

(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
4 septembre 2008 (04.09.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/104724 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08G 63/82 (2006.01) *C08G 69/44* (2006.01)
C08G 63/664 (2006.01) *C09K 3/16* (2006.01)
C08G 63/08 (2006.01) *D01F 6/82* (2006.01)
C08G 69/16 (2006.01) *D01F 6/84* (2006.01)
C08G 69/40 (2006.01) *D01F 6/86* (2006.01)

Didier [FR/FR]; 7bis rue de Charlas, F-31830 Plaisance
Du Touch (FR).

(74) Mandataires : **RENARD, Emmanuelle** etc.; Cabinet
Plasseraud, 52 rue de la Victoire, F-75440 Paris Cedex 09
(FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2008/050256

(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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :
15 février 2008 (15.02.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
07 01149 16 février 2007 (16.02.2007) FR

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (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, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposants (*pour tous les États désignés sauf US*) :
ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420 rue d'Estienne
d'Orves, F-92700 Colombes (FR). **CENTRE NA-**
TIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE -
CNRS - [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75794 Paris
Cédex 16 (FR).

(72) Inventeurs; et

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **MAGNET, Stéphanie** [FR/FR]; Maison Cabet, F-64370 Morlanne (FR). **NAVARRO, Christophe** [FR/FR]; Quartier Doria CD 257, F-64990 Lahonce (FR). **GAZEAU-BUREAU, Stéphanie** [FR/FR]; 27 rue des Glycines, F-31270 Frouzins (FR). **MARTIN-VACA, Blanca** [ES/FR]; 16 imp Jean Cruppi, F-31100 Toulouse (FR). **BOURISSOU,**

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

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale*
— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont requises*

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A COPOLYMER OF AT LEAST ONE CYCLIC MONOMER

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UN COPOLYMÈRE D'AU MOINS UN MONOMÈRE CYCLIQUE

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a copolymer of at least one cyclic monomer selected from: a lactone, a lactam, a lactide and a glycolide, comprising the step of reacting said cyclic monomer with a polymeric initiator in the presence of a compound having a sulphonic acid function. The invention further relates to the polymeric composition obtained by said method and the uses thereof, in particular as an antistatic additive.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de préparation d'un copolymère d'au moins un monomère cyclique choisi parmi : une lactone, une lactame, un lactide et un glycolide, comprenant l'étape consistant à faire réagir ledit monomère cyclique avec un amorceur polymérique, en présence d'un composé portant une fonction acide sulfonique. Elle concerne également la composition de polymère obtenue suivant ce procédé, ainsi que ses utilisations, notamment comme additif antistatique.

WO 2008/104724 A1

**Procédé de préparation d'un copolymère d'au moins un
monomère cyclique**

La présente invention concerne un procédé de préparation
5 de copolymères d'au moins un monomère cyclique choisi
parmi les lactones, lactames, lactides ou glycolides, par
ouverture de cycle à l'aide d'un macroamorceur portant
une fonction hydroxyle ou thiol.

10 Les copolymères de lactones telles que l' ϵ -caprolactone
sont des polymères présentant un intérêt industriel
certain dans divers domaines, en raison notamment de leur
biocompatibilité, de leurs propriétés physico-chimiques
et de leur bonne stabilité thermique jusqu'à des
15 températures d'au moins 200-250°C.

Un procédé de préparation de ces copolymères a notamment
été décrit par Jérôme et al. dans *Macromol*, **2002**, 35,
1190-1195. Il consiste à copolymériser la δ -valérolactone
20 avec un macroamorceur qui est le poly(éthylène glycol) ou
le monométhoxypoly(éthylène glycol), en présence d'acide
chlorhydrique éthéré ($\text{HCl} \cdot \text{Et}_2\text{O}$) dans le dichlorométhane à
0°C. Ce procédé utilise une concentration en monomère de
3 mol.l⁻¹, 3 équivalents d'acide par rapport aux
25 fonctions hydroxyles du macroamorceur, et les polymères
diblocs et triblocs obtenus après 2-3 h présentent des
masses maximales M_n de 9.500 à 19.000 g/mol, avec un
indice de polydispersité de 1,07 à 1,09.

30 Ce procédé nécessite de mettre en oeuvre une quantité
d'acide, par ailleurs corrosif, relativement élevée, qui
peut altérer les appareillages utilisés.

D'autres procédés de copolymérisation cationique d' ϵ -caprolactone ont été proposés, qui font intervenir un acide sulfonique comme catalyseur au lieu de l'acide chlorhydrique.

5

Un tel procédé a notamment été décrit par Maigorzata Basko et al. dans *Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry*, Vol. 44, 7071-7081 (2006). Il consiste à faire réagir l' ϵ -caprolactone et éventuellement le L,L-lactide en présence d'alcool isopropylique et d'acide trifluorométhanesulfonique (triflique), dans le dichlorométhane à 35°C. Des copolymères de caprolactone ayant une masse moléculaire M_n allant de 4.780 à 5.900 g.mol et un indice de polydispersité de 1,21 à 1,24 peuvent ainsi être obtenus.

15

Par ailleurs, la demande WO 2004/067602 divulgue un procédé de (co)polymérisation de lactides et glycolides, mettant en oeuvre un trifluorométhane sulfonate comme catalyseur, en présence d'un additif de (co)polymérisation ou co-amorceur, qui peut être l'eau ou un alcool aliphatique, dans un solvant éventuellement chloré.

20

Il n'est toutefois pas suggéré qu'un procédé des types décrits ci-dessus puisse être utilisé pour préparer dans des conditions généralement douces et avec une cinétique de réaction rapide des copolymères de lactones, lactames, lactides ou glycolides avec des macromonomères utilisés eux-mêmes comme amorceurs, les copolymères obtenus pouvant présenter une masse moléculaire M_n élevée (éventuellement supérieure à 20.000 g/mol) et un faible indice de polydispersité (inférieur ou égal à 1,5).

30

La présente invention a ainsi pour objet un procédé de
préparation d'un copolymère d'au moins un monomère
cyclique choisi parmi : une lactone, une lactame, un
5 lactide et un glycolide, comprenant l'étape consistant à
faire réagir ledit monomère cyclique avec un amorceur
polymérique, en présence d'un composé portant une
fonction acide sulfonique.

10 L'invention a également pour objet une composition de
polymère susceptible d'être obtenue suivant le procédé
ci-dessus et qui sera maintenant décrit plus en détail.

Le procédé selon l'invention peut être qualifié d'organo-
15 catalytique.

En préambule, il est précisé que l'expression
« compris(e) entre » utilisée dans le cadre de cette
description doit s'entendre comme incluant les bornes
20 citées.

Le procédé selon l'invention comprend la réaction d'une
lactone, d'une lactame, d'un lactide ou d'un glycolide
avec un amorceur polymérique, ci-après désigné plus
25 simplement par « amorceur ». Par « amorceur », on entend
dans la présente description un composé comportant au
moins une fonction hydroxyle ou au moins une fonction
thiol. Le terme « polymérique » se réfère à une molécule
dont la structure comprend essentiellement la répétition
30 multiple d'unités dérivées, effectivement (par tout type
de réaction de polymérisation) ou conceptuellement, de
molécules de plus faible masse moléculaire. Ce terme
englobe aussi bien les polymères (macromolécules) que les

oligomères, ces derniers ayant une masse moléculaire plus faible que les premiers.

5 Par « copolymère », on entend en particulier un polymère dérivé d'au moins deux espèces différentes de monomères ou macromonomères, dont l'une au moins est choisie parmi une lactone, une lactame, un lactide ou un glycolide (ci-après plus simplement désignés par « monomère cyclique ») et l'autre est issue de l'amorceur polymérique.

10

Des exemples de lactones comprennent plus particulièrement les β -, γ -, δ - et ϵ -lactones saturées ou insaturées, substituées ou non, comportant de 4 à 12 atomes de carbone, telles que l' ϵ -caprolactone, la δ -valérolactone, la β -butyrolactone et la γ -butyrolactone. L' ϵ -caprolactone est préférée pour une utilisation dans la présente invention. Elle peut notamment être obtenue par oxydation de Baeyer-Villiger de la cyclohexanone avec l'acide peracétique.

20

Des exemples de lactames comprennent plus particulièrement les β -, γ -, δ - et ϵ -lactames saturées ou insaturées, substituées ou non substituées, renfermant de 4 à 12 atomes de carbone, telles que la caprolactame, la pyrrolidinone, la pipéridone, l'énantholactame et la laurinlactame. La caprolactame est préférée pour une utilisation dans la présente invention. Elle peut être obtenue à partir de cyclohexanoxime, par arrangement de Beckmann, et conduit par polymérisation à la polycaprolactame ou Nylon-6[®].

30

Les lactides utilisés dans la présente invention peuvent se présenter sous une forme racémique, énantiomériquement pure ou méso.

5 La concentration du monomère cyclique dans le milieu réactionnel peut varier dans une certaine mesure. Il a ainsi été démontré que pour un degré de polymérisation voisin de 40, une concentration élevée en monomère permettait un meilleur contrôle de l'amorçage de la
10 polymérisation par l'amorceur et donc un meilleur contrôle de la polymérisation. Au contraire, dans le cas de degrés de polymérisation plus élevés (notamment supérieurs à 100), un milieu plus dilué en monomère peut devenir plus favorable à un meilleur contrôle. A titre
15 d'exemple, la concentration en monomère cyclique dans le milieu réactionnel peut varier de 0,01 à 9 et de préférence de 0,45 à 3 mol/l voire de 0,45 à 2,7 mol/l.

L'amorceur peut être un oligomère ou un polymère mono- ou
20 polyhydroxylé, notamment choisi parmi : les (alcoxy)polyalkylène glycols, tels que le (méthoxy)polyéthylène glycol (MPEG/PEG), le polypropylène glycol (PPG) et le polytétraméthylène glycol (PTMG) ; les poly(alkyl)alkylène adipate diols tels que le poly(2-
25 méthyl-1,3-propylène adipate)diol (PMPA) et le poly(1,4-butylène adipate)diol (PBA) ; les polydiènes éventuellement hydrogénés, α -hydroxylés ou α,ω -dihydroxylés tels que le polybutadiène α,γ -dihydroxylé ou le polyisoprène α,ω -dihydroxylé ; les polyalkylènes mono-
30 ou polyhydroxylés tels que le polyisobutylène mono- ou polyhydroxylé ; les polylactides contenant des fonctions hydroxy terminales ; les polyhydroxyalcanoates tels que le poly(3-hydroxybutyrate) et le poly(3-

hydroxyvalérate) ; les polysaccharides modifiés ou non tels que l'amidon, la chitine, le chitosan, le dextran, et la cellulose ; et leurs mélanges.

5 En variante, l'amorceur peut être un oligomère ou un polymère portant une ou plusieurs fonctions thiol, tel que les polystyrènes α -thiolés ou α,ω -thiolés, les poly(méth)acrylates α -thiolés ou α,ω -thiolés, les polybutadiènes α -thiolés ou α,ω -thiolés, et leurs
10 mélanges.

Selon une autre possibilité, l'amorceur peut être un co-oligomère ou un copolymère vinylique de la famille des polymères acryliques, méthacryliques, styréniques ou
15 diéniques, qui résulte d'une co-polymérisation entre des monomères acryliques, méthacryliques, styréniques ou diéniques et des monomères fonctionnels présentant un groupement hydroxyle, tels que des monomères acryliques ou méthacryliques hydroxylés, comme par exemple le 4-
20 hydroxybutyl acrylate, l'hydroxyéthyl acrylate et l'hydroxyéthyl méthacrylate. Cette polymérisation pourra s'effectuer selon un procédé radicalaire conventionnel, un procédé radicalaire contrôlé ou un procédé anionique.

25 Selon une autre possibilité encore, l'amorceur peut être un copolymère vinylique obtenu par polymérisation radicalaire contrôlée dans laquelle l'amorceur radicalaire et/ou l'agent de contrôle portent au moins une fonction hydroxyle ou thiol.

30 Les oligomères et polymères utilisés comme amorceurs peuvent avoir, par exemple, une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 1.000 à 100.000 g/mol, par exemple de

1.000 à 20.000 g/mol et un indice de polydispersité allant de 1 à 3 et par exemple de 1 à 2,6.

5 L'utilisation de tels oligomères ou polymères permet d'obtenir des copolymères à blocs linéaires, en étoile ou greffés, selon la disposition de la ou des fonction(s) hydroxyle ou thiol sur l'amorceur polymérique.

10 De préférence, le rapport molaire du monomère cyclique à l'amorceur polymérique va de 5 à 500, plus préférentiellement de 10 à 200 et, mieux, de 40 à 100.

15 Le procédé selon l'invention est avantageusement réalisé en milieu anhydre. Il est par ailleurs de préférence conduit dans un solvant non chloré qui est avantageusement un solvant aromatique tel que le toluène, l'éthylbenzène ou le xylène, mais qui peut en variante être un solvant non aromatique tel que les cétones (dont la méthyléthylcétone et la méthylisobutylcétone) et les
20 éthers et polyéthers éventuellement cycliques (dont le méthyl tertio-butyl éther, le tétrahydrofurane, le dioxane et le diméthoxyéthane). Le toluène est préféré pour une utilisation dans la présente invention. Il a en effet été démontré que ce type de solvant permettait
25 notamment d'accélérer la polymérisation.

30 En outre, les réactifs utilisés dans ce procédé sont de préférence séchés avant leur mise en œuvre, notamment par traitement sous vide, distillation ou séchage par un dessicant inerte.

Le procédé selon l'invention nécessite l'emploi d'un catalyseur, qui comprend ou est de préférence constitué,

d'un composé portant une fonction acide sulfonique. Par l'expression « fonction acide sulfonique », on entend une fonction acide libre et non un sel. Il s'agit de préférence d'un composé de formule R-SO₃H où R désigne :

- 5 - un groupe alkyle linéaire renfermant de 1 à 20 atomes de carbone ou un groupe alkyle ramifié ou cyclique renfermant de 3 à 20 atomes de carbone, éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants indépendamment choisis parmi des groupes
- 10 oxo et halo, comme par exemple le fluor, le chlore, le brome ou l'iode, ou
- un groupe aryle éventuellement substitué par au moins :
- un substituant alkyle linéaire renfermant de 1 à

15 20 atomes de carbone ou un groupe alkyle ramifié ou cyclique renfermant de 3 à 20 atomes de carbone, ledit substituant alkyle étant lui-même éventuellement substitué par au moins un groupement halogéné choisi parmi le fluor, le

20 chlore, le brome ou l'iode ou par un groupement nitro, ou

 - un groupement halogéné choisi parmi le fluor, le chlore, le brome ou l'iode, ou
 - un groupement nitro.

25

L'acide (trifluoro)méthane sulfonique et l'acide para-toluène sulfonique sont préférés pour une utilisation dans la présente invention.

30

Il s'agit préférentiellement d'un processus de catalyse homogène, en ce sens que le catalyseur se présente habituellement dans la même phase que les réactifs (monomère cyclique et amorceur) et non sous forme

supportée. Il est possible de faire varier la quantité de catalyseur mise en oeuvre dans le procédé pour ajuster le temps de réaction sans affecter le contrôle de la polymérisation. Habituellement, on préfère toutefois que le rapport molaire du composé portant la fonction acide sulfonique à chaque fonction hydroxyle ou thiol de l'amorceur soit compris entre 0,5 et 1. Le catalyseur peut être aisément éliminé en fin de réaction par neutralisation à l'aide d'une base organique encombrée telle que la diisopropyléthylamine (DIEA) puis élimination des sels d'ammonium ainsi formés, de préférence par lavage aqueux.

On préfère que le procédé selon l'invention ne mette pas en œuvre d'espèce métallique.

Ce procédé est de préférence conduit à une température allant de 20 à 105°C, plus préférentiellement de 25°C à 65°C et, mieux, de 25°C à 50°C. Il a en effet été démontré qu'il était possible d'obtenir à ces températures, par exemple à environ 30°C, des copolymères ayant des masses moléculaires M_n supérieures à 14.000 g/mol en 3 à 4 heures seulement, et avec un rendement d'au moins 90%, voire de près de 99%, sans qu'il soit nécessaire de travailler sous pression. Il s'agit là d'un avantage considérable du procédé selon l'invention.

Ce procédé est en outre de préférence conduit sous agitation. Il peut être mis en œuvre en continu ou de façon discontinue.

- Les copolymères préparés selon la présente invention présentent une masse moléculaire moyenne en nombre notée M_n , mesurée par chromatographie par perméation de gel (ou GPC), contrôlée par le rapport molaire du monomère à l'amorceur et qui peut être supérieure à 9.000 g/mol, et/ou un indice de polydispersité, traduisant la bonne homogénéité des longueurs de chaîne du polymère, inférieur à 1,5.
- Ils peuvent être utilisés dans une diversité d'applications, et en particulier comme membranes pour le traitement d'effluents liquides ou gazeux ou dans des systèmes électrochimiques de stockage d'énergie tels que des batteries lithium-ion, des supercondensateurs ou des piles à combustibles ; comme matériaux biocompatibles utilisables notamment dans le domaine pharmaceutique ou cosmétique, en particulier pour la fabrication de systèmes de vectorisation d'actifs ou comme matériau de suture ; comme additifs dans les matières plastiques et en particulier comme additifs antistatiques pour des résines polymères comme les polyesters, les polycarbonates, les polyamides ou les poly(meth)acrylates, comme composés améliorant la résistance aux chocs des résines telles que les polycarbonates transparents ou non, les polyesters, les polyamides ou les poly(meth)acrylates, ou comme plastifiants du PVC ; ou encore pour la fabrication de fibres textiles.
- L'invention concerne donc également l'utilisation d'une composition de polymère susceptible d'être obtenue suivant le procédé décrit précédemment, comme additif antistatique de résines polymères.

Elle concerne également l'utilisation de cette composition dans la fabrication d'une membrane pour le traitement d'effluents liquides ou gazeux ou dans des systèmes électrochimiques de stockage d'énergie ; comme matériau biocompatible dans le domaine pharmaceutique ou cosmétique ; comme additif améliorant la résistance aux chocs des résines ou comme plastifiant du PVC ; ou pour la fabrication de fibres textiles.

10

L'invention sera maintenant illustrée par les exemples non limitatifs suivants.

EXEMPLES

15

Préparation de copolymères d' ϵ -caprolactone

La procédure générale suivante a été utilisée pour mettre en oeuvre les procédés décrits ci-après.

20

Les alcools et le toluène ont été distillés sur sodium. L' ϵ -caprolactone a été séchée et distillée sur dihydrure de calcium (CaH_2). Le MPEG et le PEG ont été séchés sur un dessiccateur sous vide en présence de P_2O_5 . Le PTMG a été séché sous vide à 80°C . Les acides sulfoniques ont été utilisés sans purification complémentaire. La diisopropyl amine (DIEA) a été séchée et distillée sur dihydrure de calcium (CaH_2) et conservée sur hydroxyde de potassium (KOH).

30

Les tubes de Schlenk ont été séchés au pistolet chauffant sous vide afin d'éliminer toute trace d'humidité.

La réaction a été suivie par RMN ^1H , réalisée sur un
appareil BRUKER AVANCE 300, et GPC, effectuée sur un
appareil WATERS 712 WISP, réglé à 40°C, 1 ml/min, en
utilisant un étalonnage au polystyrène. Pour ce faire,
5 des échantillons ont été prélevés, neutralisés à la DIEA,
évaporés et repris dans un solvant adéquat en vue de leur
caractérisation. La RMN ^1H permet de quantifier les
degrés de polymérisation (DP) des monomères en faisant le
rapport d'intégration des signaux des $-\text{CH}_2-$ portant la
10 fonction C=O aux signaux des protons des $-\text{CH}_2-$ portant la
fonction $-\text{OH}$ initialement sur l'amorceur. Les spectres
sont enregistrés dans le chloroforme deutéré, sur un
spectromètre à 300 MHz. La GPC dans le THF permet de
déterminer la masse moléculaire moyenne en nombre M_n et
15 le degré de polydispersité (PDI) des échantillons.

Exemple 1 :

A une solution de 1,32g (1ég.) de PEG ($M_n \sim 17.000$ g/mol,
20 PDI = 1,07) dans 11ml de toluène, sont ajoutés
successivement 580 μl d' ϵ -caprolactone (40ég.,
0,45 mol.l $^{-1}$) et 12 μl d'acide trifluorométhanesulfonique
(1ég.). Le milieu réactionnel est agité sous argon à 50°C
jusqu'à conversion totale du monomère établie à partir de
25 la RMN, soit 4h.

Conversion : $\geq 99\%$

RMN ^1H : DP = 41

GPC : $M_n = 25.350$ g/mol, PDI = 1,14

30

Exemple 2 :

A une solution de 0,17g (1éq.) de PTMG ($M_n = 2.610$ g/mol, PDI = 2,09.) dans 5,5ml de toluène, sont ajoutés successivement 610 μ l d' ϵ -caprolactone (40éq., 0,9 mol.l⁻¹) et 9 μ l d'acide méthanesulfonique (1éq.). Le milieu réactionnel est agité sous argon à 30°C jusqu'à conversion totale du monomère établie à partir de la RMN, soit 1h.

Conversion : $\geq 99\%$

10 RMN ¹H: DP = 40

GPC : $M_n = 10.380$ g/mol, PDI = 1,16

Exemple 3 :

15 A une solution de 0,265 g (1 éq.) de PMPA (M_n séché = 3.450 g/mol, PDI = 2,01) dans 5 ml de toluène, sont ajoutés successivement 560 μ l d' ϵ -caprolactone (45 éq., 0,9 mol.l⁻¹) et 11 μ l d'acide trifluorométhanesulfonique (1 éq.). Le milieu réactionnel est agité sous argon à 20 30°C jusqu'à conversion totale du monomère établie à partir de la RMN, soit 1h.

Conversion : $\geq 99\%$

RMN ¹H: DP = 42

25 GPC : $M_n = 11.260$ g/mol, PDI = 1,20

Exemple 4 :

30 A une solution de 0,135 g (1 éq.) de PBA (M_n séché = 2.160 g/mol, PDI = 1,90) dans 5 ml de toluène, sont ajoutés successivement 550 μ l d' ϵ -caprolactone (40 éq., 0,9 mol.l⁻¹) et 11 μ l d'acide trifluorométhanesulfonique (1 éq.). Le milieu réactionnel est agité sous argon à

30°C jusqu'à conversion totale du monomère établie à partir de la RMN, soit 1h05.

Conversion : $\geq 99\%$

5 RMN ^1H : DP = 39

GPC : $M_n = 9.660 \text{ g/mol}$, PDI = 1,16

Exemple 5 :

10 A une solution de 0,50g (1éq.) de MPEG ($M_n \sim 8.100 \text{ g/mol}$, PDI = 1,05) dans 8,9ml de toluène, sont ajoutés successivement 440 μl d' ϵ -caprolactone (40éq., 0,45 mol.l $^{-1}$) et 9 μl d'acide trifluorométhanesulfonique (1éq.). Le milieu réactionnel est agité sous argon à 50°C
15 jusqu'à conversion totale du monomère établie à partir de la RMN, soit 3h.

Conversion : $\geq 98\%$

RMN ^1H : DP = 40

20 GPC : $M_n = 15.080 \text{ g/mol}$, PDI = 1,15

Exemple 6 :

A une solution de 68mg (1éq.) de polybutadiène Poly bd $^{\text{®}}$ -
25 R20 LM (polybutadiène de faible masse moléculaire, α -, ω -hydroxylé, de Sartomer) ($M \sim 1.200 \text{ g/mol}$, $M_n \sim 2.300 \text{ g/mol}$, PDI = 2,54) dans 4,5ml de toluène, sont ajoutés successivement 500 μl d' ϵ -caprolactone (80éq., 0,9 mol.l $^{-1}$) et 4 μl d'acide méthanesulfonique (1éq.). Le milieu
30 réactionnel est agité sous argon à 30°C pendant 4h (conversion : 100%). Le milieu est neutralisé et évaporé.

Caractérisation du produit obtenu par RMN ^1H : DP = 65

GPC : $M_n = 14.850 \text{ g/mol}$, PDI = 1,40

Exemple 7 :

5 A une solution de 164mg (1éq.) de Poly Bd[®] R45 (polybutadiène de faible masse moléculaire, α -, ω -hydroxylé, de Sartomer) ($M_w \sim 2.800 \text{ g/mol}$, $M_n \sim 5.400 \text{ g/mol}$, PDI = 2,45) dans 4,7ml de toluène, sont ajoutés successivement 520 μ l d' ϵ -caprolactone (80éq., 0,9 mol.l⁻¹)
10 et 4 μ l d'acide méthanesulfonique (1éq.). Le milieu réactionnel est agité sous argon à 30°C pendant 4h (conversion : 100%). Le milieu est neutralisé et évaporé.

RMN : DP = 53

15 GPC : $M_n = 19.800 \text{ G :mol}$, PDI = 1,36

Ces exemples montrent qu'il est possible d'obtenir en environ une heure seulement des copolymères ayant des masses moléculaires inférieures à 12.000 g/mol et en au plus quatre heures des copolymères ayant des masses
20 moléculaires supérieures à 14.000 g/mol voire à 20.000 g/mol, avec un indice de polydispersité qui reste inférieur ou égal à 1,4.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'un copolymère d'au moins un
5 monomère cyclique choisi parmi : une lactone, une
lactame, un lactide et un glycolide, comprenant l'étape
consistant à faire réagir ledit monomère cyclique avec un
amorceur polymérique, en présence d'un composé portant
une fonction acide sulfonique.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce
que la lactone est choisie parmi : l' ϵ -caprolactone, la
 δ -valérolactone, la β -butyrolactone et la γ -
butyrolactone.
- 15 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce
que la lactone est l' ϵ -caprolactone.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce
20 que la lactame est choisie parmi : la caprolactame,
l'énantholactame, la laurinlactame, la pyrrolidinone et
la pipéridone.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce
25 que le monomère cyclique est choisi parmi : les lactides
sous forme racémique, énantiomériquement pure ou méso, et
le glycolide.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à
30 5, caractérisé en ce que l'amorceur polymérique est un
polymère comportant au moins une fonction hydroxyle.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'amorceur polymérique est un oligomère ou un polymère mono- ou polyhydroxylé, choisi parmi : les (alcoxy)polyalkylène glycols ; les poly(alkyl)alkylène adipate diols ; les polydiènes éventuellement hydrogénés, α -hydroxylés ou α,ω -dihydroxylés ; les polyalkylènes mono- ou polyhydroxylés ; les polylactides contenant des fonctions hydroxy terminales ; les polyhydroxyalcanoates ; les polysaccharides modifiés ou non ; et leurs mélanges.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le polymère comportant au moins une fonction hydroxyle est choisi parmi le (méthoxy)polyéthylène glycol, le polypropylène glycol, le polytétraméthylène glycol, le poly(2-méthyl-1,3-propylène adipate)diol, le poly(1,4-butylène adipate)diol, le polybutadiène α,ω -dihydroxylé, le polyisoprène α,ω -dihydroxylé, le polyisobutylène mono- ou polyhydroxylé, le poly(3-hydroxybutyrate), le poly(3-hydroxyvalérate), l'amidon, la chitine, le chitosan, le dextran, la cellulose et leurs mélanges.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'amorceur polymérique est un polymère comportant au moins une fonction thiol.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'amorceur polymérique est choisi parmi : les polystyrènes α -thiolés ou α,ω -thiolés, les poly(méth)acrylates α -thiolés ou α,ω -thiolés, les polybutadiènes α -thiolés ou α,ω -thiolés, et leurs mélanges.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'amorceur polymérique est un co-oligomère ou un copolymère vinylique de la famille des polymères acryliques, méthacryliques, styréniques ou diéniques, qui résulte d'une co-polymérisation entre des monomères acryliques, méthacryliques, styréniques ou diéniques et des monomères fonctionnels présentant soit un groupement hydroxyle, soit un groupement thiol.

10

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le composé portant une fonction acide sulfonique est un composé de formule $R-SO_3H$ où R désigne :

- 15 - un groupe alkyle linéaire renfermant de 1 à 20 atomes de carbone ou un groupe alkyle ramifié ou cyclique renfermant de 3 à 20 atomes de carbone, éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants indépendamment choisis parmi des groupes
- 20 oxo et halo, comme par exemple le fluor, le chlore, le brome ou l'iode, ou
- un groupe aryle éventuellement substitué par au moins :
- un substituant alkyle linéaire renfermant de 1 à 25 20 atomes de carbone ou un groupe alkyle ramifié ou cyclique renfermant de 3 à 20 atomes de carbone, ledit substituant alkyle étant lui-même éventuellement substitué par au moins un groupement halogéné choisi parmi le fluor, le
- 30 chlore, le brome ou l'iode ou par un groupement nitro, ou
- un groupement halogéné choisi parmi le fluor, le chlore, le brome ou l'iode, ou

- un groupement nitro.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le composé portant une fonction acide sulfonique est l'acide (trifluoro)méthane sulfonique ou l'acide para-toluène sulfonique.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le rapport molaire du monomère cyclique à l'amorceur polymérique va de 5 à 500, de préférence de 10 à 200 et plus préférentiellement de 40 à 100.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'il est conduit dans un solvant non chloré.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'il est conduit dans un solvant aromatique non chloré tel que le toluène, l'éthylbenzène ou le xylène.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre en milieu anhydre.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que le rapport molaire du composé portant une fonction acide sulfonique à chaque fonction hydroxyle ou thiol de l'amorceur polymérique est de 1.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre à une

température allant de 20 à 105°C, plus préférentiellement de 25°C à 65°C et, mieux, de 25°C à 50°C.

5 20. Composition de polymère susceptible d'être obtenue suivant le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19.

10 21. Utilisation de la composition selon la revendication 20 comme additif antistatique de résines polymères.

15 22. Utilisation de la composition selon la revendication 20 dans la fabrication d'une membrane pour le traitement d'effluents liquides ou gazeux ou dans des systèmes électrochimiques de stockage d'énergie ; comme matériau biocompatible dans le domaine pharmaceutique ou cosmétique ; comme additif améliorant la résistance aux chocs des résines ou comme plastifiant du PVC ; ou pour la fabrication de fibres textiles

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2008/050256

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	C08G63/82	C08G63/664
	C08G69/44	C09K3/16
		D01F6/82
		D01F6/84
		D01F6/86
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)		
C08G C09K D01F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 199507 Thomson Scientific, London, GB; AN 1995-048921 XP002451529 & JP 06 329790 A (SANYO CHEM IND LTD) 29 November 1994 (1994-11-29) abstract	21
X	US 3 657 385 A (MATZNER MARKUS ET AL) 18 April 1972 (1972-04-18) column 2, line 4 - line 15 examples	20
X	US 4 873 296 A (CIAPERONI ALDEMARO [IT] ET AL) 10 October 1989 (1989-10-10) examples comparative, 3	1, 20
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
5 août 2008		20/08/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Masson, Patrick

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2008/050256

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 899 274 A (NAT STARCH CHEM INVEST [US]) 3 March 1999 (1999-03-03) page 3; claims; examples -----	20
X	US 3 557 255 A (SHARKEY WILLIAM H) 19 January 1971 (1971-01-19) examples -----	20
X	US 5 254 668 A (DOMINGUEZ RICHARD J G [US] ET AL) 19 October 1993 (1993-10-19) column 5, line 60 - column 6, line 10 examples -----	20
X	US 5 416 171 A (CHUNG LIE-ZEN [CN] ET AL) 16 May 1995 (1995-05-16) column 2, line 16 - line 37; examples -----	22
X	DATABASE WPI Week 198614 Thomson Scientific, London, GB; AN 1986-091247 XP002451530 -& JP 61 037814 A (DAICEL CHEM IND LTD) 22 February 1986 (1986-02-22) abstract -----	20,22
X	DATABASE WPI Week 199514 Thomson Scientific, London, GB; AN 1995-101942 XP002451531 -& JP 07 025993 A (DAICEL CHEM IND LTD) 27 January 1995 (1995-01-27) abstract -----	20
X	DATABASE WPI Week 199639 Thomson Scientific, London, GB; AN 1996-388624 XP002451532 -& JP 08 188627 A (DAICEL CHEM IND LTD) 23 July 1996 (1996-07-23) abstract -----	20
X	DATABASE WPI Week 199720 Thomson Scientific, London, GB; AN 1997-221821 XP002451533 -& JP 09 067430 A (DAINICHISEIKA COLOR & CHEM MFG) 11 March 1997 (1997-03-11) abstract -----	20

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2008/050256

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Week 199722 Thomson Scientific, London, GB; AN 1997-241809 XP002451534 -& JP 09 077855 A (DAICEL CHEM IND LTD) 25 March 1997 (1997-03-25) abstract</p>	20
X	<p>----- DATABASE WPI Week 199950 Thomson Scientific, London, GB; AN 1999-585977 XP002451535 -& JP 11 255870 A (DAICEL CHEM IND LTD) 21 September 1999 (1999-09-21) abstract</p>	20,22
X	<p>----- DATABASE WPI Week 200706 Thomson Scientific, London, GB; AN 2007-045950 XP002451536 -& CN 1 775 817 A (UNIV SHANGHAI JIAOTONG) 24 May 2006 (2006-05-24) abstract</p>	20,22
A	<p>----- US 3 655 631 A (FRASER JAMES R ET AL) 11 April 1972 (1972-04-11) examples</p>	1-19
X	<p>----- US 5 840 811 A (HORI YOJI [JP] ET AL) 24 November 1998 (1998-11-24) examples comparative, example, 1</p>	1,20
X	<p>----- DATABASE WPI Week 198922 Thomson Scientific, London, GB; AN 1989-163521 XP002451537 -& JP 01 108226 A (MITSUI TOATSU CHEM INC) 25 April 1989 (1989-04-25) abstract</p>	20,22
X	<p>----- US 4 452 973 A (CASEY DONALD J [US] ET AL) 5 June 1984 (1984-06-05) column 2, line 50 - line 53; examples</p>	20,22
X	<p>----- US 5 183 861 A (RIFFLE JUDY S [US] ET AL) 2 February 1993 (1993-02-02) examples</p>	20
X	<p>----- US 5 399 666 A (FORD THOMAS M [US]) 21 March 1995 (1995-03-21) column 3, line 14 - line 15; examples</p> <p>----- -/--</p>	20,22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2008/050256

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 199227 Thomson Scientific, London, GB; AN 1992-224054 XP002451538 -& JP 04 153215 A (NIPPON KAYAKU KK) 26 May 1992 (1992-05-26) abstract	1, 20
X	HIKI S ET AL: "Synthesis and characterization of hydroxy-terminated [RS]-poly(3-hydroxybutyrate) and its utilization to block copolymerization with l-lactide to obtain a biodegradable thermoplastic elastomer" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 41, no. 20, September 2000 (2000-09), pages 7369-7379, XP004200600 ISSN: 0032-3861 scheme 1	20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2008/050256

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 6329790	A	29-11-1994	JP 3202415 B2	27-08-2001
US 3657385	A	18-04-1972	CA 995386 A1	17-08-1976
US 4873296	A	10-10-1989	BR 8406778 A	22-10-1985
			CA 1265278 A1	30-01-1990
			DE 3484438 D1	16-05-1991
			EP 0156035 A2	02-10-1985
			ES 8603530 A1	16-04-1986
			IT 1170089 B	03-06-1987
			MX 163177 B	30-09-1991
			PT 79781 A	01-01-1985
EP 0899274	A	03-03-1999	US 5952405 A	14-09-1999
US 3557255	A	19-01-1971	DE 2013553 A1	08-10-1970
			FR 2035149 A5	18-12-1970
			GB 1278708 A	21-06-1972
			JP 48043667 B	20-12-1973
			NL 7004023 A	23-09-1970
US 5254668	A	19-10-1993	CA 2082667 A1	30-12-1993
			DE 69333406 D1	11-03-2004
			DE 69333406 T2	22-07-2004
			EP 0577348 A2	05-01-1994
			JP 3523889 B2	26-04-2004
			JP 6065369 A	08-03-1994
US 5416171	A	16-05-1995	NONE	
JP 61037814	A	22-02-1986	NONE	
JP 7025993	A	27-01-1995	JP 3215756 B2	09-10-2001
JP 8188627	A	23-07-1996	JP 3447832 B2	16-09-2003
JP 9067430	A	11-03-1997	JP 3106097 B2	06-11-2000
JP 9077855	A	25-03-1997	JP 3426065 B2	14-07-2003
JP 11255870	A	21-09-1999	JP 3715100 B2	09-11-2005
CN 1775817	A	24-05-2006	NONE	
US 3655631	A	11-04-1972	DE 1958211 A1	27-08-1970
			GB 1257638 A	22-12-1971
US 5840811	A	24-11-1998	NONE	
JP 1108226	A	25-04-1989	JP 2088412 C	02-09-1996
			JP 8002955 B	17-01-1996
US 4452973	A	05-06-1984	CA 1213089 A1	21-10-1986
			DE 3372103 D1	23-07-1987
			EP 0108933 A1	23-05-1984
			JP 1773283 C	14-07-1993
			JP 4061890 B	02-10-1992
			JP 59100130 A	09-06-1984

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2008/050256

Patent document cited in search report	Publication date	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 5183861	A	02-02-1993	CA	2057077 A1	24-11-1990
			EP	0473705 A1	11-03-1992
			WO	9014377 A1	29-11-1990
US 5399666	A	21-03-1995	AU	1988395 A	16-11-1995
			CA	2187625 A1	02-11-1995
			CN	1146775 A	02-04-1997
			EP	0756608 A1	05-02-1997
			FI	964217 A	18-10-1996
			JP	9512571 T	16-12-1997
			WO	9529200 A1	02-11-1995
JP 4153215	A	26-05-1992	NONE		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2008/050256

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE					
INV.	C08G63/82	C08G63/664	C08G63/08	C08G69/16	C08G69/40
	C08G69/44	C09K3/16	D01F6/82	D01F6/84	D01F6/86
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) C08G C09K D01F					
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	DATABASE WPI Week 199507 Thomson Scientific, London, GB; AN 1995-048921 XP002451529 & JP 06 329790 A (SANYO CHEM IND LTD) 29 novembre 1994 (1994-11-29) abrégé			21	
X	US 3 657 385 A (MATZNER MARKUS ET AL) 18 avril 1972 (1972-04-18) colonne 2, ligne 4 - ligne 15 exemples			20	
X	US 4 873 296 A (CIAPERONI ALDEMARO [IT] ET AL) 10 octobre 1989 (1989-10-10) exemples comparative, 3			1,20	
	-/--				
<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			
* 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			Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale		
5 août 2008			20/08/2008		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale			Fonctionnaire autorisé		
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016			Masson, Patrick		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2008/050256

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 899 274 A (NAT STARCH CHEM INVEST [US]) 3 mars 1999 (1999-03-03) page 3; revendications; exemples -----	20
X	US 3 557 255 A (SHARKEY WILLIAM H) 19 janvier 1971 (1971-01-19) exemples -----	20
X	US 5 254 668 A (DOMINGUEZ RICHARD J G [US] ET AL) 19 octobre 1993 (1993-10-19) colonne 5, ligne 60 - colonne 6, ligne 10 exemples -----	20
X	US 5 416 171 A (CHUNG LIE-ZEN [CN] ET AL) 16 mai 1995 (1995-05-16) colonne 2, ligne 16 - ligne 37; exemples -----	22
X	DATABASE WPI Week 198614 Thomson Scientific, London, GB; AN 1986-091247 XP002451530 -& JP 61 037814 A (DAICEL CHEM IND LTD) 22 février 1986 (1986-02-22) abrégé -----	20,22
X	DATABASE WPI Week 199514 Thomson Scientific, London, GB; AN 1995-101942 XP002451531 -& JP 07 025993 A (DAICEL CHEM IND LTD) 27 janvier 1995 (1995-01-27) abrégé -----	20
X	DATABASE WPI Week 199639 Thomson Scientific, London, GB; AN 1996-388624 XP002451532 -& JP 08 188627 A (DAICEL CHEM IND LTD) 23 juillet 1996 (1996-07-23) abrégé -----	20
X	DATABASE WPI Week 199720 Thomson Scientific, London, GB; AN 1997-221821 XP002451533 -& JP 09 067430 A (DAINICHISEIKA COLOR & CHEM MFG) 11 mars 1997 (1997-03-11) abrégé -----	20

-/--

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2008/050256

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE WPI Week 199722 Thomson Scientific, London, GB; AN 1997-241809 XP002451534 -& JP 09 077855 A (DAICEL CHEM IND LTD) 25 mars 1997 (1997-03-25) abrégé	20
X	DATABASE WPI Week 199950 Thomson Scientific, London, GB; AN 1999-585977 XP002451535 -& JP 11 255870 A (DAICEL CHEM IND LTD) 21 septembre 1999 (1999-09-21) abrégé	20,22
X	DATABASE WPI Week 200706 Thomson Scientific, London, GB; AN 2007-045950 XP002451536 -& CN 1 775 817 A (UNIV SHANGHAI JIAOTONG) 24 mai 2006 (2006-05-24) abrégé	20,22
A	US 3 655 631 A (FRASER JAMES R ET AL) 11 avril 1972 (1972-04-11) exemples	1-19
X	US 5 840 811 A (HORI YOJI [JP] ET AL) 24 novembre 1998 (1998-11-24) exemples comparative, example, 1	1,20
X	DATABASE WPI Week 198922 Thomson Scientific, London, GB; AN 1989-163521 XP002451537 -& JP 01 108226 A (MITSUI TOATSU CHEM INC) 25 avril 1989 (1989-04-25) abrégé	20,22
X	US 4 452 973 A (CASEY DONALD J [US] ET AL) 5 juin 1984 (1984-06-05) colonne 2, ligne 50 - ligne 53; exemples	20,22
X	US 5 183 861 A (RIFFLE JUDY S [US] ET AL) 2 février 1993 (1993-02-02) exemples	20
X	US 5 399 666 A (FORD THOMAS M [US]) 21 mars 1995 (1995-03-21) colonne 3, ligne 14 - ligne 15; exemples	20,22
	-/--	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2008/050256

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>DATABASE WPI Week 199227 Thomson Scientific, London, GB; AN 1992-224054 XP002451538 -& JP 04 153215 A (NIPPON KAYAKU KK) 26 mai 1992 (1992-05-26) abrégé</p>	1,20
X	<p>HIKI S ET AL: "Synthesis and characterization of hydroxy-terminated [RS]-poly(3-hydroxybutyrate) and its utilization to block copolymerization with l-lactide to obtain a biodegradable thermoplastic elastomer" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 41, no. 20, septembre 2000 (2000-09), pages 7369-7379, XP004200600 ISSN: 0032-3861 scheme 1</p>	20

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2008/050256

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 6329790	A	29-11-1994	JP 3202415 B2	27-08-2001
US 3657385	A	18-04-1972	CA 995386 A1	17-08-1976
US 4873296	A	10-10-1989	BR 8406778 A CA 1265278 A1 DE 3484438 D1 EP 0156035 A2 ES 8603530 A1 IT 1170089 B MX 163177 B PT 79781 A	22-10-1985 30-01-1990 16-05-1991 02-10-1985 16-04-1986 03-06-1987 30-09-1991 01-01-1985
EP 0899274	A	03-03-1999	US 5952405 A	14-09-1999
US 3557255	A	19-01-1971	DE 2013553 A1 FR 2035149 A5 GB 1278708 A JP 48043667 B NL 7004023 A	08-10-1970 18-12-1970 21-06-1972 20-12-1973 23-09-1970
US 5254668	A	19-10-1993	CA 2082667 A1 DE 69333406 D1 DE 69333406 T2 EP 0577348 A2 JP 3523889 B2 JP 6065369 A	30-12-1993 11-03-2004 22-07-2004 05-01-1994 26-04-2004 08-03-1994
US 5416171	A	16-05-1995	AUCUN	
JP 61037814	A	22-02-1986	AUCUN	
JP 7025993	A	27-01-1995	JP 3215756 B2	09-10-2001
JP 8188627	A	23-07-1996	JP 3447832 B2	16-09-2003
JP 9067430	A	11-03-1997	JP 3106097 B2	06-11-2000
JP 9077855	A	25-03-1997	JP 3426065 B2	14-07-2003
JP 11255870	A	21-09-1999	JP 3715100 B2	09-11-2005
CN 1775817	A	24-05-2006	AUCUN	
US 3655631	A	11-04-1972	DE 1958211 A1 GB 1257638 A	27-08-1970 22-12-1971
US 5840811	A	24-11-1998	AUCUN	
JP 1108226	A	25-04-1989	JP 2088412 C JP 8002955 B	02-09-1996 17-01-1996
US 4452973	A	05-06-1984	CA 1213089 A1 DE 3372103 D1 EP 0108933 A1 JP 1773283 C JP 4061890 B JP 59100130 A	21-10-1986 23-07-1987 23-05-1984 14-07-1993 02-10-1992 09-06-1984

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2008/050256

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication	
US 5183861	A	02-02-1993	CA	2057077 A1	24-11-1990
			EP	0473705 A1	11-03-1992
			WO	9014377 A1	29-11-1990
US 5399666	A	21-03-1995	AU	1988395 A	16-11-1995
			CA	2187625 A1	02-11-1995
			CN	1146775 A	02-04-1997
			EP	0756608 A1	05-02-1997
			FI	964217 A	18-10-1996
			JP	9512571 T	16-12-1997
			WO	9529200 A1	02-11-1995
JP 4153215	A	26-05-1992	AUCUN		