

(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
21 octobre 2010 (21.10.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/118955 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 51/09 (2006.01) *C08F 8/12* (2006.01)
C07C 59/08 (2006.01) *C08F 6/28* (2006.01)
C08F 8/50 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2010/054280

(22) Date de dépôt international :
31 mars 2010 (31.03.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
2009/0231 14 avril 2009 (14.04.2009) BE

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
GALACTIC S.A. [BE/BE]; Place d'Escanaffles, 23,
B-7760 Escanaffles (BE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
COSZACH, Philippe [BE/BE]; c/o Galactic S.A., Place
d'Escanaffles, 23, B-7760 Escanaffles (BE). **BOGAERT,**
Jean-Christophe [BE/BE]; c/o Galactic S.A., Place
d'Escanaffles, 23, B-7760 Escanaffles (BE). **WILLOCQ,**
Jonathan [BE/BE]; c/o Galactic S.A., Place
d'Escanaffles, 23, B-7760 Escanaffles (BE).

(74) Mandataires : **VANDEBERG, Marie-Paule** et al.;
Avenue Wolfers, 32, B-1310 La Hulpe (BE).

(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 (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).

Publiée :

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

(54) Title : CHEMICAL RECYCLING OF PLA BY ALCOHOLYSIS

(54) Titre : RECYCLAGE CHIMIQUE DU PLA PAR ALCOOLYSE

(57) Abstract : Process for the recycling of a polymer blend necessarily containing PLA, comprising the following steps:
grinding; compaction; dissolving in a solvent for PLA; removal of undissolved contaminating polymers; depolymerisation
reaction by alcoholysis; and purification.

(57) Abrégé : Procédé de recyclage d'un mélange de polymères contenant nécessairement du PLA, comprenant les étapes de
broyage, compaction, mise en solution dans un solvant du PLA, élimination des polymères contaminants non dissous, réaction
dépolymérisation par alcoololyse et purification.



WO 2010/118955 A1

Recyclage chimique du PLA par alcoololyse

Domaine de l'invention

La présente invention se rapporte à un procédé de recyclage chimique ou encore
5 dénommé dépolymérisation du polylactide (PLA) , contenu ou non dans un mélange
d'autres polymères, pour en reformer son monomère ou un dérivé de celui-ci.

A l'heure actuelle, afin de promouvoir l'essor des biopolymères, dont l'utilisation
s'inscrit dans une perspective de respect de l'environnement, il est essentiel de
10 pouvoir démontrer la viabilité de la gestion de la fin de vie de ces produits. L'objectif
de la présente invention est de répondre à cette problématique pour le cas du
polylactide (PLA) en proposant une solution originale se démarquant de celles déjà
existantes.

Etat de l'art

La gestion de la fin de vie des matières plastiques est un élément très important dans
la viabilité d'un plastique sur le marché (par exemple, le PVC a été retiré du marché
des bouteilles en plastique faute d'un système de recyclage efficace). Tout comme les
20 plastiques d'origine non renouvelable (issus de la pétrochimie) et bien que leurs
filières de fin de vie soient plus nombreuses, les biopolymères sont confrontés à des
défis techniques lorsqu'il s'agit de cette gestion de fin de vie. Notamment lorsque l'on
parle de volumes très importants, générés dans les marchés de commodité. C'est
pourquoi, il est important de traiter ce problème.

25

A l'heure actuelle, différentes voies permettant de gérer la fin de vie des déchets sont
déjà connues tels que la mise en décharge, l'incinération, le compostage, le recyclage
mécanique ou encore le recyclage chimique.

Au niveau de la mise en décharge, il a été constaté que des polluants, principalement le méthane et le dioxyde de carbone, mais aussi des pesticides, des métaux lourds et des adjuvants, sont émis lors de la dégradation en décharge. Si mettre les déchets en décharge a longtemps été une solution pratique et peu coûteuse, il a été observé, outre
5 les émissions de polluants précitées, que les déchets continuent de se dégrader produisant des lixiviats et des gaz qui doivent continuer à être évacués et traités pendant des périodes s'étendant jusqu'à plusieurs dizaines d'années. Dans le cas des biopolymères, toutefois, la pollution est moins importante étant donné que les produits de dégradation sont moins toxiques. Il faut malgré tout prendre en considération la
10 durée de dégradation parfois assez longue, ce qui peut être problématique lorsque les volumes à traiter sont importants.

L'objectif de l'incinération est de réduire le volume de déchets en le convertissant en gaz (CO_2 , H_2O , SO_x , HCl , NO_x , ...), il est donc inévitable que la composition de l'air
15 au voisinage des incinérateurs soit altérée et contienne des niveaux de substances toxiques plus élevés. Dans le cas des bioplastiques, les rejets de CO_2 sont moins problématiques car le carbone n'est pas d'origine fossile, le bilan global reste donc neutre, voire légèrement positif en tenant compte des émissions dues au procédé (biomasse vers bioplastique). Par contre les autres rejets sont plus problématiques et
20 entraînent donc inévitablement l'altération de la composition de l'air. Bien conçus et bien exploités, les incinérateurs pourraient réduire leurs émissions mais il s'agit d'une technologie extrêmement coûteuse tant en termes d'investissements que de dépenses. L'incinération offre cependant une alternative à la mise en décharge et permet une production d'énergie, en effet, une chaudière peut récupérer la chaleur et la valoriser,
25 éventuellement sous forme d'énergie électrique et thermique (cogénération). Les incinérateurs ayant dans le passé été sources de pollutions importantes, ils ont été nommés « centres de valorisation thermique » puis « usines de valorisation énergétique » au lieu « d'usines d'incinération ». Cependant, les dossiers d'implantation de nouvelles unités sont de plus en plus complexes à gérer car les
30 riverains n'acceptent plus d'avoir un incinérateur à proximité de leur domicile.

La biodégradabilité, propriété importante des biopolymères, peut être valorisée avantageusement par le compostage qui ne porte pas atteinte à l'environnement lorsque les précautions nécessaires sont prises, néanmoins, la progression du matériel de départ vers le stade final dépend d'un grand nombre de facteurs externes
5 (dimensions des matériaux, taux d'humidité, aération, pH, flore bactérienne, ratio carbone-azote, ...) limitant parfois son utilisation. De plus, la difficulté à identifier et trier les produits contenant des polymères biodégradables (emballages alimentaires, sacs,...) peut détériorer la qualité du compost dans le cas où une erreur lors du tri serait effectuée. Par ailleurs, l'amélioration de la qualité du PLA (meilleure résistance
10 thermique, meilleures propriétés mécaniques, ...) entraîne une dégradation plus lente.

Le recyclage mécanique est également connu et utilisé, dans le cas du polyéthylène téréphtalate (PET) par exemple. Il consiste à refondre la matière, seule ou en mélange avec de la matière vierge, pour fabriquer des produits commercialisables. Les déchets
15 sont lavés, séchés, cristallisés et broyés puis directement transformés en produits finis ou bien en granulés qui peuvent alors être commercialisés. Cette voie est également applicable au PLA. Cependant les températures utilisées étant élevées, une dégradation du polymère est souvent observée, impliquant une perte de ses propriétés mécaniques et ce, pour le PLA comme pour tout autre polymère. Le produit peut dès
20 lors être dirigé vers des applications moins nobles ou être mélangé à de la matière vierge. Ce type de recyclage n'est donc pas infini. De plus, le recyclage pose des problèmes lorsque les plastiques sont de compositions différentes puisqu'ils ne sont généralement pas compatibles entre eux. Les températures de transformation sont en effet différentes et le mélange de plusieurs plastiques entraîne une diminution de la
25 qualité des caractéristiques mécaniques du produit final.

Ces différentes techniques de fin de vie ne sont pas idéales car les matières plastiques ne sont pas recyclées en éléments de base (monomères) et donc directement et perpétuellement utilisables. Malgré tout, ces procédés sont viables pour le PLA mais
30 cela uniquement si le flux de matière est composé exclusivement de PLA. En effet, si d'autres polymères contaminent le PLA, les différentes techniques précitées sont

rendues difficiles. Par exemple dans le cas d'une contamination au PET, ce dernier n'est pas dégradé dans un composte. Dans le cas d'une contamination au PVC, une incinération est possible mais implique l'utilisation de filtres coûteux en raison des dégagements nocifs. Quant au recyclage mécanique, le produit obtenu est
5 complètement dénaturé s'il est composé d'un mélange de polymères.

Une autre voie de recyclage est également connue, le recyclage chimique. Souvent citée comme la voie idéale de recyclage, il consiste à transformer le polymère par un processus chimique tel que par exemple : le craquage thermique ou catalytique en
10 hydrocarbure, la pyrolyse qui redonne les monomères, ... Un système de recyclage chimique pour le PET est connu, il s'agit de sa dépolymérisation par un diol, appelé aussi glycolyse. La chaîne moléculaire est rompue et les produits obtenus sont de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol. Néanmoins, certains mécanismes de dégradation lors de cette dépolymérisation, engendrent des modifications structurales
15 irréversibles de la matière, modifications qui peuvent être responsables de difficultés lors de transformations successives. Un système de recyclage chimique du PLA peut également être envisagé afin de récupérer le monomère, l'acide lactique ou l'un de ses dérivés. Certains brevets revendiquent par exemple, une hydrolyse rapide (Brake, L.D. ; Subramanian, N.S. U.S. Patent 5,229,528, 1993) ou une solvolysse (Brake, L.D.
20 U.S. Patent 5,264,614, 1993 ; Brake, L.D. U.S. Patent 5,264,617, 1993) de poly(hydroxy-acide) incluant le PLA avec production d'hydroxy-acides ou de leurs esters. Ces procédés connus permettent même d'arriver à un rendement proche de 95% mais ceci implique de passer par de nombreuses étapes (une estérification suivie d'une distillation, ces étapes étant répétées à trois reprises). Il s'avère cependant qu'une telle
25 manipulation présente un risque sérieux d'une prise en masse notamment lors des étapes de distillation, ce qui rend aléatoire une transposition du procédé à l'échelle industrielle. Il s'avère également que la mise en solution dans l'alcool n'est pas des plus faciles. En effet dans le cas de l'éthanol par exemple, il n'est pas possible d'ajouter de manière continue (et donc à pression atmosphérique) le PLA à une
30 température supérieure à 78°C (point d'ébullition de l'éthanol). De par la faible densité de certains broyats non densifiés, cela a pour conséquence une concentration limitée en PLA. Par ailleurs, le PLA alimentant le flux du recyclage chimique contient

généralement de l'eau en faible quantité. Cette eau pouvant provoquer une hydrolyse de l'ester formé, libérant de cette façon de l'acide lactique. Cette production d'acide lactique est très gênante dans le cas où la qualité recherchée implique une purification par distillation avec rectification à la suite de la solvolysé. En effet, la distillation ne
5 pourra être menée de façon optimale, la présence de l'acide lactique favorisant une oligomérisation du milieu (BE Patent BE 20080424 « Procédé continu d'obtention d'un ester lactique »). Des dégradations thermiques (pyrolyse par exemple) du PLA sont également connues menant à la formation de lactide (F.D. Kopinke, M. Remmler, K. Mackenzie, M. Möder, O. Wachsen, Polymer Degradation and stability, 53, 329-
10 342, 1996) par un mécanisme de cyclisation par addition-élimination. Mais ces méthodes présentent un faible rendement en monomères. De plus, ces différentes techniques sont souvent réalisées à haute température et/ou haute pression ce qui provoque une dégradation chimique et optique de l'acide lactique obtenu.

Il existe donc un besoin pour un procédé simple, efficace et non-dénaturant de
15 dépolymérisation du PLA afin de pouvoir le recycler sous la forme de son monomère de base ou l'un de ses dérivés.

Brève description de l'invention :

20 La présente invention a pour objet un procédé de recyclage chimique ou de dépolymérisation du PLA, contenu ou non dans un mélange d'autres polymères, en acide lactique ou un de ses dérivés, comme un ester d'acide lactique, par alcoolysé, en conditions douces, en produisant des monomères de haute qualité et à haut rendement, en augmentant la productivité, en diminuant les émissions de CO₂ et en réduisant le
25 coût énergétique.

Un autre objet de l'invention est de dissoudre le PLA dans un solvant du PLA qui ne bloque pas sa dépolymérisation et qui n'impose pas d'étapes supplémentaires de purification.

La présente invention a également pour objet un procédé de recyclage chimique d'un
30 mélange de polymères contenant nécessairement du PLA, selon lequel on met le mélange en solution dans un solvant du PLA pour séparer d'abord les impuretés solides telles que les autres polymères que le PLA qui ne se sont pas dissous, et

ensuite la solution de PLA est soumise à une alcoolyse afin de transformer le PLA en son monomère ou un dérivé de celui-ci.

Le procédé de la présente invention a aussi pour objet d'utiliser comme solvant pour la mise en solution du PLA, un ester lactique de manière à simplifier fortement le procédé, tout en ayant un impact positif sur toutes les étapes du procédé de recyclage chimique de l'acide polylactique.

Description détaillée de l'invention :

La demanderesse a trouvé que la conduite d'un tel procédé de dépolymérisation pouvait être nettement améliorée si l'on effectuait au préalable une mise en solution du PLA ou du mélange de polymères contenant du PLA dans un ester lactique.

Le procédé de l'invention comprend successivement les étapes suivantes ; on effectue tout d'abord un broyage du PLA ou du mélange de polymères contenant du PLA, on utilise un ester lactique pour mettre le PLA en solution et simultanément séparer les impuretés solides telles que les autres polymères que le PLA qui ne sont pas dissous, ensuite on soumet la solution ainsi obtenue à une dépolymérisation par alcoolyse et finalement on purifie l'acide lactique ou l'un de ses dérivés obtenu de sorte à obtenir des produits répondant aux demandes spécifiques du marché traditionnel tel que les applications industrielles voir même la polymérisation du PLA.

20

1. Le broyage des déchets de PLA

Dans le cadre de l'invention présentée, les matières premières utilisées lors de ce recyclage chimique peuvent provenir de produits hors spécification dans les unités de production, de chutes de production dans les unités de transformation ainsi que de produits finis en fin de vie. On effectue d'abord le broyage du PLA ou du mélange de polymères contenant du PLA selon n'importe quelle technique connue de l'homme de l'art, comme par exemple le broyage par cisaillement, par impact, à sec ou sous eau. L'objectif de cette étape étant d'augmenter la surface spécifique des matériaux, de manière à obtenir un rapport poids/volume compris entre 0,05 et 1,4 t/m³, ce qui permet de faciliter les étapes de manutention et d'accélérer l'étape suivante de dissolution, rendant le procédé plus facilement industrialisable. Dans le cadre de

l'invention, une ou plusieurs étapes de broyage peuvent être envisagées, leur nombre étant fonction du produit de départ mais également du coût de ces opérations et de la granulation finale visée. Il est également possible de pré ou post traiter ces flux de PLA ou de mélange de polymères contenant du PLA notamment en procédant à un lavage à l'eau ou autres solutions tels que par exemple solution de soude, potasse, détergente, ... D'autres traitements, comme un tri manuel ou encore une séparation automatique (magnétique par exemple) peuvent être envisagés, tout cela dans le but d'éliminer d'éventuels déchets qui pourraient altérer la qualité du produit final ou en compliquer la purification. Il est également évident que si les déchets de PLA ou de mélange de polymères contenant du PLA, à traiter ont une surface spécifique adéquate pour démarrer la mise en solution, on peut supprimer cette étape de broyage sans se départir du procédé de la présente invention.

Suite à cette étape de broyage, lorsqu'elle est réalisée, une étape de densification peut être envisagée afin de compacter la matière, ce qui améliorerait les étapes de manutention et de logistique.

2. La mise en solution du PLA ou du mélange de polymères contenant du PLA broyé

On met ensuite le mélange de polymères contenant du PLA, broyé ou non et compacté ou non, en solution avant l'étape de dépolymérisation. La mise en solution peut également être réalisée sans un broyage préalable si la forme du PLA ou du mélange de polymères contenant du PLA (rapport poids/volume) le permet. En effet, l'une des problématiques du traitement de ce type de flux est la différence de masse spécifique des différents matériaux retraités et ce même après l'étape de broyage. Bien que l'on sache qu'un avantage majeur de cette mise en solution est d'éliminer la problématique de la faible densité de matière à traiter (même lorsqu'une étape de densification est réalisée), conduisant donc à l'amélioration de la productivité par unité de volume. Il faut encore que le solvant utilisé ne soit pas gênant pour les étapes ultérieures.

Tout d'abord, ceci permet de séparer facilement les autres polymères que le PLA et de les récupérer pour un traitement spécifique, séparé et ultérieur.

De manière surprenante, on a maintenant trouvé qu'en réalisant cette mise en solution du PLA dans un ester d'acide lactique, on pouvait éviter l'étape supplémentaire ultérieure de séparation sans diminuer le rendement en matière recyclée ou

dépolymérisée. Il s'agit d'esters tels que du lactate de méthyle, du lactate d'éthyle, du lactate d'isopropyle, du lactate de butyle, du lactate d'hexyle, ... et plus généralement d'un alkyle ester d'acide lactique dont le radical alkyle a de 1 à 12 atomes de carbones. On a également trouvé que la mise en solution dans l'ester lactique avait
5 l'avantage de pouvoir être réalisée à des températures plus importantes que celles atteintes lors de la solubilisation dans l'alcool dont cet ester est dérivé. En effet la température d'ébullition de l'ester est généralement plus haute que celle de l'alcool, ce qui permet de mettre plus de PLA en solution. De plus, cette mise en solution est assez rapide et peut-être effectuée en quelques minutes.

- 10 La Demanderesse a maintenant trouvé qu'il était possible par cette manipulation de doubler la capacité volumique en PLA et donc la quantité de matière traitée. Cette dissolution peut être préalable ou simultanée à l'étape suivante et réalisée à différentes températures allant jusqu'à la température de fusion du PLA. La société demanderesse a également mis en évidence qu'il était possible d'éliminer l'eau présente dans le PLA
15 durant cette étape de mise en solution. En effet, compte tenu de la température d'ébullition des esters d'acide lactique préconisés dans le procédé de la présente invention la mise en solution peut être effectuée à une température de plus de 100°C et à pression atmosphérique, l'eau peut être facilement éliminée par condensation. Dans le cas d'une contamination du flux de PLA par un autre polymère (PET, PE, PVC, PP ou tout autre polymère courant), il est possible d'éliminer ce dernier par
20 filtration si nécessaire à chaud ou tout autre moyen connu de l'homme de l'art.
- En effet, les esters lactiques ne permettent pas la mise en solution des polymères précités pour les temps de traitement requis.

25

3. Le recyclage chimique du PLA

- Après cette mise en solution, l'étape suivante consiste en la dépolymérisation du PLA afin de le ramener à son monomère de base (acide lactique) ou l'un de ses dérivés. Il
30 est préférable de réaliser cette opération dans des conditions suffisamment douces afin d'éviter une dégradation de l'acide lactique ou de l'un de ses dérivés. Le fait de disposer du PLA mis en solution permet d'éviter de devoir impérativement dépasser sa température de fusion et donc de par les conditions plus douces, d'éviter ou de

réduire les réactions de dégradation et de permettre ainsi d'obtenir un rendement proche de 100%.

La société demanderesse a également montré que la dépolymérisation du PLA pouvait se faire par alcoolyse à une température comprise entre 80 et 180°C, 5
préférentiellement entre 110 et 160°C et plus préférentiellement entre 120 et 140°C, sous dépression ou une pression comprise entre la pression atmosphérique et 10 bars voire plus. Cette étape d'alcoolyse du PLA permet la production d'un ester d'acide lactique par rupture d'un lien ester du polylactide suivie de la protonation du groupe 10
carbonyle et d'une attaque nucléophile. La protonation du groupe carbonyle est réalisée grâce à l'utilisation d'un catalyseur de transestérification, qui peut être solide ou liquide et de type acide de Lewis comme par exemple l'octoate d'étain, le lactate d'étain, l'octoate d'antimoine, l'octoate de zinc, l'APTS (acide para-toluène sulfonique), etc. ou préférentiellement basique, de la famille des Guanidines, comme 15
par exemple le TBD (triazabicyclodécène) et ses dérivés. L'attaque nucléophile, quant à elle, est effectuée à l'aide d'un alcool. La quantité d'alcool influençant la cinétique de réaction, il est néanmoins important de maintenir un compromis permettant d'éviter l'élimination d'une quantité trop importante d'alcool lors des étapes de purification ultérieures. Dans le cadre de cette invention, peuvent être utilisés les 20
alcools contenant 1 à 12 carbones, correspondant idéalement à l'ester utilisé pour la mise en solution, tels que le méthanol, l'éthanol, le n-butanol, l'isobutanol, le sec-butanol, le tert-butanol, le n-propanol, l'isopropanol, le 2-éthylhexanol, le 2-éthylbutanol, l'hexanol,... Il est également possible d'éliminer l'eau présente dans le PLA lors de cette étape d'alcoolyse, par traitement du reflux. L'utilisation d'un 25
système de type Dean-Stark peut même être préconisé pour une élimination par formation d'un azéotrope hétérogène entre l'eau et l'alcool. Il peut aussi être utile de renouveler l'alcool si l'eau est éliminée par formation d'un azéotrope homogène. L'alcool contaminé pouvant être traité par toutes techniques connues de l'homme de l'art, tel que par exemple, les tamis moléculaires, la pervaporation,...

30 L'un des modes particuliers de cette invention est la mise en solution dans l'ester lactique durant laquelle l'humidité potentiellement présente dans le PLA est éliminée par évaporation afin d'éviter l'hydrolyse des esters lactiques qui seront formés. La

libération d'acide lactique et l'oligomérisation catalysée par cette même molécule sont ainsi évitées.

Un mode préféré de cette invention est la mise en solution dans l'ester lactique durant laquelle l'humidité potentiellement présente dans le PLA est éliminée par évaporation.

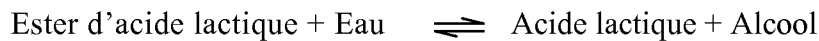
- 5 La réaction d'alcoolyse est ensuite réalisée sur la solution exempte d'eau en présence d'un catalyseur basique afin d'éliminer tout problème lié à l'acidité lors des étapes ultérieures du procédé.

10 4. La purification de l'ester d'acide lactique formé par alcoolyse

Cette partie de l'invention consiste à la purification de l'ester d'acide lactique obtenu lors de l'alcoolyse du PLA, la pureté du produit pouvant être variable en fonction de l'utilisation visée. Il est possible d'atteindre des grades de haute qualité répondant aux
15 critères du marché. Toute technique de purification peut être envisagée comme par exemple, les séparations solide/liquide, la distillation (rectification, ...), la cristallisation, l'extraction, le passage sur résines ou toutes autres méthodes connues de l'homme de l'art permettant le traitement de molécules thermosensibles.

20 5. L'hydrolyse de l'ester d'acide lactique

- Dans cette invention, il peut également être envisagé d'hydrolyser l'ester d'acide lactique, obtenu lors de l'alcoolyse, en acide lactique. Après l'étape de purification, l'ester d'acide lactique est récupéré afin d'être hydrolysé. Il est alors mélangé avec de
25 l'eau en présence ou non d'un catalyseur, fixé ou non sur une résine. Préférentiellement, celui-ci sera fixé. La quantité d'eau préconisée sera minimale pour un rendement maximal, afin de diminuer la dépense énergétique lors de la concentration de l'acide lactique obtenu. Cette hydrolyse peut être réalisée à pression atmosphérique ou sous dépression, elle peut également être menée en batch ou en
30 continu par toutes méthodes connues de l'homme de l'art telle que la distillation réactive, l'utilisation d'un réacteur à écoulement piston, ... La réaction étant :



Il est nécessaire d'effectuer l'extraction de l'alcool afin de déplacer l'équilibre de la
5 réaction vers la formation de l'acide lactique.

L'acide lactique récupéré répond aux spécifications des applications industrielles ou
autres du marché. Il pourra, dans certains cas, être utilisé pour reformer du PLA.

10 D'autres détails et particularités de l'invention, donnés ci-après à titre d'exemples
non-limitatifs, ressortent de la description comme quelques formes possibles de sa
réalisation.

Exemple 1 : Recyclage de gobelets en PLA par mise en
15 **solution dans un ester lactique suivie d'une alcoololyse**

1,500 kg de gobelets usagés en PLA ont été broyés à l'aide d'un broyeur à couteaux.
Cette étape a permis d'augmenter la densité du volume à traiter, en effet cette dernière
est passée de 0,14 à 0,25 kg/l. Ce broyat est ensuite mis en solution dans 1,000 kg de
20 L'Et à une température de 130°C sous agitation. La fin de la mise en solution est
observée 5 minutes après le dernier ajout. Afin de d'éliminer l'eau potentiellement
présente dans le flux de PLA, l'agitation à 130°C et à pression atmosphérique a été
prolongée durant 30 minutes. Au total, c'est 11 ml d'eau qui ont été récupéré par
condensation.

25 La solution obtenue a ensuite été transférée dans un réacteur vitrifiée permettant le
travail sous pression. 1,917 kg d'éthanol sont ensuite ajoutés ainsi que 15 g de TBD.
La réaction de dépolymérisation a ensuite été menée entre 2,6 et 2,8 bars. La
température maximale obtenue étant de 138°C, cette température inférieure à la
température de fusion du PLA permet d'éviter une dégradation du produit. Une fois la
30 réaction terminée, le produit a été analysé. Les résultats sont repris dans le tableau 1.

Tableau 1: Caractéristiques de l'alcoolysat de PLA

H ₂ O ^(a) (%)	LEt ^(b) (%)	EtOH ^(b) (%)	Acide lactique ^(c) (%)
0,08	78,2	21,6	0,09

(a) : déterminé par mesure Karl Fischer

(b) : déterminé par GC lactate d'éthyle

(c) : déterminé par titrage

5

Le produit de réaction a ensuite été purifié par distillation batch. Lors de cette distillation, deux étapes ont été observées :

- phase 1 : récupération de l'éthanol en tête de colonne
- phase 2 : récupération du lactate d'éthyle (description de cette dernière dans le tableau 2)

10

La quasi-totalité de la solution a été distillée. Le résidu de distillation ne représente que 2% du poids total engagé et est principalement composé des résidus de peinture, souillures et autres impuretés.

15

Tableau 2: Caractéristiques de la phase lactate d'éthyle (phase 2)

H ₂ O ^(a) (%)	LEt ^(b) (%)	EtOH ^(b) (%)	Acide lactique (%)
0,11	99,8	N.D.	0,07

(a) : déterminé par mesure Karl Fischer

(b) : déterminé par GC lactate d'éthyle

(c) : déterminé par titrage

20

Cette manière de procédé, nous permet en une seule étape réactionnelle et une purification simple, de récupérer 98% du lactate d'éthyle attendu (solvant de mise en solution et produit de réaction), représentant un rendement de récupération du LEt provenant de la réaction de dépolymérisation d'environ 97%.

25

Exemple 2 : Mise en solution dans un ester lactique

Dans le cadre de cet exemple, du PLA broyé a été mis en solution dans différents esters d'acide lactique, le lactate de méthyle, le lactate d'éthyle et le lactate de n-

30

butyle, à l'étuve à 130°C, à pression atmosphérique et sans agitation. Les résultats de ces mises en solution sont repris dans le tableau 3.

Tableau 3 : Mise en solution de PLA dans différents esters d'acide lactique

test	Ester	Rapport massique PLA/ester	temps (h)	Mise en solution complète
1	L de méthyle	1	1.5	oui
2	L d'éthyle	1	2	oui
3	L de n-butyle	1	3	oui

5

La solubilisation à pression atmosphérique du PLA dans les esters lactiques ou leurs alcools respectifs ont été comparée dans l'exemple suivant.

Tableau 4: comparaison des mises en solution du PLA dans des esters lactiques ou leurs alcools respectifs.

10

test	Solvant	Rapport massique PLA/ester	Temp. (°C)	temps (h)	Mise en solution complète
1	Ethanol	1	78°C	3	non
2	L d'éthyle	1	120°C	3	oui
3	n-butanol	1	120°C	3	non
4	L de n-butyle	1	120°C	3	oui

Dans le cas du lactate d'éthyle, différents rapports ester/PLA et différentes températures ont été étudiés et comparés après une durée de 4h sans agitation à pression atmosphérique. Les résultats sont repris dans le tableau 5.

15

Tableau 5: Mise en solution dans du lactate d'éthyle de PLA broyés dans différentes proportions

test	Rapport massique PLA/LEt	t (°C)	Mise en solution à
1	0,75	130	100%
2	1	130	100%
3	1,5	130	100%
4	2	130	100%
5	1	120	100%
6	1,25	120	100%
7	1,5	120	100%

8	1,75	120	~85%
9	2	120	~75%

Les tests 8 et 9 ont été prolongés de 2 heures. L'entièreté du PLA du test 8 est dissoute. Par contre, 10% du PLA du test 9 n'ont pas été dissous.

- 5 Une mise en solution de fibres broyées (densité = 0,22) a été réalisée dans des conditions se rapprochant des conditions industrielles (agitation, quantités de matière plus importantes, à pression atmosphérique, ...). 1,5 kg de PLA ont été mis en solution dans 1 kg de lactate d'éthyle à 130°C. La fin de la mise en solution est observée 5 minutes après le dernier ajout. La solution obtenue avait une densité
- 10 d'environ 1,25.

- Il a également été tenté de mettre en solution différents polymères susceptibles de pouvoir contaminer le flux de PLA, dans le lactate d'éthyle, à 130°C, à pression atmosphérique, pendant 4h et sans agitation. Les résultats sont repris dans le tableau
- 15 6.

Tableau 6 : Mise en solution dans du lactate d'éthyle de différents polymères broyés

Polymère	Rapport massique polymère/LEt	Mise en solution	Aspect du mélange
PEHD	1	non	suspension
PP	0,14	non	suspension
PET	0,37	non	suspension
PLA*	1	oui	solution

* donné à titre d'exemple comparatif

- Ce dernier exemple tend à prouver la possibilité de séparer les polymères contaminant le PLA par une mise en solution dans un ester d'acide lactique. Pour le confirmer, des mises en solution dans du lactate d'éthyle, de PLA contaminé par l'un de ces polymères (10%) ont été réalisées à 130°C, pendant 4h et sans agitation (rapport massique polymère/LEt = 0,5). Les insolubles sont ensuite récupérés par filtration, puis lavés abondamment à l'eau, séchés et pesés. Les résultats sont repris dans le
- 20
- 25 tableau 7. Les légères différences entre les masses avant et après tentative mise en solution sont dues à la précision de la méthode utilisée.

5 **Tableau 7: Mise en solution dans du lactate d'éthyle de PLA contaminé par un autre polymère**

Test	Polymère testé	Quantité de contaminant avant mise en solution	Quantité de contaminant récupéré
1	PEHD	2,03 g	2,04 g
2	PP	1,99 g	1,99 g
3	PET	2,04 g	2,03 g

10 **Exemple 3 : Mise en solution dans le lactate de n-butyle, suivie d'une réaction d'alcoolyse avec le n-butanol**

600 g de PLA broyé et sec ont été mis en solution dans 600 g de lactate de n-butyle. La mise en solution a été réalisée dans un ballon de 3 litres à pression ambiante et à 130°C. Afin de mimer un flux de PLA contenant un peu d'eau, 30 g d'eau ont été rajoutés. A la solution obtenue ont été ajoutés 1233 g de n-butanol et 6 g de TBD afin de réaliser la réaction d'alcoolyse (ratio molaire butanol/PLA : 2). La réaction a été menée durant 20h à pression ambiante et à 120°C (température suffisante pour solubiliser le PLA dans l'ester et douce ce qui permet d'éviter une dégradation du produit). Durant la réaction, l'eau est éliminée par condensation de l'azéotrope hétérogène formé par l'eau et le butanol. La phase butanol est réinjectée dans le ballon à l'aide d'un système de type Dean-Stark. Le résultat d'alcoolyse a ensuite été analysé et les résultats sont repris dans le tableau 8.

Tableau 8: Caractéristiques du produit de réaction

Eau ^(a) (%)	LBut ^(b) (%)	Butanol ^(b) (%)	Acide lactique ^(c) (%)
0,05	74,6	25,3	0,07

(a) : déterminé par mesure Karl Fischer

(b) : déterminés par GC lactate de butyle

(c) : déterminé par titrage

Le produit de réaction a ensuite été distillé afin de récupérer le lactate de butyle formé. La distillation s'est très bien déroulée du fait de la très faible concentration en eau et en acide dans le produit de réaction. La phase lactate d'éthyle a été analysée et les résultats sont décrits dans le tableau 9.

Tableau 9: Caractéristiques de la phase lactate de butyle

Eau ^(a) (%)	LBut ^(b) (%)	Butanol ^(b) (%)	Acide lactique ^(c) (%)
0,17	99,7	N.D.	0,09

(a) : déterminé par mesure Karl Fischer

(b) : déterminés par GC lactate de butyle

(c) : déterminé par titrage

Cette manière de procédé, nous permet en une seule étape réactionnelle et une purification simple, de récupérer plus de 97% du lactate de butyle (solvant de mise en solution et produit de réaction), représentant un rendement de récupération de l'ester lactique provenant de la réaction de dépolymérisation d'environ 96%.

Exemple 4 : Mise en solution de PLA broyé dans du lactate d'éthyle sans élimination d'eau suivie de la réaction d'alcoolyse en présence d'éthanol

Dans un réacteur vitrifié sont placés 1,204 kg de gobelets usagé en PLA broyés préalablement mis en solution sous reflux dans 1,4 kg de lactate d'éthyle. Ensuite, 1,538 kg d'éthanol ainsi que 12 g de TBD sont rajoutés au PLA mis en solution. Ce contenu est alors chauffé durant 24h, de manière à obtenir une pression comprise entre 2,6 et 2,8 bars. La température maximale obtenue étant de 138°C, cette température inférieure à la température de fusion du PLA permet d'éviter une dégradation du produit. Une fois la réaction terminée, le produit a été analysé. Les résultats sont repris dans le tableau 10. On voit clairement que les teneurs en eau et en acide lactique en résultat sont significativement supérieures à celles observées dans l'exemple 1.

Tableau 10 : Caractéristiques de l'alcoollysat de fibres de PLA

H ₂ O ^(a) (%)	LEt ^(b) (%)	EtOH ^(b) (%)	Acide lactique ^(c) (%)
0,62	80,7	17,7	0,96

(a) : déterminé par mesure Karl Fischer

(b) : déterminés par GC lactate d'éthyle

(c) : déterminé par titrage

5

Le produit de réaction a ensuite été distillé. Lors de cette distillation, trois phases ont été observées, la première étant la récupération de l'éthanol en tête de colonne. Ensuite, du lactate d'éthyle a été obtenu. Cette phase a, dans une troisième étape, été perturbée par une oligomérisation libérant des volatiles, empêchant ainsi de récupérer du lactate d'éthyle pur. La phase lactate d'éthyle a été analysée, les résultats sont repris dans le tableau 11.

10

Tableau 11: Caractéristiques de la phase lactate d'éthyle (phase 2)

H ₂ O ^(a) (%)	LEt ^(b) (%)	EtOH ^(b) (%)	Acide lactique (%)
0,10	99,8	N.D.	0,07

(a) : déterminé par mesure Karl Fischer

(b) : déterminé par GC lactate d'éthyle

(c) : déterminé par titrage

15

Cette manière de procédé, ne nous a permis de récupérer que 61% du lactate d'éthyle théoriquement envisagé. Cet exemple montre l'importance de maîtriser l'humidité susceptible d'être présente dans le PLA.

20

Exemple 5 : Hydrolyse de l'ester en acide lactique

25

Le lactate de butyle obtenu à l'exemple 4 a été hydrolysé afin d'en récupérer l'acide lactique. Pour ce faire, 500 g de la phase lactate de butyle obtenue ont été placés dans un ballon de 1 litre avec 123 g d'eau (ratio molaire eau/LBut : 2). La réaction a été menée à 105°C et à pression atmosphérique. Afin de pousser la réaction vers la libération de l'acide lactique, l'alcool libéré est éliminé par condensation de l'azéotrope hétérogène formé par l'eau et le butanol. L'eau est séparée du butanol à

30

l'aide d'un Dean-Stark et réinjectée dans le ballon de réaction. La presque totalité du lactate de butyle est hydrolysé après 20 heures. Le produit obtenu répond aux critères de qualité du marché. Les résultats sont repris dans le tableau 12.

5

Tableau 12: Caractéristiques de l'hydrolysate après filtration

H ₂ O ^(a) (%)	LBut ^(b) (%)	Butanol ^(b) (%)	Acide lactique ^(c) (%)
16,7	0,09	Not detected	83,2

10

(a) : déterminé par mesure Karl Fischer
 (b) : déterminé par GC lactate de butyle
 (c) : déterminé par titrage

15 ***Exemple 6 : Mise en solution de PLA broyé contaminé avec du polyéthylène téréphtalate (2%) dans du lactate d'éthyle suivi de la réaction d'alkoolyse en présence d'éthanol – Elimination du contaminant après la mise en solution***

20 1,204 kg de gobelet usagé en PLA broyés ont été contaminés par 2% de polyéthylène téréphtalate, soit 24 g. Le mélange a ensuite été mis en solution dans 1,4 kg de lactate d'éthyle à 130°C, à pression atmosphérique et sous agitation. La fin de la mise en solution a été observée 5 minutes après le dernier ajout. Afin de d'éliminer l'eau potentiellement présente dans le flux de PLA, l'agitation à 130°C et à pression

25 atmosphérique a été prolongée durant 30 minutes. Au total, c'est 9 ml d'eau qui ont été récupérés par condensation. La solution a ensuite été filtrée à chaud afin de récupérer le PET non-dissout. Cette opération nous a permis de récupérer l'intégralité du polymère contaminant (soit 24 g).

Le filtrat a été transféré dans un réacteur vitrifié permettant le travail sous pression.

30 1,538 kg d'éthanol sont ensuite ajoutés ainsi que 12 g de TBD.

La réaction de dépolymérisation a ensuite été menée entre 2,6 et 2,8 bars. La température maximale obtenue étant de 136°C, cette température inférieure aux températures de fusion du PLA permet d'éviter une dégradation du produit. Une fois la réaction terminée, le produit a été analysé. Les résultats sont repris dans le tableau

5 13.

10

Tableau 13: Caractéristiques du filtrat

H ₂ O ^(a) (%)	LEt ^(b) (%)	EtOH ^(b) (%)	Acide lactique ^(c) (%)
0,11	80,9	18,9	0,07

(a) : déterminé par mesure Karl Fischer

(b) : déterminé par GC lactate d'éthyle

(c) : déterminé par titrage

15

Exemple 7 : Mise en solution de PLA broyé contaminé avec du polypropylène (1%) dans du lactate d'éthyle suivi de la réaction d'alcoololyse en présence d'éthanol – Elimination du contaminant après réaction

20

1,204 kg de gobelet usagé en PLA broyés ont été contaminés par 1% de polypropylène, soit 12 g. Le mélange a ensuite été mis en solution dans 1,4 kg de lactate d'éthyle à 130°C, à pression atmosphérique et sous agitation. La fin de la mise en solution a été observée 5 minutes après le dernier ajout. Afin de d'éliminer l'eau potentiellement présente dans le flux de PLA, l'agitation à 130°C et à pression atmosphérique a été prolongée durant 30 minutes. Au total, c'est 10 ml d'eau qui ont été récupérés par condensation.

25

La solution obtenue a ensuite été transférée dans un réacteur vitrifiée permettant le travail sous pression. 1,538 kg d'éthanol sont ensuite ajoutés ainsi que 12 g de TBD.

La réaction de dépolymérisation a ensuite été menée entre 2,6 et 2,8 bars. La température maximale obtenue étant de 137°C, cette température inférieure aux températures de fusion du PLA et du PP permet d'éviter une dégradation du produit. Une fois la réaction terminée, le résultat de l'alcoololyse a été filtré afin de récupérer le polymère contaminant. Les 12 g de PP initialement introduit dans le réacteur ont été ainsi récupérés. Le filtrat a été analysé, les résultats sont repris dans le tableau 14.

Tableau 14: Caractéristiques du filtrat

H ₂ O ^(a) (%)	LEt ^(b) (%)	EtOH ^(b) (%)	Acide lactique ^(c) (%)
0,12	81,2	18,6	0,09

(a) : déterminé par mesure Karl Fischer

(b) : déterminé par GC lactate d'éthyle

(c) : déterminé par titrage

Revendications

- 5 1. Procédé de recyclage d'un mélange de polymères contenant nécessairement du PLA, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes qui consistent à :
- a) Broyer et/ou compacter le mélange de polymères jusqu'à obtenir un rapport poids/volume compris entre 0,05 et 1,4 t/m³
- 10 b) Mettre en solution le mélange de polymères broyés et/ou compactés dans un solvant du PLA afin de séparer le PLA des autres polymères
- c) Récupérer les polymères non dissous pour traitement séparé et ultérieur
- d) Récupérer la solution de PLA avec un rapport pondéral PLA/Solvant compris entre 0,5 et 3,0 et la soumettre à une réaction catalytique
- 15 d'alcoolyse, à une température comprise entre 80 et 180°C et à une pression comprise entre 0,05 et 10 bars, afin de transformer le PLA en ester lactique
- e) Purifier l'ester lactique ainsi récupéré.
- 20 2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'on effectue la mise en solution du mélange de polymères dans un ester lactique à une température comprise entre la température d'ébullition de l'eau et la température d'ébullition de l'ester à la pression de service, pendant une période de temps suffisante pour obtenir un rapport pondéral PLA/ester lactique compris entre 0,5 et 3,0 et de préférence compris entre 0,75 et 2,0.
- 25 3. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que la pression de service est comprise entre 0,05 et 10 bars
4. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que l'ester lactique est choisi parmi les lactates d'alkyle dont le radical alkyle contient de 1 à 12 atomes de carbone

5. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que le lactate d'alkyle est choisi parmi le lactate de méthyle, d'éthyle, d'isopropyle, de butyle ou d'hexyle.
6. Procédé selon les revendications 1 à 5 caractérisé en ce que l'on conduit la réaction d'alcoolyse catalytique en présence d'un catalyseur basique.
7. Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que le catalyseur basique est choisi parmi les guanidines comme le triazabicyclodécène
8. Procédé de recyclage du PLA par dépolymérisation de celui-ci en son monomère ou un de ses dérivés, comprenant le broyage et/ou le compactage du PLA, sa mise en solution dans un solvant, l'alcoolyse catalytique du PLA dissous en ester lactique, et la purification de l'ester lactique ainsi récupéré, caractérisé en ce que l'on effectue la mise en solution du PLA dans un ester lactique à une température comprise entre la température d'ébullition de l'eau et la température d'ébullition de l'ester lactique à la pression de service et ce pendant une période de temps suffisante pour obtenir un rapport pondéral PLA/ester lactique compris entre 0,5 et 3,0 et de préférence compris entre 0,75 et 2,0.
9. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que la pression de service est comprise entre 0,05 et 10 bars
10. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que l'ester lactique est choisi parmi les lactates d'alkyle dont le radical alkyle contient de 1 à 12 atomes de carbone
11. Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que le lactate d'alkyle est choisi parmi le lactate de méthyle, d'éthyle d'isopropyle, de butyle ou d'hexyle.
12. Procédé selon les revendications 8 à 11 caractérisé en ce que l'on conduit la réaction d'alcoolyse catalytique en présence d'un catalyseur basique.
13. Procédé selon la revendication 12 caractérisé en ce que le catalyseur basique est choisi parmi les guanidines comme le triazabicyclodécène

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/054280

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C51/09 C07C59/08 C08F8/50 C08F8/12 C08F6/28
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)
C07C C08F

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)

EP0-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	EP 0 628 533 A1 (DU PONT [US]) 14 December 1994 (1994-12-14) page 2, lines 3-6 page 2, lines 26-46 page 2, line 53 page 3, line 18 page 3, line 31 page 3, lines 51-52 page 4, lines 3-5 page 4, lines 48-50 page 4, lines 55-57 page 5, lines 13-16 -----	1,6,7 2-5,8-13

☐ 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

21 May 2010

Date of mailing of the international search report

31/05/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Queste, Sébastien

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/054280

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0628533	A1	14-12-1994	CA
		JP	2098220 A1
			7011044 A
			11-12-1994
			13-01-1995

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2010/054280

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C07C51/09 C07C59/08 C08F8/50 C08F8/12 C08F6/28
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)

C07C C08F

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X A	EP 0 628 533 A1 (DU PONT [US]) 14 décembre 1994 (1994-12-14) page 2, ligne 3-6 page 2, ligne 26-46 page 2, ligne 53 page 3, ligne 18 page 3, ligne 31 page 3, ligne 51-52 page 4, ligne 3-5 page 4, ligne 48-50 page 4, ligne 55-57 page 5, ligne 13-16 -----	1,6,7 2-5,8-13

☐ 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'appartenant 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

21 mai 2010

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

31/05/2010

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Queste, Sébastien

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

PCT/EP2010/054280

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (avril 2005)