une combinaison de rampes de baisse de pression et de paliers. De préférence, à la fin de ce second stade, la pression est inférieure à 10 mbar, tout préférentiellement inférieure à 1 mbar.

- 30 Le premier stade de l'étape de polymérisation a de préférence une durée allant de 20 minutes à 5 heures. Avantageusement, le second stade a une durée allant de 30 minutes à 6 heures, le début de ce stade consistant au moment où le réacteur est placé sous vide, c'est-à-dire à une pression inférieure à 1 bar.

Le procédé comprend en outre une étape d'introduction dans le réacteur d'un système catalytique. Cette étape peut se dérouler préalablement ou pendant l'étape de polymérisation décrite précédemment.

5 On entend par système catalytique, un catalyseur ou un mélange de catalyseurs, éventuellement dispersé(s) ou fixé(s) sur un support inerte.

Le catalyseur est utilisé dans des quantités adaptées pour obtenir un polymère de haute viscosité conformément à l'utilisation selon l'invention.

10 On utilise avantageusement lors du stade d'oligomérisation un catalyseur d'estérification. Ce catalyseur d'estérification peut être choisi parmi les dérivés d'étain, de titane, de zirconium, d'hafnium, de zinc, de manganèse, de calcium, de strontium, des catalyseurs organiques comme l'acide para-toluène sulfonique (APTS), l'acide méthane sulfonique (AMS) ou un mélange de ces catalyseurs. A titre d'exemple de tels composés, on peut citer ceux donnés dans la demande US2011282020A1 aux paragraphes [0026] à [0029], et à la page 5 de la demande WO 2013/062408 A1.

15 De préférence, on utilise lors du premier stade de transestérification un dérivé de zinc, ou un dérivé de manganèse d'étain ou de germanium.

A titre d'exemple de quantités massiques, on peut utiliser de 10 à 500 ppm de métal contenu dans le système catalytique lors du stade d'oligomérisation, par rapport à la quantité de monomères introduits.

20 En fin de transestérification, le catalyseur de la première étape peut être optionnellement bloqué par l'ajout d'acide phosphoreux ou d'acide phosphorique, ou alors comme dans le cas de l'étain (IV) réduit par des phosphites tels que le phosphite de triphényle ou les phosphite des tris(nonylphényle) ou ceux cités au paragraphe [0034] de la demande US 2011/282020A1.

25 Le second stade de condensation des oligomères peut optionnellement être réalisé avec l'ajout d'un catalyseur. Ce catalyseur est avantageusement choisi parmi les dérivés d'étain, préférentiellement d'étain, de titane, de zirconium, de germanium, d'antimoine, de bismuth, d'hafnium, de magnésium, de cérium, de zinc, de cobalt, de fer, de manganèse, de calcium, de strontium, de sodium, de potassium, d'aluminium, de lithium ou d'un mélange de ces  
30 catalyseurs. Des exemples de tels composés peuvent être par exemple ceux donnés dans le brevet EP 1 882 712 B1 aux paragraphes [0090] à [0094].

De préférence, le catalyseur est un dérivé d'étain, de titane, de germanium, d'aluminium ou d'antimoine.

A titre d'exemple de quantités massiques, on peut utiliser de 10 à 500 ppm de métal contenu dans le système catalytique lors du stade de condensation des oligomères, par rapport à la quantité de monomères introduits.

5 Tout préférentiellement, on utilise un système catalytique lors du premier stade et du second stade de polymérisation. Ledit système est avantageusement constitué d'un catalyseur à base d'étain ou d'un mélange de catalyseurs à base d'étain, de titane, de germanium et d'aluminium.

A titre d'exemple, on peut utiliser une quantité massique de 10 à 500 ppm de métal contenu dans le système catalytique, par rapport à la quantité de monomères introduits.

10 Selon le procédé de préparation, on utilise avantageusement un anti-oxydant lors de l'étape de polymérisation des monomères. Ces anti-oxydants permettent de réduire la coloration du polyester obtenu. Les anti-oxydants peuvent être des anti-oxydants primaires et/ou secondaires. L'anti-oxydant primaire peut être un phénol encombré stériquement tels que les composés Hostanox® 0 3, Hostanox® 0 10, Hostanox® 0 16, Ultranox® 210, Ultranox®276,  
15 Dovernox® 10, Dovernox® 76, Dovernox® 3114, Irganox® 1010, Irganox® 1076 ou un phosphonate tel que l'Irgamod® 195. L'anti-oxydant secondaire peut être des composés phosphorés trivalents tels que Ultranox® 626, Doverphos® S-9228, Hostanox® P-EPQ, ou l'Irgafos 168.

20 Il est également possible d'introduire, comme additif de polymérisation dans le réacteur, au moins un composé susceptible de limiter les réactions parasites d'éthérification tel que l'acétate de sodium, le tétraméthylammonium hydroxyde ou le tétraéthylammonium hydroxyde.

25 Le procédé comprend en outre une étape de récupération du polyester thermoplastique amorphe à l'issue de l'étape de polymérisation. Le polyester peut être récupéré par extraction sous forme d'un jonc de polymère fondu. Ce jonc peut être transformé en granulés en utilisant les techniques classiques de granulation.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples et des figures qui suivent qui se veulent purement illustratifs et ne limitent en rien la portée de la protection.

30

## Figures

Figure 1A: Photo d'une plaque fabriquée avec un polyester thermoplastique amorphe selon l'invention.

Figure 1B: Photo d'une plaque non fabriquée avec un polyester thermoplastique amorphe selon l'invention.

## 5 Exemple

Les propriétés des polymères ont été étudiées avec les techniques suivantes :

### Viscosité réduite en solution

La viscosité réduite en solution est évaluée à l'aide d'un viscosimètre capillaire Ubbelohde à 25°C dans un mélange équimassique de phénol et d'ortho-dichlorobenzène après dissolution du polymère à 130°C sous agitation, la concentration de polymère introduit étant de 5g/L.

### DSC

Les propriétés thermiques des polyesters ont été mesurées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) : l'échantillon est tout d'abord chauffé sous atmosphère d'azote dans un creuset ouvert de 10 à 320°C (10°C.min<sup>-1</sup>), refroidi à 10°C (10°C.min<sup>-1</sup>) puis réchauffé à 320°C dans les mêmes conditions que la première étape. Les températures de transition vitreuse ont été prises au point médian (en anglais mid-point) du second chauffage. Les températures de fusion éventuelles sont déterminées sur le pic endothermique (début du pic (en anglais, onset)) au premier chauffage. De même la détermination de l'enthalpie de fusion (aire sous la courbe) est réalisée au premier chauffage.

Pour les exemples illustratifs présentés ci-dessous les réactifs suivants ont été utilisés :

1,4-Cyclohexane dimethanol (pureté 99%, mélange d'isomères cis et trans)

Isosorbide (pureté >99,5%) Polysorb® P de Roquette Frères

25 Acide téréphtalique (pureté 99+%) de Acros

Irganox® 1010 de BASF AG

Dibutylétain oxyde (pureté 98%) de Sigma Aldrich

## 30 Préparation et mise en forme d'un polyester thermoplastique amorphe

### A : Polymérisation

Deux polyesters thermoplastiques **P1** et **P2** ont été préparés selon le mode opératoire décrit ci-après avec les quantités de réactifs détaillées au tableau 1. **P1** est un polyester thermoplastique amorphe préparé pour une utilisation selon l'invention avec notamment un ratio molaire motifs 1,4 : 3,6-dianhydrohexitol (A) / somme des motifs 1,4 : 3,6-dianhydrohexitol (A) et des motifs diols alicycliques (B) autre que les motifs 1,4 : 3,6-

dianhydrohexitol (A) d'au moins 0,32 alors que **P2** est un polyester servant de comparatif avec un ratio molaire (A)/[(A)+(B)] de 0,1.

5 Dans un réacteur de 7,5L sont ajoutés 859 g (6 mol) de 1,4-cyclohexanedimethanol, 871 g (6 mol) d'isosorbide, 1800 g (10.8 mol) d'acide téréphtalique, 1,5 g d'Irganox 1010 (anti-oxydant) et 1,23 g de dibutylétainoxyde (catalyseur).

10 Pour extraire l'oxygène résiduel des cristaux d'isosorbide, 4 cycles vide-azote sont effectués une fois la température du milieu réactionnel comprise entre 60 et 80°C. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à 275°C (4°C/min) sous 6,6 bars de pression et sous agitation constante (150 tr/min). Le taux d'estérification est estimé à partir de la quantité de distillat collectée. Puis, la pression est réduite à 0,7 mbar en 90 minutes selon une rampe logarithmique et la température amenée à 285°C. Ces conditions de vide et de température ont été maintenues jusqu'à obtenir une augmentation de couple de 10Nm par rapport au couple initial.

15 Enfin, un jonc de polymère est coulé par la vanne de fond du réacteur, refroidi dans un bac d'eau thermo-régulé à 15°C et découpé sous forme de granulés d'environ 15 mg.

|                 |                                   | POLYESTERS        |                   |
|-----------------|-----------------------------------|-------------------|-------------------|
|                 |                                   | P1                | P2                |
| <b>COMPOSES</b> | 1,4-cyclohexanedimethanol         | 859 g (6 mol)     | 1680 g (11.6 mol) |
|                 | Isosorbide                        | 871 g (6 mol)     | 233 g (1,6 mol)   |
|                 | Acide téréphtalique               | 1800 g (10,8 mol) | 2000 g (12 mol)   |
|                 | Irganox (anti-oxydant)            | 1,5 g             | 1.66 g            |
|                 | Dibutylétainoxyde<br>(catalyseur) | 1,23 g            | 1.39 g            |

**TABLEAU 1**

Les propriétés des résines obtenues pour les polyesters **P1** et **P2** sont résumées dans le tableau 2 ci-dessous :

|            |   | POLYESTERS |           |
|------------|---|------------|-----------|
|            |   | P1         | P2        |
| PROPRIETES | Viscosité réduite en solution           | 54,9 mL/g  | 69.9 mL/g |
|            | Mol% d'isosorbide par rapport aux diols | 44         | 6,4       |
|            | Température de transition vitreuse      | 125 °C     | 91 °C     |

**TABLEAU 2**

5

En ce qui concerne les propriétés thermiques, les relevés ont été effectués au second chauffage.

#### B : Injection

10

Les granulés des polyesters **P1** et **P2** sont séchés sous vide à 110 °C afin d'atteindre des taux d'humidité résiduelle inférieurs à 300 ppm et notamment dans cet exemple, la teneur en eau des granulés est de 230 ppm.

L'injection s'effectue sur une presse Engel VICTORY 80®.

15

Les granulés, maintenus en atmosphère sèche, sont introduits dans la trémie de la presse à injecter. Les granulés sont injectés sous forme de plaque de 2 mm d'épaisseur et les paramètres d'injection sont résumés dans le tableau 3 ci-dessous :

| Dénomination  | Unités | P1              | P2              |
|---|--------|-----------------|-----------------|
| Température du plastique à l'état fondu (buse/fourreau) | °C     | 270/265/265/260 | 290/285/280/275 |
| Température du moule                                    | °C     | 50              | 50              |
| Vitesse d'injection                                     | mm/s   | 80              | 80              |
| Pression de maintien                                    | bar    | 23              | 24              |
| Durée du maintien                                       | s      | 15              | 20              |
| Temps de refroidissement                                | s      | 15              | 20              |

**TABLEAU 3**



Les plaques obtenues avec ces paramètres présentent des propriétés bien différentes comme le montrent les Figures 1A et 1B qui représentent les photos des deux plaques obtenues avec les polyesters thermoplastiques **P1** et **P2** respectivement.

- 5 Le polyester thermoplastique amorphe **P1** permet d'obtenir des plaques présentant des propriétés optiques intéressantes et notamment une faible biréfringence. Au contraire, le polyester P2, ne contenant pas un ratio molaire  $(A)/[(A)+(B)]$  d'au moins 0,32, présente une biréfringence trop importante incompatible avec une utilisation pour la fabrication d'articles optiques.

## REVENDEICATIONS

1. Utilisation d'un polyester thermoplastique amorphe pour la fabrication d'articles optiques, ledit polyester thermoplastique amorphe comprenant :
  - 5       • au moins un motif 1,4 : 3,6-dianhydrohexitol (A) ;
  - au moins un motif diol alicyclique (B) autre que les motifs 1,4 : 3,6-dianhydrohexitol (A) ;
  - au moins un motif acide téréphtalique (C) ;le ratio molaire  $(A)/[(A)+(B)]$  étant d'au moins 0,32 et d'au plus 0,90 ;  
10       ledit polyester étant exempt de motifs diol aliphatique non cyclique ou comprenant une quantité molaire de motifs diol aliphatique non cyclique, par rapport à la totalité des motifs monomériques du polyester, inférieure à 5%, et dont la viscosité réduite en solution (25°C ; phénol (50%*m*) : ortho-dichlorobenzène (50%*m*) ; 5 g/L de polyester) est supérieure à 50 mL/g.
- 15       2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le diol alicyclique (B) est un diol choisi parmi le 1,4-cyclohexanediméthanol, le 1,2-cyclohexanediméthanol, le 1,3-cyclohexanediméthanol ou un mélange de ces diols, très préférentiellement le 1,4-cyclohexanediméthanol.
- 20       3. Utilisation selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que le 1,4 : 3,6-dianhydrohexitol (A) est l'isosorbide.
4. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le polyester est exempt de motif diol aliphatique non cyclique ou comprend une quantité molaire de motifs diol aliphatique non cyclique, par rapport à la totalité des motifs monomériques du polyester, inférieure à 1%, de préférence le polyester est exempt de motif diol aliphatique non cyclique.  
25
5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le ratio molaire (motif 3,6-dianhydrohexitol (A) + motif diol alicyclique (B) autre que les motifs 1,4 : 3,6-dianhydrohexitol (A))/( motif acide téréphtalique (C)) est de 1,05 à 1,5.  
30
6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que l'article optique comprend un ou plusieurs polymères additionnels et/ou un ou plusieurs additifs.  
35

5 7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que les articles optiques sont choisis dans le groupe comprenant les CD (acronyme de l'anglais *compact disc*), les DVD (acronyme de l'anglais *digital versatil disc*), les lentilles, les lentilles de Fresnel, les fenêtres de tableau de bord, les réflecteurs prismatiques, les feuilles ou les films transparents, les films pour écrans LCD, les composants de diodes électroluminescentes ou encore les fibres optiques.

10 8. Article optique comprenant un polyester thermoplastique amorphe comprenant :

- au moins un motif 1,4 : 3,6-dianhydrohexitol (A) ;
- au moins un motif diol alicyclique (B) autre que les motifs 1,4 : 3,6-dianhydrohexitol (A) ;
- au moins un motif acide téréphtalique (C) ;

le ratio molaire  $(A)/[(A)+(B)]$  étant d'au moins 0,32 et d'au plus 0,90 ;

15 ledit polyester étant exempt de motifs diol aliphatique non cyclique ou comprenant une quantité molaire de motifs diol aliphatique non cyclique, par rapport à la totalité des motifs monomériques du polyester, inférieure à 5%, et dont la viscosité réduite en solution (25°C ; phénol (50%*m*) : ortho-dichlorobenzène (50%*m*) ; 5 g/L de polyester) est supérieure à 50 mL/g.

20 9. Article optique selon la revendication 8, caractérisé en ce que le diol alicyclique (B) est un diol choisi parmi le 1,4-cyclohexanediméthanol, le 1,2-cyclohexanediméthanol, le 1,3-cyclohexanediméthanol ou un mélange de ces diols, très préférentiellement le 1,4-cyclohexanediméthanol.

25 10. Article optique selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisé en ce que le 1,4 : 3,6-dianhydrohexitol (A) est l'isosorbide.

30 11. Article optique selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que le polyester est exempt de motif diol aliphatique non cyclique ou comprend une quantité molaire de motifs diol aliphatique non cyclique, par rapport à la totalité des motifs monomériques du polyester, inférieure à 1%, de préférence le polyester est exempt de motif diol aliphatique non cyclique.

12. Article optique selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisé en ce que le ratio molaire (motif 3,6-dianhydrohexitol (A) + motif diol alicyclique (B) autre que les motifs 1,4 : 3,6-dianhydrohexitol (A))/( motif acide téréphtalique (C)) est de 1,05 à 1,5.

5 13. Article optique selon l'une des revendications 8 à 12, caractérisé en ce que l'article optique comprend un ou plusieurs polymères additionnels et/ou un ou plusieurs additifs.

10 14. Article optique selon l'une des revendication 8 à 13, caractérisé en ce que les articles optiques sont choisis dans le groupe comprenant les CD (acronyme de l'anglais *compact disc*), les DVD (acronyme de l'anglais *digital versatil disc*), les lentilles, les lentilles de Fresnel, les fenêtres de tableau de bord, les réflecteurs prismatiques, les feuilles ou les films transparents, les films pour écrans LCD, les composants de diodes électroluminescentes ou encore les fibres optiques.

15

15. Procédé de fabrication d'un article optique comprenant les étapes suivantes de :

20 - Fourniture d'un polyester thermoplastique amorphe comprenant au moins un motif 1,4 : 3,6-dianhydrohexitol (A), au moins un motif diol alicyclique (B) autre que les motifs 1,4 : 3,6-dianhydrohexitol (A), au moins un motif acide téréphtalique (C), dans lequel le ratio molaire  $(A)/[(A)+(B)]$  étant d'au moins 0,32 et d'au plus 0,90, ledit polyester étant exempt de motifs diol aliphatique non cyclique ou comprenant une quantité molaire de motifs diol aliphatique non cyclique, par rapport à la totalité des motifs monomériques du polyester, inférieure à 5%, et dont la viscosité réduite en solution (25°C ; phénol (50%*m*) : ortho-dichlorobenzène (50%*m*) ; 5 g/L de polyester) est supérieure à 50 mL/g.

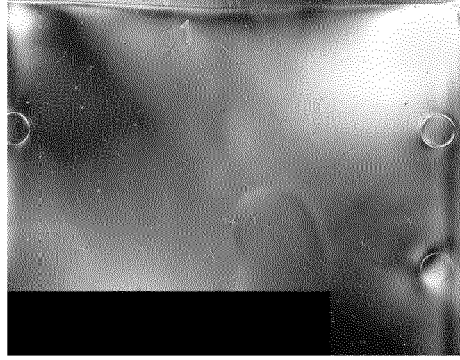
25

- Préparation dudit article optique à partir du polyester thermoplastique amorphe obtenu à l'étape précédente.

30 16. Procédé de fabrication selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'étape de préparation est réalisée par injection.

35 17. Procédé selon l'une des revendications 15 ou 16, caractérisé en ce que le diol alicyclique (B) est un diol choisi parmi le 1,4-cyclohexanedimethanol, le 1,2-cyclohexanedimethanol, le 1,3-cyclohexanedimethanol ou un mélange de ces diols, très préférentiellement le 1,4-cyclohexanedimethanol.

18. Procédé selon l'une des revendications 15 à 17, caractérisé en ce que le 1,4 : 3,6-dianhydrohexitol (A) est l'isosorbide.
- 5 19. Procédé de fabrication selon l'une des revendications 15 à 18, caractérisé en ce que le polyester est exempt de motif diol aliphatique non cyclique ou comprend une quantité molaire de motifs diol aliphatique non cyclique, par rapport à la totalité des motifs monomériques du polyester, inférieure à 1%, de préférence le polyester est exempt de motif diol aliphatique non cyclique.
- 10 20. Procédé selon l'une des revendications 15 à 19 caractérisé en ce que le ratio molaire (motif 3,6-dianhydrohexitol (A) + motif diol alicyclique (B) autre que les motifs 1,4 : 3,6-dianhydrohexitol (A))/( motif acide téréphtalique (C)) est de 1,05 à 1,5.
- 15 21. Procédé selon l'une des revendications 15 à 20, caractérisé en ce que l'article optique comprend un ou plusieurs polymères additionnels et/ou un ou plusieurs additifs.
- 20 22. Procédé selon l'une des revendication 15 à 21, caractérisé en ce que les articles optiques sont choisis dans le groupe comprenant les CD (acronyme de l'anglais *compact disc*), les DVD (acronyme de l'anglais *digital versatil disc*), les lentilles, les lentilles de Fresnel, les fenêtres de tableau de bord, les réflecteurs prismatiques, les feuilles ou les films transparents, les films pour écrans LCD, les composants de diodes électroluminescentes ou encore les fibres optiques.



**FIGURE 1A**



**FIGURE 1B**

# RAPPORT DE RECHERCHE

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

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

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

## CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

US 2012/177854 A1 (LEE ROY [KR] ET AL) 12 juillet 2012 (2012-07-12)

J. M. KOO ET AL: "Structural and thermal properties of poly(1,4-cyclohexane dimethylene terephthalate) containing isosorbide", POLYMER CHEMISTRY, vol. 6, no. 39, 1 janvier 2015 (2015-01-01), pages 6973-6986, XP055344990, GB ISSN: 1759-9954, DOI: 10.1039/C5PY01152C

EP 1 560 869 A1 (EASTMAN CHEM CO [US]) 10 août 2005 (2005-08-10)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT