

ROYAUME DE BELGIQUE

NUMERO DE PUBLICATION : 1019340A3

SPF ECONOMIE, P.M.E.,
CLASSES MOYENNES & ENERGIE

NUMERO DE DEPOT : 2010/0298

Classif. Internat. : C08L

Date de délivrance le : 05 Juin 2012

Office de la Propriété intellectuelle

Le Ministre pour l'entreprise,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 18 Mai 2010 à 16H50 à l'Office de la Propriété Intellectuelle

ARRETE :Article unique.-Il est délivré à : FUTERRO S.A.
Place d'Escanaffles 23, B-7760 ESCANAFFLES(BELGIQUE)

représenté(e)s par : CALIER Micheline, TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY (Dep. Patents), Zone Industrielle C - B 7181 SENEFFE (FELUY).

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE POUR NUCLEER ET ACCÉLERER LA CRISTALLISATION DU POLYLACTIDE.

INVENTEUR(S) : Dubois Philippe, rue Grande 1, B-4260 Cipllet (BE); Lison Valérie, rue Neuve 16, B-7170 La Hestre (BE); Duquesne Emmanuel, rue Gaston Remson 29, B-7050 Jurbise (BE); Talon Olivier, rue Brisout de Barneville 22, F-76100 Rouen (FR); Cayuela Julien, Résidence Jacques Brel, avenue de Liège 184, F-59300 Valenciennes (FR); Paternostre Laurent, Chaussée de Tournai 117, B-7800 Ath (BE)

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Pour expédition certifiée conforme

Bruxelles, le 05 Juin 2012
PAR DELEGATION SPECIALE :
DRISQUE S.
Conseiller
S. DRISQUE
Conseiller

Procédé pour nucléer et accélérer la cristallisation du polylactide

1. Domaine technique de l'invention :

5 L'invention se rapporte à un procédé pour accélérer la cristallisation du polylactide (PLA), soit du poly-L-lactide (PLLA), soit du poly-D-lactide (PDLA). Le procédé de l'invention se rapporte en particulier à l'utilisation d'un polyester-uréthane obtenu par extension de chaînes de poly-L-lactide ou de poly-D-lactide, oligomère hydroxytéléchélique, par réaction avec des diisocyanates et des allongeurs de chaînes
10 diamine ou dialcool, comme agent accélérateur de cristallisation, ou plus couramment agent nucléant.

2. Etat de la technique :

La faible vitesse de cristallisation du polylactide constitue dans de nombreuses
15 applications potentielles un inconvénient majeur.

L'état de la technique montre, notamment dans les documents suivants : M.Spinu et al ; J.M.S. Pure Appl. Chem. A33(10), 1996 ; H.Li,M. Huneault ; Polymer 48 (2007) 6855-6866 ; M.Salmeron Sanchez et al. ; Macromolecules (2007) 7989-7997 ; H.
20 Tsuji, Y. Itikata ; Polymer 36(14)(1995) 2709-2716 ; M.L. Di Lorenzo ; Eur. Pol. J. 41(2005) 569-575 ; J.Y. Nam et al, ; Polymer 47 (2006) 1340-1347 ; US200601422505 ; que de nombreux travaux de recherche ont été effectués afin d'accélérer cette cristallisation, soit en favorisant la mobilité des chaînes par l'ajout de plastifiant, soit en favorisant la nucléation de la cristallisation par ajout de charges,
25 notamment des charges minérales comme le talc ou la montmorillonite, le talc s'étant avéré la charge minérale nucléante la plus efficace mais sans pour autant être totalement satisfaisante du fait notamment que l'additivation par des charges minérales nécessite l'incorporation de quantités importantes de cette charge, qui nuisent aux propriétés optiques du PLA.

30

On a également proposé la voie de la plastification, mais, si elle permet d'accélérer la cristallisation, elle conduit à une diminution de la température de transition vitreuse, et peut être confrontée à des problèmes d'exsudation du plastifiant hors de la matrice. Les plastifiants les plus souvent mentionnés pour le PLA sont à base de polyéthylène-glycol (PEG). De plus, à l'heure actuelle, et ce quelle que soit la voie choisie, on utilise
35 des additifs d'origine non-renouvelable, ce qui nuit à la valeur ajoutée environnementale du PLA.

Par ailleurs, il est connu depuis plusieurs années que l'association des chaînes de PLLA (poly-L-lactide) et de PDLA (poly-D-lactide) génère des cristaux stéréocomplexes dont la température de complexation et de fusion (≥ 210 °C) est supérieure de plusieurs dizaines de degrés à la température de fusion des cristaux d'un homopolymère PLLA ou PDLA (≤ 170 °C). Les stéréocomplexes ont été la plupart du temps étudiés pour leurs propriétés intrinsèques, dans des mélanges équipondérés ou proches de l'équipondération. Cependant, on a déjà décrit dans quelques articles récents, notamment dans H. Yamane, K. Sasai ; Polymer 44 (2003) 2569-2575 ; S.C. Schmidt, M.A. Hillmyer ; J. Pol Sci. Part B : Polym. Phys 39(2001) 300-313 et K.S. Anderson, M.A. Hillmyer ; Polymer 47(2006) 2030-2035 que l'incorporation d'une faible fraction de PDLA (\leq à 10 % en poids) dans le PLLA permettait la formation de cristaux stéréocomplexes dispersés dans la matrice PLLA qui favorisent la nucléation de l'homocristallisation de cette matrice ; cependant, cette utilisation conduit à de mauvaises propriétés mécaniques de la matrice PLLA.

15

De plus, les compositions existantes ne présentent que des temps de demi-cristallisation élevés, ce qui conduit à obtenir un polylactide sous sa forme amorphe.

Il existe donc un besoin pour un procédé qui permette d'accélérer la cristallisation du PLA, soit PLLA, soit PDLA, sans rencontrer les inconvénients des solutions connues à ce jour. Le procédé de la présente invention a donc pour but de remédier aux inconvénients mentionnés ci-dessus.

3. Buts de l'invention :

Un des objets du procédé de l'invention est d'utiliser un accélérateur de cristallisation du PLA, soit PLLA, soit PDLA, ou agent nucléant, qui soit issu de ressources renouvelables et présentant une efficacité telle que le temps de demi-cristallisation soit réduit d'au moins 40 % par rapport à celui des meilleures compositions de polylactide existantes.

30

Un autre objet du procédé de l'invention est d'utiliser un accélérateur de cristallisation ou agent nucléant du PLA, soit PLLA, soit PDLA, en quantités faibles, ne dépassant pas 20 %, et de préférence pas 10 %, en poids par rapport au poids total du mélange agent nucléant et PLA (soit PLLA, soit PDLA).

35

4. Description détaillée de l'invention :

La présente invention fournit un procédé pour accélérer la cristallisation du polylactide de masse molaire moyenne en nombre comprise entre 30.000 et 200.000 g/mol, caractérisé en ce que l'on incorpore dans ledit polylactide, appelé matrice polylactide,

de configuration soit L, soit D, à une température comprise entre 160 °C et 250 °C, de 1 à 20 % en poids par rapport au poids total du mélange, un copolymère de polylactide-uréthane dont la configuration du polylactide est l'inverse de celle de la matrice polylactide.

5

Dans la présente invention, on entend par matrice polylactide de configuration L, un polymère dans lequel la majorité des unités répétitives sont des monomères de L-lactide (PLLA) et par matrice polylactide de configuration D, un polymère dans lequel la majorité des unités répétitives sont des monomères de D-lactide (PDLA).

10

Dans la présente invention, on entend par copolymère de polylactide-uréthane dont la configuration du polylactide est l'inverse de celle de la matrice polylactide, un copolymère polylactide-uréthane obtenu par exemple au départ d'un PLLA par réaction avec un diisocyanate en présence d'une diamine ou d'un dialcool alors que la matrice polylactide est un PDLA ou un copolymère polylactide-uréthane obtenu par exemple au

15

départ d'un PDLA par réaction avec un diisocyanate en présence d'une diamine ou d'un dialcool alors que la matrice polylactide est un PLLA.

Suivant un mode de réalisation, la matrice polylactide est de configuration L et le copolymère polylactide-uréthane est obtenu par réaction d'un polylactide de configuration D avec un diisocyanate en présence d'une diamine ou d'un dialcool.

20

Suivant un autre mode de réalisation, la matrice polylactide est de configuration D et le copolymère polylactide-uréthane est obtenu par réaction d'un polylactide de configuration L avec un diisocyanate en présence d'une diamine ou d'un dialcool.

25

La Demanderesse a trouvé, d'une manière inattendue, que l'incorporation de polylactide-uréthane obtenu par réaction de PDLA ou de PLLA préférentiellement de masse molaire moyenne en nombre comprise entre 1.000 et 40.000 g/mol), avec un diisocyanate, dans respectivement du PLLA ou du PDLA, permettait d'accélérer la cristallisation de ce PLLA ou PDLA et de répondre ainsi aux besoins énoncés ci-dessus.

30

De plus, et contrairement à l'enseignement de l'état de la technique, la Demanderesse a maintenant trouvé de manière inattendue que d'une part l'addition d'un poly-D-lactide-uréthane (PDEU) comme agent permettant d'accélérer la cristallisation, dans une matrice PLLA et que d'autre part, l'addition d'un poly-L-lactide-uréthane (PLEU) comme agent permettant d'accélérer la cristallisation, dans une matrice PDLA permettait d'améliorer significativement les propriétés mécaniques respectives des matrices PLLA et PDLA.

35

La présente invention fournit également une composition de polylactide caractérisée en ce qu'elle comprend de 80 à 99 % en poids de polylactide de masse molaire moyenne en nombre comprise entre 30.000 et 200.000 g/mol, de configuration soit L, soit D, appelé matrice polylactide, et de 1 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition, d'un copolymère polylactide-uréthane dont la configuration du polylactide est l'inverse de celle de la matrice polylactide. Ces compositions se caractérisent par une réduction du temps de demi-cristallisation d'au moins 40 % par rapport à celui des meilleures compositions de PLLA ou PDLA existantes.

10

La présente invention se réfère également à un procédé de fabrication d'un article caractérisé en ce qu'il comprend la transformation par thermoformage, injection ou extrusion de la composition selon l'invention.

15 La présente invention se réfère aussi à un article susceptible d'être obtenu selon le procédé de l'invention. L'article peut être un film ou une fibre.

4.1 Obtention de l'additif :

Comme polylactide-uréthane que l'on peut utiliser dans le procédé de l'invention, on peut notamment citer ceux décrits dans le document WO2008/037773.

20

L'additif destiné à nucléer et à accélérer la cristallisation de la matrice PLLA ou PDLA est respectivement un poly-D-lactide-uréthane (PDEU) ou un poly-L-lactide-uréthane (PLEU) élaboré de la manière annoncée précédemment, c'est-à-dire à partir d'un PDLA ou PLLA, oligomère hydroxytéléchélique, présentant préférentiellement une tacticité comprise entre 90 et 100 %, plus préférentiellement entre 95 et 100 %, et préférentiellement une masse molaire moyenne en nombre comprise entre 1.000 et 40.000 g/mol, plus préférentiellement entre 5.000 et 20.000 g/mol.

25

30 Le PDEU et le PLEU sont obtenus respectivement à partir de PDLA et de PLLA par une réaction d'extension de chaîne impliquant des diisocyanates aromatiques ou aliphatiques et des diamines ou des dialcools aromatiques ou aliphatiques comme décrit notamment dans les documents WO2008/037773 et WO2008/037772.

35 4.2 Composition des formulations :

Bien que l'on puisse ajouter l'agent nucléant du procédé de l'invention à n'importe quel type de PLA, on a cependant remarqué que de meilleurs résultats étaient obtenus lorsque la matrice utilisée est un PLLA ou un PDLA présentant préférentiellement une

tacticité comprise entre 90 et 100 %, plus préférentiellement entre 95 et 100 % et une masse molaire moyenne en nombre préférentiellement comprise entre 30.000 et 200.000 g/mol, plus préférentiellement entre 50.000 et 175.000 g/mol, encore plus préférentiellement entre 70.000 et 150.000 g/mol.

5

On incorpore alors, selon le procédé de l'invention l'additif polylactide-uréthane destiné à nucléer et à accélérer la cristallisation du polylactide à la matrice de PLA à hauteur de 1 à 20 % en poids, préférentiellement à hauteur de 2 à 10 % en poids, plus préférentiellement à hauteur de 3 à 10 % en poids par rapport au poids total du mélange polylactide et polylactide-uréthane. Pour des taux d'incorporation inférieurs à 10 1 %, l'efficacité de l'additif polylactide-uréthane en tant que promoteur de la nucléation et de la cristallisation du polylactide ne s'exprime pas de manière significative. Pour des taux d'incorporation supérieurs à 20 %, l'efficacité de l'additif polylactide-uréthane en tant que promoteur de la nucléation et de la cristallisation du 15 polylactide reste avérée, mais la fraction stéréocomplexée prend une importance non négligeable, voire prépondérante, au regard de la fraction homocristalline, ce qui conduit à un matériau aux propriétés significativement différentes de celles de la matrice. Les formulations de polylactide à vitesse de cristallisation accélérée peuvent également contenir d'autres additifs, tels que ceux habituellement utilisés pour 20 modifier les propriétés mécaniques, thermiques ou optiques des polyesters, par exemple des plastifiants, des charges minérales, des colorants, des stabilisants, des fibres ou des agents d'aide à la mise en œuvre, cette liste ne devant pas être considérée comme exhaustive.

25 4.3 Incorporation de l'additif :

L'incorporation de l'additif polylactide-uréthane dans la matrice polylactide peut se faire à l'état fondu, dans un mélangeur interne ou dans une extrudeuse. La température de mise en œuvre du mélange doit être supérieure à la température de 30 fusion de la matrice polylactide, et de préférence supérieure à la température de fusion du stéréocomplexe formé par une fraction de la matrice polylactide et tout ou partie de l'additif polyester-uréthane. Le mélange se fait à une température comprise entre 160 et 250 °C, préférentiellement entre 180 et 230 °C, plus préférentiellement entre 200 et 230 °C.

35

D'autres ingrédients tels que des antioxydants, colorants, anti-UV, anti-feux et autres analogues peuvent être incorporés à la matrice polylactide lors de l'étape d'incorporation de l'additif polylactide-uréthane ou lors d'une ou plusieurs étapes

supplémentaires de formulation, cette ou ces étapes pouvant être réalisées avant ou après l'incorporation de l'additif polyester-uréthane.

5 Le polylactide et l'additif polylactide-uréthane destiné à nucléer et accélérer sa cristallisation peuvent également être mélangés suivant des modes opératoires différents, comme par exemple par dissolution sous agitation des constituants dans un solvant, par exemple le chloroforme, le toluène, le dichlorométhane, le p-xylène, le dioxane ou l'acétonitrile, suivie d'une évaporation du solvant.

10 4.4 Synthèse de l'additif :

Le copolymère de poly-D-lactide-uréthane ou de poly-L-lactide-uréthane peut être obtenu par le procédé décrit dans le document WO2008/037773.

15 4.5 Avantages apportés par l'invention :

20 Le procédé de l'invention, par incorporation de l'additif polylactide-uréthane, permet, à la différence de l'incorporation de la plupart des autres additifs connus aujourd'hui pour cet usage, d'améliorer la nucléation (e.g. charges minérales) ou d'accélérer la cristallisation (e.g. plastifiants) du PLA de manière significative et plus particulièrement de manière à réduire le temps de demi-cristallisation d'au moins 40 % par rapport à celui des compositions de polylactide existantes; de plus le polylactide-uréthane du procédé de l'invention présente l'avantage d'être d'origine renouvelable.

25

L'additif polylactide-uréthane est un additif de haute masse molaire, qui ne présente donc pas le risque de diminuer les propriétés mécaniques de la matrice PLA ou de favoriser leur détérioration, contrairement à un PDLA de faible masse molaire incorporé dans une matrice PLLA ou un PLLA de faible masse molaire incorporé dans
30 une matrice PDLA. Enfin, l'additif polylactide-uréthane présente, une grande efficacité de nucléation et d'accélération de la cristallisation pour une gamme élargie, en termes de tacticité et de masse molaire moyenne en nombre, de polylactide, là où l'utilisation de PDLA dans une matrice PLLA ou l'utilisation de PLLA dans une matrice PDLA semble nécessiter, d'après la littérature, une optimisation au moins en termes de masse
35 molaire moyenne en nombre dès lors que la nature de la matrice en termes de masse molaire ou de tacticité est modifiée.

5. Exemples :

Exemple 1

Pour la préparation du film de cet exemple, on a utilisé un PLLA commercial de grande pureté optique, le PLA NatureWorks 6201D, qui présente une tacticité de 95% et une masse molaire moyenne en nombre de 93.000 g/mol. Ce PLLA a d'abord subi une
5 étape de précipitation par dissolution dans du chloroforme puis précipitation par addition goutte-à-goutte de méthanol. Après filtration et séchage, le PLLA ainsi obtenu est nommé PLLA-X.

Le PDEU utilisé dans cet exemple est dénommé VALI B140. Il est obtenu par extension
10 de chaîne en mini-extrudeuse au départ d'un PDLA α,ω -dihydroxylé, amorcé par le 1,4-butanediol et stabilisé à l'aide de 0,3 % d'Ultranox 626, de masse moléculaire apparente en standard polystyrène de 7.600 g/mol. Celui-ci est mélangé dans un bécher à l'aide d'une spatule avec l'agent d'extension de chaîne, c'est-à-dire le 4,4'-méthylène diphénylisocyanate (MDI), et le composé difonctionnel, c'est-à-dire le 4,4'-
15 diaminodiphénylméthane (MDA), ainsi qu'une quantité supplémentaire d'Ultranox 626 à raison de 0,3 % en poids, juste avant introduction dans la mini-extrudeuse. Il est à noter que le PDLA(OH)₂ utilisé n'a pas été purifié préalablement et contient donc encore du Sn(Oct)₂/PPh₃, celui-ci étant également le catalyseur de la réaction d'extension de chaîne. L'introduction du mélange est effectuée à une vitesse de 30
20 tours/min, avant d'augmenter celle-ci à 75 tours/min. Le temps réactionnel est pris en compte dès que l'introduction de la matière est terminée et est de 5 minutes. La température de mise en œuvre est de 160 °C. Le rapport PLA/composé difonctionnel a été fixé à 60/40 mol/mol et le rapport [NCO] / [OH_{PLA}+NH₂] à 1,1.

25 Le PDLA(OH)₂ utilisé (VALI B133b) pour la synthèse de ce PDEU est obtenu par polymérisation du D,D-LA à 160 °C dans un réacteur en verre en présence d'Ultranox 626 comme stabilisant, de 1,4-butanediol comme amorceur et d'un mélange d'octoate d'étain et de triphénylphosphine (1:1 équimolaire) comme solution catalytique dans le toluène. Le lactide, ainsi que l'Ultranox 626 à raison de 0,3 % en poids, sont introduits
30 dans le réacteur sous atmosphère inerte. Le milieu est thermostaté à 160 °C sous agitation de 50 tours/min à l'aide d'une pâle agitatrice. Lorsque tout le lactide est fondu, on ajoute l'amorceur dans le réacteur, ainsi que la solution catalytique Sn(Oct)₂/PPh₃. La polymérisation est arrêtée après 30 min. Le polymère obtenu est dissous dans du chloroforme, précipité dans 10 volumes de méthanol froid, filtré et
35 séché à l'étuve sous vide à 40 °C. Il est à noter que le 1,4-butanediol a été séché sur tamis moléculaire (4Å) durant 48 heures et la triphénylphosphine recristallisée dans l'éther avant d'être séchée par 3 distillations azéotropiques successives au toluène pour être finalement mise en solution dans du toluène sec avec l'octoate d'étain. Afin d'effectuer la caractérisation par chromatographie d'exclusion stérique, le polymère

obtenu est débarrassé de ses résidus catalytiques par extraction liquide-liquide. Celui-ci est dissous dans le chloroforme à raison de 1 g de polymère dans 4 ml de chloroforme. Le catalyseur est extrait au moyen d'une solution d'HCl 0,1M d'un volume équivalent. La phase organique est ensuite lavée deux fois par de l'eau déminéralisée. Enfin, le polymère est précipité dans 10 volumes de méthanol, filtré et séché à l'étuve sous vide à 40 °C. Le degré de polymérisation visé de l'échantillon VALI B133b est de 70, pour une masse théorique de 9.600 g/mol. La masse moléculaire apparente en standard polystyrène déterminée par chromatographie d'exclusion stérique est de 18.700 g/mol.

10

Conformément au procédé de l'invention, on a incorporé 5% en poids de PDEU VALI B140 dans 95 % en poids de PLLA-X. On a dissous 2 g de ce mélange dans 40 ml de chloroforme. Après dissolution complète, le solvant est évaporé à l'air libre, puis pendant une nuit dans une étuve à 50 °C sous vide de pompe à palettes et on a récupéré le film ainsi formé. Ce film sera soumis à un traitement thermique comme décrit ci-après.

15

Exemple 2 :

On a procédé comme dans l'exemple 1 pour préparer un film contenant 95 % en poids d'un PLLA de très grande pureté optique et 5 % en poids d'un additif polyester-uréthane PDEU.

20

Cependant, cette fois on a utilisé un PLLA de très grande pureté optique obtenu par un procédé de synthèse par extrusion réactive à partir de L-lactide (L-L-LA). Il présente une tacticité de 99.8 % et une masse molaire moyenne en nombre de 71.000 g/mol.

25

Après une précipitation suivant le mode opératoire décrit à l'exemple 1 pour le cas du PLLA-X, le PLLA précipité est nommé A36.

Le PDEU utilisé dans cet exemple est le PDEU VALI B140, dont l'obtention est décrite dans l'exemple 1.

Le film ainsi obtenu sera soumis à un traitement thermique comme décrit ci-dessous

30

Exemple comparatif 1 :

On a préparé un film comme décrit à l'exemple 1, avec le seul PLLA-X et sans y incorporer quoi que ce soit. Le film obtenu sera soumis à un traitement thermique comme décrit ci-dessous.

35

Exemple comparatif 2 :

On a préparé un film comme décrit à l'exemple 1 et avec le seul PLLA A36 et sans y incorporer quoi que ce soit. Le film obtenu sera soumis à un traitement thermique comme décrit ci-dessous.

Exemple comparatif 3 :

On a préparé un film comme décrit à l'exemple 1 au départ de 95 % en poids de PLLA-X auquel on a incorporé, 5 % en poids d'un additif PDLA LMW de très grande pureté optique et de basse masse moléculaire élaboré par le procédé décrit dans l'exemple 1. Le PDLA LMW utilisé est le PDLA VALI B133b, qui a servi de base à la synthèse du PDEU VALI B140 et dont l'obtention est décrite dans l'exemple 1.

Exemple comparatif 4 :

On a préparé un film comme décrit à l'exemple 1 au départ de 95 % en poids de PLLA-X auquel on a incorporé, 5 % en poids d'un additif PDLA HMW de très grande pureté optique et de haute masse moléculaire élaboré par le procédé décrit dans l'exemple 1. Le PDLA HMW utilisé est obtenu par polymérisation d'ouverture de cycle de D-lactide (D-D-LA) réalisée en ampoule scellée à 180 °C pendant 45 min amorcée par le 1-heptanol et catalysée par le système catalytique octoate d'étain/triphénylphosphine 1/1 mol/mol. Le PDLA ainsi obtenu est solubilisé dans le chloroforme et reprécipité dans le méthanol afin d'éliminer le monomère résiduel. Il présente une masse moléculaire moyenne en nombre de 96.000 g/mol mesurée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) relative à des standards de polystyrène et est dénommé EMDU D42b.

Le film obtenu sera soumis à un traitement thermique comme décrit ci-dessous.

Exemple comparatif 5 :

On a préparé un film comme décrit à l'exemple 1 au départ de 95 % en poids de PLLA A36 auquel on a incorporé 5 % en poids d'un additif PDLA LMW de très grande pureté optique et de basse masse moléculaire dénommé PDLA VALI B133b comme décrit dans l'exemple 1. Le film obtenu sera soumis à un traitement thermique comme décrit ci-dessous.

Exemple comparatif 6 :

On a préparé un film comme dans l'exemple 1 au départ de 95 % en poids de PLLA A36 auquel on a incorporé 5 % en poids d'un additif PDLA HMW de très grande pureté optique et de haute masse moléculaire dénommé PDLA EMDU D42b et élaboré par le procédé décrit dans l'exemple 1. Le film obtenu sera soumis à un traitement thermique comme décrit ci-dessous.

Tous les films obtenus dans les exemples 1 et 2 et dans les exemples comparatifs 1 à 6 sont soumis à une DSC (different scanning calorimetry) sous azote à un traitement thermique comme décrit ci-après. Chauffe de -40 °C à +220 °C à 10 °C/min, trempe

BE 2010/0298

(refroidissement) de +220 °C à +130 °C à 40 °C/min, isotherme de 30 min à +130 °C, trempe (refroidissement) de +130 °C à -40 °C à 20 °C/min puis chauffe de -40 °C à +220 °C à 10 °C/min. Le temps de demi-cristallisation à 130 °C est estimé conformément à la norme ISO 11357-7 à partir du thermogramme de la phase isotherme du programme de température comme le temps écoulé entre le début de cette phase isotherme et le moment correspondant à la moitié, en termes de surface, du pic de cristallisation observé, en faisant abstraction de l'éventuel début de cristallisation qui a pu avoir lieu pendant la partie de la trempe (refroidissement) précédant l'isotherme. Les résultats ainsi obtenus sont reportés dans le tableau 2, où il apparaît que le gain en termes de vitesse de cristallisation apporté par l'additif PDEU est de loin supérieur à celui apporté par les PDLA LMW ou HMW.

Tableau 1 : Composition des films des exemples 1 et 2 et des exemples comparatifs 1 à 6.

Exemple	E1	E2	EC1	EC2	EC3	EC4	EC5	EC6
PLLA	X	A36	X	A36	X	X	A36	A36
additif	PDEU VALI B140	PDEU VALI B140	/	/	PDLA LMW VALI B133b	PDLA HMW EMDU D42b	PDLA LMW VALI B133b	PDLA HMW EMDU D42b

15

Tableau 2 : Temps de demi-cristallisation en cristallisation isotherme à 130 °C de PLLA, de mélanges PLLA/PDLA et de mélanges PLLA/PDEU obtenus par analyse DSC.

Exemple	$t_{1/2}$ (min)	Exemple	$t_{1/2}$ (min)
E1	1.7	E2	1.6
EC1	> 30	EC2	22.3
EC3	3.0	EC5	3.2
EC4	10.3	EC6	3.0

20

Les exemples E1 et E2 produits selon le procédé de l'invention présentent un temps de demi-cristallisation réduit par rapport aux temps de demi-cristallisation des meilleures compositions existantes (exemples comparatifs EC3 et EC6).

25

30

Revendications :

- 5 1. Procédé pour accélérer la cristallisation du polylactide de masse molaire moyenne en nombre comprise entre 30.000 et 200.000 g/mol, caractérisé en ce que l'on incorpore dans ledit polylactide, appelé matrice polylactide, de configuration soit L, soit D, à une température comprise entre 160 °C et 250 °C, de 1 à 20 % en poids par rapport au poids total du mélange, un copolymère de polylactide-uréthane dont la configuration du polylactide est l'inverse de celle de la matrice polylactide.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la matrice polylactide est de configuration D et en ce que le copolymère polylactide-uréthane est obtenu par réaction d'un polylactide de configuration L avec un disocyanate en présence d'une diamine ou d'un dialcool.
- 15 3. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la matrice polylactide est de configuration L et en ce que le polylactide-uréthane est obtenu par réaction d'un polylactide de configuration D avec un disocyanate en présence d'une diamine ou d'un dialcool.
- 20 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que l'on incorpore le polylactide-uréthane à raison de 2 à 10 % en poids et de préférence à raison de 3 à 6 % en poids par rapport au poids total du mélange polylactide et polylactide-uréthane.
- 25 5. Composition de polylactide caractérisée en ce qu'elle comprend de 80 à 99 % en poids de polylactide de masse molaire comprise entre 30.000 et 200.000 g/mol, de configuration soit L, soit D, appelé matrice polylactide, et de 1 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition, d'un copolymère polylactide-uréthane
- 30 dont la configuration du polylactide est l'inverse de celle de la matrice polylactide.
- 35 6. Composition selon la revendication 5 caractérisée en ce qu'elle comprend de 80 à 99 % en poids de poly-L-lactide et de 1 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition, d'un copolymère polylactide-uréthane dont le polylactide est de configuration D.
7. Composition selon la revendication 5 caractérisée en ce qu'elle comprend de 80 à 99 % en poids de poly-D-lactide et de 1 à 20 % en poids par rapport au poids total

de la composition, d'un copolymère polylactide-uréthane dont le polylactide est de configuration L.

- 5 8. Procédé de fabrication d'un article caractérisé en ce qu'il comprend la transformation par thermoformage, injection ou extrusion de la composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 7.
9. Article susceptible d'être obtenu selon le procédé de la revendication 8.
- 10 10. Article selon la revendication 9 caractérisé en ce que l'article est un film ou une fibre.

15

20

25

30

35

Procédé pour nucléer et accélérer la cristallisation du polylactide**Abstract**

5

La présente invention se réfère à un procédé pour accélérer la cristallisation du polylactide, caractérisé en ce qu'il comprend l'incorporation dans le polylactide, d'un polyester-uréthane. L'invention se réfère aussi à une composition de polylactide caractérisée en ce qu'elle comprend un polylactide et un polyester-uréthane.

10 L'invention se réfère également à un procédé de fabrication d'un article au départ de ladite composition ainsi qu'à un article susceptible d'être obtenu par le procédé.

15

SAMENWERKINGSVERDRAG INZAKE OCTROOIEN

VERSLAG BETREFFENDE HET ONDERZOEK VAN HET INTERNATIONALE TYPE OPGESTELD KRACHTENS ARTIKEL 21 § 9 VAN DE BELGISCHE WET OP DE UITVINDINGSOCTROOIEN VAN 28 MAART 1984

IDENTIFICATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	KENMERK VAN DE AANVRAGER OF GEMACHTIGDE F-1229-BE-NP
Belgische nationale aanvraag nr. 2010-00298	Datum van indiening 18-05-2010
	Ingeroepen voorrangsdatum
Aanvrager (Naam) FUTERRO S.A.	
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type 21-06-2010	Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 54408
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)	
Volgens de internationale octrooi classificatie (CIB), of tezelfdertijd volgens de nationale classificatie en de CIB C08L67/04	
II. ONDERZOCHETE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK	
Onderzochte minimum documentatie	
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen
IPC	C08L;C08G
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen	
III. <input type="checkbox"/> MEN IS VAN OORDEEL DAT BEPAALDE CONCLUSIES NIET HET ONDERWERP KONDEN UITMAKEN VAN EEN ONDERZOEK (opmerkingen op aanvullingsblad)	
IV. <input type="checkbox"/> GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING EN/OF VASTSTELLING BETREFFENDE DE OMVANG VAN HET ONDERZOEK (opmerkingen op aanvullingsblad)	

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Demande de recherche No

BE 201000298

<p>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08L67/04 ADD.</p>		
<p>Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB</p>		
<p>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</p>		
<p>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08L C08G</p>		
<p>Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche</p>		
<p>Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data</p>		
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</p>		
Catégorie °	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2008/188629 A1 (YANO TORU [JP]) 7 août 2008 (2008-08-07) * alinéa [0013] - alinéa [0044]; exemples 1-6, 8 * -----	1-10
A	US 2010/056700 A1 (CHUNG YOUNG-MI [KR] ET AL) 4 mars 2010 (2010-03-04) * alinéa [0074] - alinéa [0114]; revendications 1-7, 13; exemples 1-6; tableau 1 * -----	1-9
A	WO 2009/060959 A1 (DAINICHISEIKA COLOR CHEM [JP]; SHIBATA MASAYUKI [JP]; YANAI YUICHI [JP]) 14 mai 2009 (2009-05-14) * alinéa [0036] - alinéa [0068]; revendications 1,6,9; exemple 1 * ----- -/--	1-10
<p><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</p>		
<p>° Catégories spéciales de documents cités:</p>		
<p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date</p> <p>*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)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p>		<p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt 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</p> <p>*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</p> <p>*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</p> <p>*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets</p>
<p>Date à laquelle la recherche de type international a été effectivement achevée</p> <p>13 décembre 2010</p>		<p>Date d'expédition du rapport de recherche de type international</p>
<p>Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale</p> <p>Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016</p>		<p>Fonctionnaire autorisé</p> <p>Enescu, Cristina</p>

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Demande de recherche No

BE 201000298

C.(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>EP 0 515 203 A2 (NOVACOR CHEM INT [CH]) 25 novembre 1992 (1992-11-25) * page 4, ligne 30 - page 4, ligne 33; revendications 1-3, 20-23, 40-41; exemple component (X) Polyurethane; tableau 1 *</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	5-10
A	<p>EP 0 118 458 A1 (UNIV GRONINGEN [NL]) 19 septembre 1984 (1984-09-19) * page 3, ligne 16 - page 3, ligne 20; revendications 1-2 *</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	5-7
A	<p>WO 2008/037773 A1 (TOTAL PETROCHEMICALS RES FELUY [BE]; GALACTIC [BE]; DUBOIS PHILIPPE [B]) 3 avril 2008 (2008-04-03) * le document en entier *</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	5-10

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande de recherche n

BE 201000298

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2008188629	A1	07-08-2008 JP 2008189812 A	21-08-2008
US 2010056700	A1	04-03-2010 CN 101665618 A DE 102009029035 A1 JP 2010059423 A KR 20100027438 A	10-03-2010 04-03-2010 18-03-2010 11-03-2010
WO 2009060959	A1	14-05-2009 CN 101855295 A EP 2208759 A1 JP 2009132914 A KR 20100080837 A US 2010292412 A1	06-10-2010 21-07-2010 18-06-2009 12-07-2010 18-11-2010
EP 0515203	A2	25-11-1992 CA 2067451 A1	29-10-1993
EP 0118458	A1	19-09-1984 AU 568812 B2 DE 3374116 D1 DK 106784 A FI 841050 A JP 59501300 T JP 63048548 B NL 8202893 A WO 8400302 A1 US 4661530 A	14-01-1988 26-11-1987 27-02-1984 15-03-1984 26-07-1984 29-09-1988 16-02-1984 02-02-1984 28-04-1987
WO 2008037773	A1	03-04-2008 CN 101547954 A EP 2066719 A1 US 2010016538 A1	30-09-2009 10-06-2009 21-01-2010



OPINION ÉCRITE

Dossier N° SN54408	Date du dépôt (<i>jour/mois/année</i>) 18.05.2010	Date de priorité (<i>jour/mois/année</i>)	Demande n° BE201000298
Classification internationale des brevets (CIB) INV. C08L67/04			
Déposant FUTERRO S.A.			

La présente opinion contient des indications et les pages correspondantes relatives aux points suivants :

- Cadre n° I Base de l'opinion
- Cadre n° II Priorité
- Cadre n° III Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- Cadre n° IV Absence d'unité de l'invention
- Cadre n° V Déclaration motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- Cadre n° VI Certains documents cités
- Cadre n° VII Irrégularités dans la demande
- Cadre n° VIII Observations relatives à la demande

Formulaire BE237A (feuille de titre) (Janvier 2007)	Examineur Enescu, Cristina
---	-------------------------------

OPINION ÉCRITE

Demande n°
BE201000298

Cadre n°1 Base de l'opinion

1. Cette opinion a été établie sur la base des revendications déposées avant le commencement de la recherche.
2. En ce qui concerne **la ou les séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande, le cas échéant, cette opinion a été effectuée sur la base des éléments suivants :
 - a. Nature de l'élément:
 - un listage de la ou des séquences
 - un ou des tableaux relatifs au listage de la ou des séquences
 - b. Type de support:
 - sur papier
 - sous forme électronique
 - c. Moment du dépôt ou de la remise:
 - contenu(s) dans la demande telle que déposée
 - déposé(s) avec la demande, sous forme électronique
 - remis ultérieurement
3. De plus, lorsque plus d'une version ou d'une copie d'un listage des séquences ou d'un ou plusieurs tableaux y relatifs a été déposée, les déclarations requises selon lesquelles les informations fournies ultérieurement ou au titre de copies supplémentaires sont identiques à celles initialement fournies et ne vont pas au-delà de la divulgation faite dans la demande internationale telle que déposée initialement, selon le cas, ont été remises.
4. Commentaires complémentaires :

OPINION ÉCRITE

Demande n°
BE201000298

Cadre n° V Opinion motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications	1-10
	Non : Revendications	
Activité inventive	Oui : Revendications	
	Non : Revendications	1-10
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications	1-10
	Non : Revendications	

2. Citations et explications

voir feuille séparée

Ad point V

Déclaration motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle ; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Il est fait référence au document suivant :

D1 US 2008/188629 A1 (YANO TORU [JP]) 7 août 2008 (2008-08-07)

2. Nouveauté et activité inventive

2.1. Revendications indépendantes 1, 5, 8 et 9

Le document D1, qui est considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet des revendications 1, 5, 8 et 9 divulgué :

Un procédé pour accélérer la cristallisation d'un poly-L-lactide (LACEA H-100J fabriqué par Mitsui Chemicals) caractérisé en ce qu'on incorpore 5 parts par poids d'un copolymère de poly-D-lactide et d'acide pyromellitique (voir l'accélérateur de cristallisation 6 dans le Tableau 1) dans 100 parts par poids du ledit poly-L-lactide, 20 parts par poids block copolymère d'acide polylactique et de polyester aliphatique et 5 parts par poids polycaprolactone (voir la composition de résine 6 et les paragraphes 0045-0046).

Ensuite, la composition est moulée par injection pour obtenir un article avec une forme cylindrique (voir paragraphe 0047). On peut aussi utiliser la composition décrite en dessus pour fabriquer par extrusion des films, des plaques et des tubes (voir paragraphe 0043, les derniers deux lignes).

Par conséquent, l'objet des revendications 1, 5, 8 et 9 diffère de ce connu dans le document D1 en ce que la masse molaire moyenne du poly-L-lactide est comprise entre 30.000 et 200.000 g/mol, le copolymère est incorporé à une température comprise entre 160 et 250°C et le copolymère contient de l'uréthane au lieu de l'acide pyromellitique.

Dans la présente demande on n'a pas démontré quelle est la différence entre une composition comme celle décrite ci-dessus et celle divulgué dans les revendications 1 et 5.

Le problème que la présente invention se propose de résoudre peut être considéré comme à fournir une composition alternative de polylactide.

À partir de la composition de résine 6 décrite dans le document D1, l'homme du métier pourrait utiliser un agent de réticulation comme le hexaméthylène diisocyanate (voir paragraphe 0035, lignes 5-6) pour faire réagir le poly-D-lactide (unité composante B) avec l'acide pyromellitique (unité composante A) pour obtenir un accélérateur de cristallisation avec une fonction uréthane et puis le mélanger avec le

poly-L-lactide pour fournir une composition alternative de polylactide. Pour mélanger le poly-lactide avec l'accélérateur de cristallisation obtenu comme ci-dessus (le poly-D-lactide-uréthane), l'homme du métier devrait utiliser une température entre 160 et 180°C, qui est la température de fusion pour la composition de résine (voir le paragraphe 0039 lignes 6-9) pour bien mélanger la composition, à l'état fondu.

La solution à ce problème, proposée dans les revendications 1, 5, 8 et 9 de la présente demande, n'est pas considérée comme impliquant une activité inventive.

2.2. Revendications dépendantes 2-4, 6-7 et 10

Les revendications dépendantes 2-4, 6-7 et 10 ne semblent pas contenir de caractéristiques supplémentaires qui satisfassent aux exigences d'activité inventive en étant combinées aux caractéristiques de l'une quelconque des revendications auxquelles lesdites revendications dépendantes sont liées.