

ROYAUME DE BELGIQUE**SPF ECONOMIE, P.M.E.,
CLASSES MOYENNES & ENERGIE****Office de la Propriété intellectuelle****NUMERO DE PUBLICATION : 1018758A3****NUMERO DE DEPOT : 2009/0313****Classif. Internat. : C08G****Date de délivrance le : 02 Août 2011****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 2009 à 17H00 à l'Office de la Propriété Intellectuelle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : FUTERRO S.A.
Place d'Escanaffles 23, B-7760 ESCANAFFLES(BELGIQUE)

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

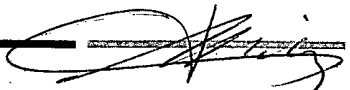
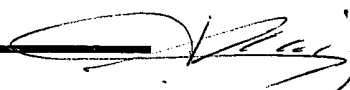
un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : STEREOCOMPLEXES DE POLY-L-LACTIDE URETHANE ET DE POLY-D-LACTIDE URETHANE ET PROCEDE D'OBTENTION.

INVENTEUR(S) : Dubois Philippe, rue Grande 1, B-4260 Ciplet (BE); Duquesne Emmanuel, rue Gustave Remson 29, B-7050 Jurbise (BE); Lison Valérie, rue Neuve 16, B-7170 La-Hestre (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 02 Août 2011
PAR DELEGATION SPECIALE :


DRISQUE S.
Conseiller
S. DRISQUE
Conseiller**.be**

Stéréocomplexes de poly-L-lactide uréthane et de poly-D-lactide uréthane et procédé d'obtention

La présente invention se rapporte à des stéréocomplexes de poly-L-lactide uréthane et de poly-D-lactide uréthane. L'invention se rapporte également à un procédé d'obtention des dits stéréocomplexes et à leurs utilisations.

Le polylactide ou acide polylactique est un polyester biodégradable bien connu. Il est généralement préparé par polymérisation par ouverture de cycle du lactide, un dimère cyclique préparé par la dépolymérisation contrôlée de l'acide lactique, ce dernier étant obtenu par la fermentation microbienne de matières premières naturelles telles que la cellulose ou l'amidon.

Utilisé initialement dans des applications biomédicales, l'intérêt pour ce biopolymère dans d'autres domaines d'application tels que l'emballage, les fibres ou le non tissé est croissant. Cependant, pour certaines applications, la stabilité thermique du polylactide est insuffisante et une dégradation du polymère est observée.

On a déjà essayé d'augmenter la stabilité thermique du poly-L-lactide ou du poly-D-lactide en formant des stéréocomplexes de poly-L-lactide et de poly-D-lactide, néanmoins, le problème réside dans le procédé d'obtention de ceux-ci. En effet, une stéréocomplexation complète entre le poly-L-lactide et le poly-D-lactide n'est observée que pour des mélanges substantiellement équimolaires rendant le procédé peu flexible et difficilement applicable industriellement. De plus, la disponibilité moindre du D-lactide actuelle, à l'origine duquel est issu le poly-D-lactide, par rapport au L-lactide affecte la rentabilité économique du procédé industriel pour l'obtention de stéréocomplexes à base de polylactide.

Il est bien connu que l'acide poly-L-lactique ou poly-L-lactide (PL-LA) et l'acide poly-D-lactique ou poly-D-lactide (PD-LA), les deux énantiomères de l'acide polylactique, présentent la particularité de pouvoir former un stéréocomplexe. Ces stéréocomplexes peuvent être obtenus en mélangeant deux solutions, l'une

contenant du poly-L-lactide, l'autre du poly-D-lactide, dans un solvant tel le CHCl_3 ou solvants analogues et en versant ce mélange dans un excès de méthanol ce qui provoque la précipitation du stéréocomplexe. L'association de chaînes de poly-L-lactide et de poly-D-lactide génère des mélanges

5 stéréocomplexes caractérisés par une température de fusion pouvant atteindre plus de 210°C dans une gamme de composition stoechiométrique et de masses molaires suffisantes. Cette température de fusion des stéréocomplexes est largement supérieure à la température de fusion des homopolysters respectifs ($\pm 170^\circ\text{C}$). Même si de tels stéréocomplexes s'avèrent intéressants du point de

10 vue de leurs propriétés thermomécaniques, leurs obtentions présentent les désavantages mentionnés ci-dessus.

Des copolymères de poly-L-lactide uréthane ou de poly-D-lactide uréthane ont aussi été développés, comme indiqué dans le document WO 2008/037773.

15 Ce document divulgue des copolymères de poly-L-lactide uréthane ayant une température de transition vitreuse supérieure à celle de l'homopolymère poly-L-lactide. Cependant, on ne montre pas dans ce document que ces copolymères ont une stabilité thermique (température de fusion) améliorée par rapport aux homopolymères pris séparément. De plus, ce document ne divulgue pas non

20 plus des stéréocomplexes de poly-L-lactide uréthane et de poly-D-lactide uréthane.

Le document WO 2008/037772 décrit aussi entre autre un procédé en masse par extrusion dans une extrudeuse (procédé d'extrusion réactive) pour

25 l'obtention de copolymères de poly-L-lactide uréthane. Les copolymères de poly-L-lactide uréthane produits se caractérisent par une température de transition vitreuse supérieure à celle de l'homopolymère poly-L-lactide. Néanmoins, la température de fusion desdits copolymères est plus faible que celle du poly-L-lactide, ce qui les rend moins stable pour les applications recherchées telle que

30 « textile » ou les applications « durables » comme l'automobile, applications pour lesquelles une tenue thermique supérieure à celle apportée par le poly-L-lactide actuellement disponible sur le marché est requise.

Il existe par conséquent un besoin d'améliorer la stabilité thermique des polylactides c'est-à-dire des polylactides ayant une température de fusion nettement plus élevée qu'environ 170°C.

- 5 D'autre part, il existe également un besoin de fournir un procédé simple et efficace pour l'obtention de ces nouveaux polylactides de stabilité thermique améliorée.

L'objet de la présente invention est de fournir des nouveaux polylactide
10 uréthanes ayant une température de fusion supérieure à celle de l'homopolymère poly-L-lactide ou poly-D-lactide ou des copolymères poly-L-lactide uréthane ou poly-D-lactide uréthane.

Un autre objet de la présente invention est de fournir de nouveaux polylactide
15 uréthanes sous forme de stéréocomplexes de poly-L-lactide uréthane et de poly-D-lactide uréthane d'une grande pureté. Par pureté, on entend toute absence de polylactide uréthanes de départ en présence avec le stéréocomplexe.

Un autre objet de la présente invention est de fournir un procédé d'obtention de
20 ces nouveaux polylactide uréthanes au départ d'un mélange en poly-L-lactide uréthane et en poly-D-lactide uréthane dans une gamme de composition massique plus large que le rapport 50/50.

Un autre objet de la présente invention est de fournir un procédé en masse pour
25 l'obtention de ces nouveaux polylactide uréthanes.

Au moins un des objets mentionnés ci-dessus est réalisé par la présente invention.

30 La demanderesse a maintenant trouvé qu'en mélangeant un poly-L-lactide uréthane avec un poly-D-lactide uréthane, on obtient un produit ayant une stabilité thermique améliorée.

La Demanderesse a maintenant trouvé des stéréocomplexes de polylactide uréthane constitués d'unités de poly-L-lactide uréthane (PL-LA uréthane) et d'unités de poly-D-lactide uréthane (PD-LA uréthane) ayant une température de fusion de loin supérieure à 170°C.

5

Pour être considéré comme stéréocomplexe, il faut que le produit comporte le moins possible d'unités monochirale de PL-LA uréthane et/ou de PD-LA uréthane car cela réduit la proportion de stéréocomplexes formés et affecte par conséquent les propriétés thermiques du produit obtenu. Dans le cas de la

10 présente invention, la quantité maximum autorisée d'unités monochirale présente avec le stéréocomplexe est celle qui induit, lors de l'analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de ce dernier, une enthalpie de fusion (ΔH_{f1}) dont la valeur est inférieure ou égale à 15% par rapport à celle mesurée sur le PL-LA uréthane ou le PD-LA uréthane de départ qui est utilisé en

15 quantité majoritaire pour la formation de ce stéréocomplexe. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle il est préférable de considérer des stéréocomplexes de polylactide uréthane comprenant de 30 à 70% en poids de PL-LA uréthane et de 70 à 30% en poids de PD-LA uréthane, bien que des stéréocomplexes formés aux dépens de gamme de composition plus large en PL-LA uréthane et PD-LA

20 uréthane soient possibles mais pas sans éviter les inconvénients mentionnés ci-dessus.

Les stéréocomplexes de PL-LA uréthane et de PD-LA uréthane de la présente invention sont renforcés par des segments rigides à fonction uréthane capables

25 d'interagir les uns avec les autres (interactions intermoléculaires) via la formation de ponts hydrogène et d'interactions dipolaires ainsi que par interaction électronique π résultant de la présence éventuelle de cycles aromatiques.

La mise en évidence de la formation d'un stéréocomplexe est réalisée par DSC.

30 Lors de cette analyse, les stéréocomplexes de la présente invention sont caractérisés par un pic de température de fusion supérieure à celle des polylactide uréthanes de départ. La température de fusion des stéréocomplexes

est comprise entre 200°C et 250°C, de préférence entre 210 et 245°C lorsque cette dernière est mesurée par DSC.

La présente invention fournit donc un stéréocomplexe de polylactide uréthane caractérisé en ce qu'il comprend de 30 à 70% en poids de poly-L-lactide

5 uréthane et 70 à 30% en poids de poly-D-lactide uréthane et a une température de fusion comprise entre 200 et 250°C mesurée par calorimétrie différentielle à balayage.

La mesure par calorimétrie différentielle à balayage se fait selon la norme
10 ISO11357-3.

De préférence, le stéréocomplexe de polylactide uréthane de la présente invention comprend de 40 à 60% en poids de poly-L-lactide uréthane et 60 à 40% en poids de poly-D-lactide uréthane. Pour cette gamme de composition, La
15 pureté du stéréocomplexe est particulièrement élevée. En effet, celui-ci se caractérise, après analyse DSC, par un pic de température de fusion unique. Par pic de température de fusion unique, on entend l'absence de pics de fusion correspondant aux PL-LA uréthanes ou aux PD-LA uréthanes de départ.

20 La demanderesse a également développé un nouveau procédé pour préparer ces stéréocomplexes au départ des monomères de L-lactide et de D-lactide. Ce procédé comprend les étapes suivantes :

- 25 a) polymériser le L-lactide pour former un prépolymère de poly-L-lactide α,ω dihydroxylé en présence d'un système catalytique,
- b) polymériser le D-lactide pour former un prépolymère de poly-D-lactide α,ω dihydroxylé en présence d'un système catalytique,
- c) mettre en contact ledit prépolymère issu de l'étape a) avec un composé diisocyanate et optionnellement une diamine ou un dialcool
30 pour former un poly-L-lactide uréthane,
- d) mettre en contact ledit prépolymère issu de l'étape b) avec un composé diisocyanate et optionnellement une diamine ou un dialcool pour former un poly-D-lactide uréthane,

- e) mélanger le poly-L-lactide uréthane et le poly-D-lactide uréthane issu respectivement des étapes c) et d) dans un rapport massique compris entre 30/70 et 70/30,
- f) récupérer le stéréocomplexe de poly-L-lactide uréthane et de poly-D-lactide uréthane.

Le terme « stéréocomplexe de polylactide uréthane » est équivalent au terme stéréocomplexe de poly-L-lactide uréthane et de poly-D-lactide uréthane.

- 10 Dans la présente invention, les termes poly-L-lactide (PL-LA) et poly-D-lactide (PD-LA) se réfèrent respectivement à un polymère dihydroxylé dans lequel la majorité des unités répétitives sont des monomères de L-lactide ou de D-lactide.

- 15 Dans la présente invention, le (S,S) lactide ou L-lactide est aussi renseigné L-L lactide pour bien insister sur le fait qu'il correspond au dimère de deux molécules du même énantiomère d'acide lactique. De même, le (R,R) lactide ou D-lactide est aussi renseigné D-D lactide.

- Dans le procédé de la présente invention, il est souhaitable d'utiliser du lactide de configuration stéréochimique D-D ou L-L ayant une pureté optique aussi
- 20 appelée pureté isomérique en L ou D d'au moins 98 % en poids, préférablement d'au moins 99,5% en poids. Une pureté isomérique d'au moins 99,8% en poids est vraiment préférée.

- De préférence, le L-L lactide utilisé dans le procédé comprend une teneur en D-D lactide inférieure à 0.5 % et le D-D lactide utilisé dans le procédé comprend
- 25 une teneur en L-L lactide inférieure à 0.5 %. De manière plus préférentielle, le L-L lactide utilisé dans le procédé comprend une teneur en D-D lactide inférieure à 0.2 % et le D-D lactide utilisé dans le procédé comprend une teneur en L-L lactide inférieure à 0.2 %.

- De préférence, la pureté chimique du lactide de départ est telle que l'acidité
- 30 résiduelle est inférieure à 20 méq/kg et l'eau résiduelle est inférieure ou égale à 200 ppm, plus préférablement inférieure ou égale à 50 ppm.

Les prépolymères de poly-L-lactide dihydroxylés (PL-LA) et de poly-D-lactide dihydroxylés (PD-LA) sont obtenus par polymérisation par ouverture de cycle respectivement du L-lactide et du D-lactide avec un premier dialcool ou une première diamine de formule $R-(X-H)_2$ dans laquelle, X est NH ou O et R est un groupe alkyle ou aryle contenant de 3 à 20 atomes de carbone, préférablement de 6 à 13 atomes de carbone. Le groupe alkyle ou aryle peut être substitué ou non. Le groupe alkyle peut être linéaire, cyclique, saturé ou non saturé. Préférablement, R est un groupe aryle. Plus préférablement, X est NH et R est un groupe aryle. Le dialcool ou la diamine est utilisé comme amorceur de la polymérisation du lactide.

Les amines suivantes peuvent être utilisées comme amorceur : 1,4-butanediamine, 1,6-hexanediamine, 1,4-cyclohexanediamine, 1,4-phényldiamine, 4,4'-diaminodiphénylméthane. Préférablement, la 1,4-phényldiamine ou la 4,4'-diaminodiphénylméthane est utilisée. Plus préférablement la 4,4'-diaminodiphénylméthane est utilisée.

Les alcools suivants peuvent être utilisés comme amorceur : 1,3-propanediol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, 1,7-heptanediol, 1,8-octanediol, xylène glycol. Préférablement, le xylène glycol est utilisé.

L'amorceur utilisé pour la préparation du PL-LA et du PD-LA peut être identique ou différent.

La concentration de lactide et d'amorceur nécessaire pour produire le PL-LA et le PD-LA est déterminée selon la masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) souhaité dudit prépolymère.

Le PL-LA et le PD-LA peuvent être caractérisés par une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) supérieure ou égale à 5.000 Dalton, préférablement supérieure ou égale à 10.000 Dalton, plus préférablement supérieure ou égale à 15.000 Dalton. Généralement, le PL-LA et le PD-LA peuvent être caractérisés

par une masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) comprise entre 5.000 et 40.000 Dalton, préférablement comprise entre 10.000 et 35.000 Dalton.

5 En fonction des propriétés mécaniques recherchées pour les stéréocomplexes de la présente invention, les masses moléculaires moyennes en nombre des prépolymères PL-LA et PD-LA (et donc la longueur des chaînes) peuvent varier. Dans le procédé de la présente invention, les masses moléculaires en nombre du PL-LA et du PD-LA peuvent être identiques ou différentes.

10 La prépolymérisation du PL-LA et du PD-LA se fait en présence d'un système catalytique et est bien connue de l'homme de l'art. Le système catalytique comprend au moins un catalyseur de formule générale: $(M)(X_1, X_2, X_3 \dots X_m)_n$, tel que décrit dans le document US 6,166,169, comme le bis(2-éthylhexanoate) d'étain, aussi appelé octanoate d'étain ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$), et optionnellement un
15 cocatalyseur, comme la triphényle phosphine $\text{P}(\text{Ph})_3$.

Les dérivés uréthane des PL-LA et PD-LA ainsi formés sont ensuite préparés. A cet effet, le PL-LA et le PD-LA sont couplés, indépendamment, à un composé diisocyanate pour former respectivement un poly-L-lactide uréthane et un poly-D-
20 lactide uréthane. Le couplage se fait éventuellement en présence d'un second diol ou diamine appelé agent d'extension.

Le composé diisocyanate, appelé agent de couplage, a pour formule générale: $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}'-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ dans laquelle R' est un groupe alkyle ou aryle ayant de 4 à
25 20 atomes de carbone, préférablement ayant de 6 à 13 atomes de carbone. L'alkyle ou l'aryle peut être substitué ou non. L'alkyle peut être linéaire, cyclique, saturé ou insaturé. Préférablement, R' est un groupe aryle.

Les composés diisocyanates suivants peuvent être cités : 1,6-hexaméthylène
30 diisocyanate (HMDI), 4,4'-dicyclohexylméthane diisocyanate, 4,4'-méthylène diphénylisocyanate (MDI), toluène diisocyanate (TDI), p-phénylène diisocyanate. Préférablement, le 4,4'-méthylène diphénylisocyanate est utilisé.

La quantité de diisocyanate à introduire, lors du couplage, est telle que le rapport molaire entre les groupes isocyanates et les groupes hydroxyles du PL-LA et du PD-LA plus les groupements fonctionnels (OH ou NH₂) soit compris entre 1 et 1,6, de préférence entre 1,1 et 1,4.

5

L'agent d'extension a pour formule générale: R''-(X')₂ dans laquelle X' est NH₂ ou OH et R'' est un groupe alkyle ou aryle ayant de 3 à 20 atomes de carbone, préférentiellement de 6 à 13 atomes de carbone. Le groupement alkyle ou aryle peut être substitué ou non. Préférentiellement, R'' est un groupe aryle.

10 La quantité d'agent d'extension ajoutée est telle que le ratio molaire entre les prépolymères dihydroxylés et l'agent d'extension soit compris dans l'intervalle 40/60 à 75/25. Parmi les amines et les alcools pouvant être utilisés comme agent d'extension, on peut citer ceux précédemment mentionnés en tant qu'amorceur.

15

L'agent d'extension et l'amorceur peuvent être identiques ou différents.

Suivant un mode de réalisation, R' est un groupe alkyle et au moins R ou R'' est un groupe aryle, préférentiellement R est un groupe aryle et R'' est un groupe alkyle
20 ou R est un groupe alkyle et R'' est un groupe aryle.

Suivant un autre mode de réalisation, R' et au moins R ou R'' est un groupe aryle, préférentiellement R est un groupe aryle et R'' est un groupe alkyle ou R est un groupe alkyle et R'' est un groupe aryle.

25

Suivant un autre mode de réalisation, R, R' et R'' sont des groupes aryles.

Suivant un mode de réalisation, le système catalytique utilisé pour la production de PL-LA uréthane et de PD-LA uréthane est le même que celui utilisé pour la
30 préparation des prépolymères PL-LA et PD-LA. Dans ce cas, une quantité supplémentaire du système catalytique utilisé pour la production des prépolymères est ajoutée pour produire le stéréocomplexe de polylactide uréthane.

Suivant un autre mode de réalisation, le système catalytique utilisé pour la production de polylactide-uréthane est celui utilisé pour la préparation des prépolymères. Dans ce mode de réalisation, aucune quantité supplémentaire du système catalytique utilisé pour la production des prépolymères n'est ajoutée
5 pour produire le stéréocomplexe de polylactide uréthane.

Suivant un mode de réalisation de l'invention, la prépolymérisation du PL-LA et du PD-LA se fait en solution, c'est à dire en présence de solvant. Dans ce cas, la
10 prépolymérisation se fait généralement dans le toluène mais d'autres solvants tels que le chloroforme, le dichlorométhane, le p-xylène, le dioxane ou l'acétonitrile peuvent être envisagés. La gamme de température se situe entre 80 et 180°C. Les temps de polymérisation s'étendent de 10 minutes à 30 heures. Les prépolymères PL-LA et PD-LA obtenus sont récupérés par précipitation dans
15 un non-solvant tel que le méthanol, l'éther ou l'heptane. Le méthanol présente l'avantage de solubiliser le monomère et donc de séparer celui-ci du polymère formé.

Suivant un autre mode de réalisation, la prépolymérisation du PL-LA et du PD-
20 LA se fait en masse, c'est à dire en absence de tout solvant, à l'état fondu. Pour la prépolymérisation, la température de mise en œuvre varie de 80°C à 220°C, préféablement entre 160 et 180°C. Le temps de polymérisation s'étend de 2 minutes à 24 heures, préféablement de 2 minutes à 8 heures, plus préféablement de 2 minutes à 1 heure.

25

En ce qui concerne l'obtention du PL-LA uréthane et du PD-LA uréthane, le procédé se fait généralement en masse. Par procédé en masse, on entend tout procédé se faisant en absence de solvant, à l'état fondu. Le temps de polymérisation s'étend de 1 à 30 minutes, préféablement de 1 à 15 minutes. Les
30 températures de mise en œuvre s'échelonnent de 140 à 250 °C, préféablement de 160 à 180°C.

Le stéréocomplexe de polylactide uréthane de la présente invention est ensuite obtenu en mélangeant le PL-LA uréthane et le PD-LA uréthane dans un rapport massique compris entre 30/70 et 70/30, préférablement compris entre 40/60 et 60/40. Plus la proportion s'écarte de manière significative du rapport 30/70-
5 70/30, plus on observe, lors de l'analyse par DSC, une proportion importante de PL-LA uréthane ou de PD-LA uréthane pur, en combinaison avec le stéréocomplexe. Si on réalise par exemple un mélange 90/10 ou 10/90, on obtient un mélange de stéréocomplexe et d'un composé majoritaire de PL-LA uréthane ou PD-LA uréthane ce qui nuit à la pureté du stéréocomplexe. Par
10 pureté, on entend l'absence de pics de fusion correspondant aux polylactide uréthanes de départ. Les stéréocomplexes de polylactide uréthane formés au départ d'un mélange de PL-LA uréthane et de PD-LA uréthane dans le rapport massique compris entre 40/60 et 60/40 sont particulièrement purs. Les stéréocomplexes de la présente invention se caractérisent par une température
15 de fusion comprise entre 200 et 250°C, de préférence comprise entre 210 et 245°C.

Suivant un mode de réalisation, le mélange du PL-LA uréthane et du PD-LA uréthane se fait en solution, généralement dans le chloroforme à température
20 ambiante mais d'autres solvants tels que le dichlorométhane ou l'acétonitrile peuvent être envisagés. Le stéréocomplexe est ensuite récupéré par évaporation du solvant.

Suivant un autre mode de réalisation, le mélange du PL-LA uréthane et du PD-
25 LA uréthane se fait en masse, à l'état fondu. Pour les gammes de composition massique de 40/60 à 60/40, le mélange se fait à une température voisine de la température de fusion du stéréocomplexe majorée de 5 à 10°C. Pour les autres gammes de composition, la température de mise en œuvre se situe entre la température de fusion des polylactide uréthanes et la température de fusion du
30 stéréocomplexe majorée de 5 à 10°C. Si une température supérieure est utilisée, le stéréocomplexe se dégrade. Le temps de mélange varie de 1 à 30 minutes, préférablement 2 à 10 minutes. Le procédé d'obtention du stéréocomplexe en masse se fait généralement en présence d'agents stabilisants et/ou

d'antioxydants bien connus par l'homme de l'art. Ces agents peuvent être ajoutés au cours de la prépolymérisation et/ou de la polymérisation et /ou du mélange. Parmi les agents stabilisant couramment utilisés, on peut citer le (2,4-diterbutylphenyl) pentaerythritol diphosphite aussi appelé Ultrinox 626.

5

Le procédé d'obtention du stéréocomplexe en masse est particulièrement bien applicable à une exploitation industrielle. En effet, il permet une obtention rapide du stéréocomplexe et permet une exploitation directe du polymère contrairement au procédé en solution à la suite duquel le polymère obtenu doit être séparé du solvant, ce qui d'une part augmente la complexité du procédé et d'autre part affecte sa rentabilité économique.

10

Lorsque la prépolymérisation des polylactides ainsi que la polymérisation des polylactide uréthanes et le mélange de ces derniers se font en masse, ces différentes étapes peuvent se faire soit en réacteur muni d'un agitateur haute viscosité ou par extrusion dans une extrudeuse (ou réacteur horizontal) à simple, double ou multiple vis sous atmosphère inerte en présence d'argon ou d'azote. Néanmoins, elle peut aussi avoir lieu sous atmosphère ambiante.

15

Lorsque l'ensemble du procédé se fait en masse, suivant un mode de réalisation de l'invention, la prépolymérisation du PL-LA et du PD-LA se fait de manière distincte en réacteur. En fin de prépolymérisation, chaque prépolymère est recueilli, mélangé séparément avec le composé diisocyanate, éventuellement en présence d'un agent d'extension. Chaque mélange est ensuite introduit de manière distincte dans une extrudeuse pour former, par extrusion, respectivement le PL-LA uréthane et le PD-LA uréthane. Après récupération, lesdits polymères sont ensuite mélangés par extrusion dans une extrudeuse, dans le rapport massique selon l'invention

20

25

30

Suivant un autre mode de réalisation, la prépolymérisation et la polymérisation se font en extrudeuse. Dans ce cas, le PL-LA est produit dans une première extrudeuse et le PD-LA est produit dans une deuxième extrudeuse. Chaque prépolymère est ensuite mélangé, indépendamment l'un de l'autre, par extrusion

avec un agent de couplage difonctionnel de type diisocyanate aliphatique ou aromatique éventuellement en présence d'un agent d'extension. La prépolymérisation et la polymérisation peuvent se faire soit dans deux extrudeuses distinctes interconnectées, soit dans la même extrudeuse. Les polymères formés sont ensuite mélangés par extrusion dans une extrudeuse dans le rapport massique selon l'invention.

La présente invention se réfère également à l'utilisation du stéréocomplexe de l'invention dans les applications telles que l'emballage, les textiles (fibres), l'électronique et l'automobile.

Exemples

Dans les exemples et exemples comparatifs, la masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) du PL-LA et du PD-LA a été déterminée par chromatographie d'exclusion stérique dans le THF à 35°C, moyennant un étalonnage au départ de huit standards de polystyrène de masses molaire moyenne en nombre connue et comprise entre 600 et 1.700.000 Dalton. L'équipement de chromatographie d'exclusion stérique utilisé est de marque Agilent Technologies 1200 Series. Les échantillons mis en solution dans du THF à raison de 0,1% (poids/volume) ont été élués à un débit de 1 ml/min à travers une précolonne PL gel 10 μ m et deux colonnes à gradient PL gel 5 μ m mixed-d. Le volume injecté est de 100 μ l.

La caractérisation thermique des polymères produits a été réalisée par DSC sur l'appareil DSC Q200 de TA Instruments. L'échantillon est placé dans une capsule en aluminium fermée hermétiquement contenant 5 à 10 mg d'échantillon à analyser, tandis que la référence est une capsule vide en aluminium. L'appareil applique une rampe de chauffe et enregistre la réponse calorimétrique ou thermique de l'échantillon par rapport à la référence. Les caractéristiques utilisées pour l'analyse thermique sont mentionnées pour chaque exemple selon l'invention ainsi que pour chaque exemple comparatif. Les valeurs reprises sont celles obtenues lors du premier passage sous flux d'azote. La caractérisation thermique des polymères s'est faite selon la norme ISO11357-3.

Pour tous les exemples et exemples comparatifs, les mentions suivantes qui apparaissent dans les tableaux ont pour signification :

L: PL-LA uréthane,

D: PD-LA uréthane,

5 T_f : température de fusion,

H_f : enthalpie de fusion,

- : non détectable

Exemples 1-4

10

1. Synthèse de polylactide α,ω dihydroxylé

1.1 Synthèse de poly-L-lactide α,ω dihydroxylé (PL-LA).

15 Le L,L-lactide caractérisé par une pureté optique supérieure à 99% a été introduit, à température ambiante et sous atmosphère inerte, dans un réacteur en verre avec 0,3% d'Ultranox 626 comme stabilisant. Le L,L-lactide est ensuite fondu avant introduction du système catalytique (mélange équimolaire de bis(2-ethyl hexanoate d'étain ou octanoate d'étain ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) et de triphénylphosphine
20 dans le toluène) et de l'amorceur, le 1,4-butanediol. Le rapport molaire lactide introduit/étain était de 5.000 et le rapport molaire lactide introduit/1,4-butanediol était de 34. La réaction de polymérisation a été réalisée à 160°C pendant 30 minutes sous agitation de 50 tours/min. Le PL-LA obtenu a été dissout dans du chloroforme, précipité dans 10 volumes de méthanol froid, filtré et séché à
25 l'étuve sous vide à 40°C.

1.2 Synthèse de poly-D-lactide α,ω dihydroxylé (PD-LA).

Les conditions de polymérisation décrites au point 1.1 ont été appliquées à la
30 synthèse du PD-LA au départ de D,D-lactide caractérisé par une pureté optique supérieure à 99%.

Les masses moléculaires moyennes en nombre du PL-LA et du PD-LA sont de 10.000 Dalton.

2. Synthèse de polylactide uréthane

2.1 Synthèse de poly-L-lactide uréthane (PL-LA uréthane)

Le PL-LA synthétisé au point 1.1 a été introduit dans un récipient, auquel le composé diisocyanate (agent de couplage), le 4,4'-méthylène diphénylisocyanate, l'agent d'extension (composé difonctionnel), le 4,4'-diaminodiphénylméthane et 0.3% d'Ultranox 626 par rapport au poids total de PL-LA ont été ajoutés juste avant introduction dans une extrudeuse Haake minilab. Le rapport molaire PL-LA/agent d'extension était de 60/40. L'agent de couplage a été ajouté de manière telle que le rapport molaire entre les groupes isocyanate du diisocyanate et les groupes hydroxyles du PL-LA plus les groupes fonctionels NH₂ de l'agent d'extension soit égal à 1,1 ($[NCO] / [OH_{PL-LA} + NH_2] = 1,1$). Le système catalytique résiduel, Sn(Oct)₂/P(Ph)₃, contenu dans le PL-LA catalyse la réaction d'extension de chaîne. La polymérisation s'est faite à 160°C, pendant 5 minutes à 75 tours/min.

2.2 Synthèse de poly-D-lactide uréthane (PD-LA uréthane)

Les conditions de polymérisation décrites au point 2.1 ont été appliquées à la synthèse du poly-D-lactide uréthane au départ du PD-LA synthétisé au point 1.2.

Les PL-LA uréthanes et PD-LA uréthanes ont été caractérisés par RMN-¹H mettant en évidence la disparition des bouts de chaînes. En effet, les protons hydroxyméthynes [$\delta\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-OH} \sim 4,4 \text{ ppm}$] du précurseur PLA α,ω -dihydroxylés ne sont plus détectables.

Les PL-LA et PD-LA uréthanes ont également été caractérisés par FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy). Cette technique d'analyse a permis de détecter les interactions de type ponts hydrogène. Le spectre infra rouge nous informe de

l'apparition de signaux au environ de $1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux -CH aromatiques, ainsi qu'aux environs de $1550\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux fonctions -NH et d'une large bande aux environs de 3500 cm^{-1} correspondant à des fonctions -OH et ponts hydrogène.

5

La caractérisation par chromatographie d'exclusion stérique n'a pas pu être réalisée en raison de l'insolubilité partielle des PL-LA et PD-LA uréthanes dans le THF, attestant de la sorte de l'augmentation des masses molaires et de l'établissement des interactions interchaines telles que mises en évidence par FTIR.

10

3. Synthèse de stéréocomplexes de PL-LA uréthane et de PD-LA uréthane en solution.

- 15 Divers mélanges de PL-LA uréthane et de PD-LA uréthane tels que produits au point 2 ont été réalisés dans les proportions massiques telles que mentionnées dans le tableau 1. Les mélanges ont été effectués, à température ambiante, en solution dans le chloroforme à une concentration de 1 g/dl . Après évaporation du solvant sous agitation à température ambiante, les échantillons ont été analysés
- 20 par DSC. L'analyse thermique s'est faite selon les caractéristiques suivantes :
- température de départ: 35°C
 - vitesse de chauffe: 10°C/min
 - température finale: 250°C
 - vitesse de refroidissement: 10°C/min
 - 25 - température finale de refroidissement: 0°C

Le tableau 1 illustre les différentes caractéristiques thermiques des mélanges PL-LA uréthane/PD-LA uréthane en fonction de la composition.

30 Tableau 1

Exemples	Composition	T_{f1} ($^\circ\text{C}$)	ΔH_{f1} (J/g)	T_{f2} ($^\circ\text{C}$)	ΔH_{f2} (J/g)
	100 % L	149,2	37,7	-	-
1	70 % L – 30 % D	-	-	208,2	48,6

2	60 % L – 40 % D	-	-	208	60,7
3	50 % L – 50 % D	-	-	208	63,4
4	40 % L – 60 % D	-	-	207,2	58
	100 % D	144,5	38,7	-	-

Pour les exemples 1 à 4, un seul pic de fusion apparaît entre 207,2 et 208,2°C. Cette température de fusion unique, plus élevée que celle du PL-LA uréthane (149,2°C) et du PD-LA uréthane (144,5°C) est interprétée comme la preuve de la formation d'un stéréocomplexe de polylactide uréthane particulièrement pur.

Exemples comparatifs 1-4

A titre comparatif, les PL-LA uréthanes et les PD-LA uréthanes utilisés pour les exemples 1-4 ont été employés pour réaliser en solution divers mélanges massiques dans les proportions telles que mentionnées dans le tableau 2. Les mélanges et l'analyse thermique ont été effectués dans les mêmes conditions que celles mentionnées pour les exemples 1-4 (voir point 3).

Le tableau 2 illustre les différentes caractéristiques thermiques des mélanges PL-LA uréthane/PD-LA uréthane en fonction de la composition.

Tableau 2

Exemples comparatifs	Composition	T _{f1} (°C)	ΔH _{f1} (J/g)	T _{f2} (°C)	ΔH _{f2} (J/g)
	100 % L	149,2	37,7	-	-
1	90 % L – 10 % D	149,9	20,4	206,7	13,8
2	80 % L – 20 % D	147,7	10,4	208,1	30
3	20 % L – 80 % D	143,7	23	206,9	23,9
4	10 % L – 90 % D	139,3	28,8	206,1	13,3
	100 % D	144,5	38,7	-	-

Les stéréocomplexes formés au départ de PL-LA uréthane et de PD-LA uréthane dans une gamme de composition en dehors de celle de l'invention contiennent une part importante de PL-LA ou de PD-LA uréthane comme en témoigne l'enthalpie de fusion, ΔH_{f1}, pour ces compositions.

Exemples 5-9

Ces exemples illustrent la formation, en solution, de stéréocomplexes de PL-LA uréthane et de PD-LA uréthane, les PL-LA et PD-LA uréthanes étant produits au départ de PL-LA et de PD-LA caractérisés par une masse moléculaire moyenne en nombre de 26.000 Dalton. L'obtention de tels prépolymères s'est faite suivant les mêmes conditions de synthèse que celles mentionnées aux points 1.1 et 1.2 hormis que le rapport molaire lactide introduit/1,4-butanediol était de 100.

- La synthèse du PL-LA uréthane et du PD-LA uréthane s'est faite ensuite au départ desdits prépolymères. Le PL-LA a été introduit dans un récipient, auquel le composé diisocyanate, le 4,4'-méthylène diphénylisocyanate ; l'agent d'extension, le 4,4'-diaminodiphénylméthane et, 0.3% d'Ultranox 626 par rapport au poids total de PL-LA ont été ajoutés juste avant introduction dans une extrudeuse Haake minilab. Le rapport molaire PL-LA/agent d'extension était de 60/40. Le composé diisocyanate a été ajouté de manière telle que le rapport molaire entre les groupes isocyanate du diisocyanate et les groupes hydroxyles du PL-LA plus les groupes fonctionels NH_2 de l'agent d'extension soit égal à 1,1 ($[\text{NCO}] / [\text{OH}_{\text{PL-LA}} + \text{NH}_2] = 1,1$). Le système catalytique résiduel, $\text{Sn}(\text{Oct})_2/\text{P}(\text{Ph})_3$, contenu dans le PL-LA catalyse la réaction d'extension de chaîne. La polymérisation s'est faite à 180°C pendant 5 minutes à 75 tours/min.

- Les mélanges de PL-LA uréthane et de PD-LA uréthane ont été réalisés en solution dans le chloroforme à une concentration de 1g/dl à la température ambiante. Après évaporation du solvant sous agitation à température ambiante, les échantillons ont été analysés par DSC. L'analyse thermique s'est faite selon les caractéristiques suivantes:

- température de départ: 35°C
- vitesse de chauffe: 10°C/min
- température finale: 250°C
- vitesse de refroidissement: 10°C/min
- température finale de refroidissement: 0°C

Le tableau 3 illustre les différentes caractéristiques thermiques des mélanges PL-LA uréthane/PD-LA uréthane en fonction de la composition.

5 Tableau 3

Exemples	Composition	T_{f1} (°C)	ΔH_{f1} (J/g)	T_{f2} (°C)	ΔH_{f2} (J/g)
	100 % L	165,2	36,6	-	-
5	70 % L – 30 % D	154,5	5,2	225,1	47,4
6	60 % L – 40 % D	-	-	226,3	63,2
7	50 % L – 50 % D	-	-	227,1	63,5
8	40 % L – 60 % D	-	-	225,1	60,7
9	30 % L – 70 % D	160,2	6,2	222,8	48,1
	100 % D	162,4	48,4	-	-

Pour les exemples 6 à 8, un pic de fusion unique apparaît entre 225,1 et 227,1°C traduisant la formation d'un stéréocomplexe particulièrement pur pour les compositions mentionnées. Cet exemple illustre aussi que lorsque les masses moléculaires des PL-LA et PD-LA utilisées pour la synthèse des polylactide uréthanes augmentent, il en résulte une augmentation de la température de fusion des stéréocomplexes formés.

Exemples comparatifs 5-8

15 Le PL-LA uréthane et le PD-LA uréthane tels qu'utilisés pour les exemples 5-9 ont été mélangés dans les proportions citées dans le tableau 4. Les mélanges et l'analyse thermique par DSC ont été réalisés dans les conditions telles que mentionnées pour ces dits exemples.

20 Tableau 4

Exemples Comparatifs	Composition	T_{f1} (°C)	ΔH_{f1} (J/g)	T_{f2} (°C)	ΔH_{f2} (J/g)
	100 % L	165,2	36,6	-	-
5	90 % L – 10 % D	162,9	28,6	223,9	15,4
6	80 % L – 20 % D	155,7	9,5	224,8	30,4

7	20 % L – 80 % D	161,4	24	224,4	27,8
8	10 % L – 90 % D	162	40,2	221,7	12,2
	100 % D	162,4	48,4	-	-

Exemples 10-14

- 5 Ces exemples illustrent la formation, en solution, de stéréocomplexes de PL-LA uréthane et de PD-LA uréthane. Le PL-LA uréthane et le PD-LA uréthane ont été produits au départ de PL-LA et de PD-LA, caractérisés par une masse moléculaire moyenne en nombre respective de 10.000 et 26.000 Dalton, dans les conditions telles que décrites précédemment. Les mélanges ont été effectués
- 10 en solution dans le chloroforme à une concentration de 1g/dl à la température ambiante. Après évaporation du solvant sous agitation à température ambiante, les échantillons ont été analysés par DSC. L'analyse thermique s'est faite selon les caractéristiques suivantes :
- température de départ: 0°C
 - 15 - vitesse de chauffe: 10°C/min
 - température finale: 250°C
 - vitesse de refroidissement: 10°C/min
 - température finale de refroidissement: 0°C
- 20 Le tableau 5 illustre les différentes caractéristiques thermiques des mélanges PL-LA uréthane/PD-LA uréthane en fonction de la composition.

Tableau 5

Exemples	Composition	T _{f1} (°C)	ΔH _{f1} (j/g)	T _{f2} (°C)	ΔH _{f2} (j/g)
	100 % L	149,5	31,4	-	-
10	70 % L – 30 % D	148,3	4,2	213,3	40,2
11	60 % L – 40 % D	-	-	213,1	51,4
12	50 % L – 50 % D	-	-	213,5	51,2
13	40 % L – 60 % D	-	-	213,4	54,9
14	30 % L – 70 % D	166,5	7,1	213,4	43,3
	100 % D	167,6	51,7	-	-

Lors du mélange d'un PL-LA uréthane, synthétisé au départ de PL-LA possédant une masse moléculaire plus faible (M_n : 10.000 Dalton), avec un PD-LA uréthane synthétisé au départ de PD-LA possédant une masse moléculaire plus élevée (5 M_n : 26.000 Dalton), on observe également le phénomène de formation de stéréocomplexes purs pour les exemples 11 à 13.

Exemples comparatifs 9-12

Le PL-LA uréthane et le PD-LA uréthane tels qu'utilisés pour les exemples 10-14 10 ont été mélangés dans les proportions citées dans le tableau 6. Les mélanges et l'analyse thermique par DSC ont été réalisés selon les conditions telles que mentionnées pour ces dits exemples.

Tableau 6

Exemples Comparatifs	Composition	T_{f1} (°C)	ΔH_{f1} (J/g)	T_{f2} (°C)	ΔH_{f2} (J/g)
	100 % L	149,5	31,4	-	-
9	90 % L – 10 % D	149,7	22,2	211	14,7
10	80 % L – 20 % D	149,9	13,6	213,1	22,3
11	20 % L – 80 % D	166,7	22,3	211,6	24,1
12	10 % L – 90 % D	167,3	38	210,2	11,9
	100 % D	167,6	51,7	-	-

15

Exemple 15

Cet exemple illustre la formation en masse, c'est à dire en absence de solvant, de stéréocomplexes de PL-LA uréthane et de PD-LA uréthane.

Des prépolymères de PL-LA et de PD-LA de masse moléculaire moyenne en 20 nombre de 18.000 Dalton ont d'abord été synthétisés suivant les mêmes conditions que celles mentionnées aux points 1.1 et 1.2. hormis que le rapport molaire lactide introduit /1,4-butanediol était de 70.

La synthèse du PL-LA uréthane et du PD-LA uréthane s'est faite ensuite au 25 départ desdits prépolymères. Le PL-LA a été introduit dans un récipient, auquel le 4,4'-méthylène diphenylisocyanate ; l'agent d'extension, le 4,4'-

diaminodiphénylméthane et 0.3% d'Ultranox 626 par rapport au poids total de PL-LA ont été ajoutés juste avant introduction dans une extrudeuse Haake minilab. Le rapport molaire PL-LA/agent d'extension était de 60/40. Le composé diisocyanate a été ajouté de manière telle que le rapport molaire entre les

5 groupes isocyanate du diisocyanate et les groupes hydroxyles du PL-LA plus les groupes fonctionnels NH_2 de l'agent d'extension soit égal à 1,1 ($[\text{NCO}] / [\text{OH}_{\text{PL-LA}} + \text{NH}_2] = 1,1$). Le système catalytique résiduel, $\text{Sn}(\text{Oct})_2/\text{P}(\text{Ph})_3$, contenu dans le PL-LA catalyse la réaction d'extension de chaîne. La polymérisation s'est faite à 170°C pendant 5 minutes à 75 tours/min.

10

Le PL-LA uréthane et le PD-LA uréthane ainsi produits ont ensuite été mélangés en quantité équivalente (50/50) dans une extrudeuse Haake minilab. Le mélange a eu lieu pendant 2 minutes à 230°C avec une vitesse de rotation de 150 tours/min. L'analyse thermique des échantillons s'est faite par DSC selon les

15 caractéristiques suivantes :

- température de départ: -40°C
 - vitesse de chauffe: 10°C/min
 - température finale: 250°C
 - vitesse de refroidissement: 20°C/min
- 20 - température finale de refroidissement: -40°C

On observe le phénomène de stéréocomplexation unique avec la disparition des pics de fusion correspondant aux PL-LA uréthane et PD-LA uréthane introduits. Le tableau 7 illustre les résultats obtenus.

25

Tableau 7.

Exemples	Composition	T_{f1} (°C)	ΔH_{f1} (J/g)	T_{f2} (°C)	ΔH_{f2} (J/g)
	PL-LA uréthane (L)	161,5	40,1	-	-
	PD-LA uréthane (D)	161,0	44,7	-	-
15	50% L – 50 % D	-	-	215,7	68,1

Exemple 16

Le PL-LA uréthane et le PD-LA uréthane synthétisés au départ de PL-LA et de PD-LA de masse moléculaire moyenne en nombre de 26.000 Dalton ont été mélangés en quantité équivalente (50/50) en présence de 0,3% d'Ultranox 626 dans une extrudeuse Haake minilab. Le mélange a eu lieu en masse, c'est à dire en absence de solvant, pendant 5 minutes à 230°C avec une vitesse de rotation de 75 tours/min. L'analyse thermique des échantillons s'est faite par DSC selon les caractéristiques suivantes :

- température de départ: 35°C
- 10 - vitesse de chauffe: 10°C/min
- température finale: 250°C
- vitesse de refroidissement: 10°C/min
- température finale de refroidissement: 0°C

15 Le tableau 6 illustre les résultats obtenus.

Tableau 8

Exemple	Composition	T _{f1} (°C)	ΔH _{f1} (J/g)	T _{f2} (°C)	ΔH _{f2} (J/g)
	PL-LA uréthane (L)	165,7	48,6	-	-
	PD-LA uréthane (D)	163,4	49,6	-	-
16	50% L – 50 % D	-	-	234,2	81,27

L'analyse par DSC du mélange présente un seul pic de fusion à 234,2°C
20 représentatif de la présence d'un stéréocomplexe pur.

Revendications

1. Stéréocomplexe de polylactide uréthane caractérisé en ce qu'il comprend de 30 à 70% en poids de poly-L-lactide uréthane et 70 à 30% en poids de poly-D-lactide uréthane et a une température de fusion comprise entre 200 et 250°C mesurée par calorimétrie différentielle à balayage selon la norme ISO11357-3.
2. Stéréocomplexe de polylactide uréthane selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il comprend de 40 à 60% en poids de poly-L-lactide uréthane et 60 à 40% en poids de poly-D-lactide uréthane.
3. Stéréocomplexe de polylactide uréthane selon les revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que le poly-L-lactide et le poly-D-lactide α,ω dihydroxylé utilisés pour l'obtention du poly-L-lactide uréthane et du poly-D-lactide uréthane ont respectivement une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure ou égale à 5.000 Dalton, de préférence supérieure ou égale à 10.000 Dalton.
4. Procédé d'obtention d'un stéréocomplexe selon les revendications 1 à 3 comprenant les étapes suivantes :
 - a) polymériser le L-lactide pour former un prépolymère de poly-L-lactide α,ω dihydroxylé en présence d'un système catalytique,
 - b) polymériser le D-lactide pour former un prépolymère de poly-D-lactide α,ω dihydroxylé en présence d'un système catalytique,
 - c) mettre en contact ledit prépolymère issu de l'étape a) avec un composé diisocyanate et optionnellement une diamine ou un dialcool pour former un poly-L-lactide uréthane,
 - d) mettre en contact ledit prépolymère issu de l'étape b) avec un composé diisocyanate et optionnellement une diamine ou un dialcool pour former un poly-D-lactide uréthane,

- e) mélanger le poly-L-lactide uréthane et le poly-D-lactide uréthane issu respectivement des étapes c) et d) dans un rapport massique compris entre 30/70 et 70/30,
- f) récupérer le stéréocomplexe de poly-L-lactide uréthane et de poly-D-lactide uréthane.
- 5
5. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que l'étape e) se fait dans un rapport massique compris entre 40/60 et 60/40.
- 10
6. Procédé selon une des revendications 4 à 5 caractérisé en ce que le L-lactide utilisé dans l'étape a) et le D-lactide utilisé dans l'étape b) a une pureté isomérique d'au moins 98%, préférablement d'au moins 99,5%, plus préférablement d'au moins 99,8%.
- 15
7. Procédé selon une des revendications 4 à 6 caractérisé en ce que la polymérisation du L-lactide à l'étape a) se fait en présence d'un diol ou d'une diamine de formule $R1-(X-H)_2$ dans laquelle X est NH ou O et R1 est un groupe alkyle ou aryle contenant de 3 à 20 atomes de carbone.
- 20
8. Procédé selon une des revendications 4 à 6 caractérisé en ce que la polymérisation du D-lactide à l'étape b) se fait en présence d'un diol ou d'une diamine de formule $R1-(X-H)_2$ dans laquelle X est NH ou O et R1 est un groupe alkyle ou aryle contenant de 3 à 20 atomes de
- 25
- carbone.
9. Procédé selon une des revendications 7 ou 8 caractérisé en ce que la polymérisation du L-lactide ou du D-lactide se fait en présence d'une diamine dans laquelle R1 est un groupe aryle contenant de 3 à 20
- 30
- atomes de carbone.

- 5 10. Procédé selon une des revendications 4 à 9 caractérisé en ce que les masses moléculaires moyenne en nombre du prépolymère de poly-L-lactide α,ω dihydroxylé issu de l'étape a) et du prépolymère de poly-D-lactide α,ω dihydroxylé issu de l'étape b) sont identiques.
- 10 11. Procédé selon une des revendications 4 à 9 caractérisé en ce que les masses moléculaires moyenne en nombre du prépolymère de poly-L-lactide α,ω dihydroxylé issu de l'étape a) et du prépolymère de poly-D-lactide α,ω dihydroxylé issu de l'étape b) sont différentes.
- 15 12. Procédé selon les revendications 3 à 11 caractérisé en ce que les étapes a), b), e) se font en solution à température ambiante et les étapes c) et d) se font en masse
13. Procédé selon les revendications 3 à 11 caractérisé en ce que les étapes a) à e) se font en masse.
- 20 14. Utilisation d'un stéréocomplexe selon les revendications 1 à 3 dans les applications telles que l'emballage, les textiles, l'électronique, l'automobile.

AbrégéStéréocomplexes de poly-L-lactide uréthane et de poly-D-lactide uréthane et procédé d'obtention

Stéréocomplexe de poly-L-lactide uréthane et de pol-D-lactide uréthane et
procédé d'obtention desdits stéréocomplexes comprenant la polymérisation du
5 L-lactide et du D-lactide, en présence d'un système catalytique, pour former
respectivement un prépolymère de poly-L-lactide et de poly-D-lactide, les dits
prépolymères étant ensuite mis en contact avec un composé diisocyanate et
optionnellement une diamine ou un dialcool pour former respectivement un poly-
L-lactide uréthane et un poly-D-lactide uréthane. Les polymères ainsi formés
10 sont ensuite mélangés dans un rapport massique compris entre 30/70 et 70/30
pour former le stéréocomplexe. L'invention se réfère également aux utilisations
desdits stéréocomplexes.

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL ETABLI EN VERTU DE L'ARTICLE 21 § 9 DE LA LOI BELGE SUR LES BREVETS D'INVENTION DU 28 MARS 1984

IDENTIFICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE		REFERENCE DU DEPOSANT OU DU MANDATAIRE	
Demande nationale belge n° 2009/00313		Date du dépôt 18-05-2009	
		Date de priorité revendiquée	
Déposant (Nom) FUTERRO S.A.			
Date de la requête d'une recherche de type international 17-07-2009		Numéro attribué par l'administration chargée de la recherche internationale à la requête d'une recherche de type international SN 52575	
I. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE (en cas de plusieurs symboles de la classification, les indiquer tous)			
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB C08G18/32 C08G18/42			
II. DOMAINES RECHERCHES			
Documentation minimale consultée			
Système de classification		Symboles de la classification	
IPC		C08G	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents font partie des domaines consultés			
III. ☐ IT A ETE ESTIME QUE CERTAINES REVENDICATIONS NE POUVAIENT FAIRE L'OBJET D'UNE RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)			
IV. ☐ ABSENCE D'UNITE DE L'INVENTION ET/OU CONSTATATION RELATIVE A L'ETENDUE DE LA RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)			

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Demande de recherche No

BE 200900313

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C08G18/32 C08G18/42

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

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 réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2009/042837 A1 (NATUREWORKS LLC [US]; GREENE ROBERT A [US]; KAMANN CHAD HENRY [US]; KO) 2 avril 2009 (2009-04-02) * page 1, ligne 7-8 * * exemples 1-2 * * revendication 1 * -----	1-14

☐ 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 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, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *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
- *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 de type international a été effectivement achevée

8 septembre 2009

Date d'expédition du rapport de recherche de type international

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

Bezard, Stéphane

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande de recherche n°

BE 200900313

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2009042837	A1	02-04-2009	AUCUN



OPINION ÉCRITE

Dossier N° SN52575	Date du dépôt (jour/mois/année) 18.05.2009	Date de priorité (jour/mois/année)	Demande n° BE200900313
Classification internationale des brevets (CIB) INV. C08G18/32 C08G18/42			
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 Bezard, Stéphane
---	-------------------------------

OPINION ÉCRITE

Demande n°

BE200900313

Cadre n°I 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°
BE200900313

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	1-14
	Non : Revendications	
Activité inventive	Oui : Revendications	1-14
	Non : Revendications	
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications	1-14
	Non : Revendications	

2. Citations et explications

voir feuille séparée

Concernant le 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 WO 2009/042837 A1 (NATUREWORKS LLC [US]; GREENE ROBERT A [US]; KAMANN CHAD HENRY [US]; KO) 2 avril 2009 (2009-04-02)

2. Nouveauté:

2.1. La présente demande révèle un stéréocomplexe de polylactide uréthane caractérise en ce qu'il comprend plus de 30 à 70% en poids de poly-L-lactide uréthane et 70 à 30% en poids de poly-D-lactide uréthane et a une température de fusion comprise entre 200 et 250 °C mesurée par calorimétrie différentielle à balayage selon la norme ISO11357-3.

2.2. Le document D1 décrit un procédé pour fabriquer des fibres, lesquelles comportent une partie extérieure constituée de segments polylactidiques. L'exemple 1 de D1 décrit la composition de cette partie extérieure, laquelle comprend un stéréocomplexe 50/50 de poly-L-lactide et de poly-D-lactide qui présente un point de fusion de 220 °C (voir page 15 lignes 12-16 de D1). Cependant, aucune réaction avec des isocyanates n'est mentionnée. Par conséquent, l'objet des revendications indépendantes 1, 4 et 14 ainsi que l'objet des revendications dépendantes 2-3 et 5-13 semble nouveau.

3. Inventive step:

3.1. Le document D1, qui est considéré comme étant l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1, décrit un procédé pour fabriquer des fibres, lesquelles comportent une partie extérieure constituée de segments polylactidiques. L'exemple 1 de D1 décrit la composition de cette partie extérieure, laquelle comprend un stéréocomplexe 50/50 de poly-L-lactide et de poly-D-lactide qui présente un point de fusion de 220 °C (voir page 15 lignes 12-16 de D1).

L'objet de la revendication 1 diffère de ce document D1 en ce que les polylactides ne sont pas mis en contact avec des composés diisocyanates. L'effet technique apporté par cette différence n'est pas clair car il n'existe pas d'exemples comparatifs démontrant cet effet. Par conséquent, le problème technique objectif que la présente invention se propose de résoudre peut donc être considéré comme comment trouver une composition alternative de celle décrite par le document D1. La solution à ce problème proposée dans la revendication 1 de la présente demande est considérée comme impliquant une activité inventive, et ce pour les raisons suivantes: aucun document de l'état de la technique ne suggère l'urethanisation de stéréocomplexes de polylactides.

Par conséquent, l'objet des revendications indépendantes 1, 4 et 14 ainsi que l'objet des revendications dépendantes 2-3 et 5-13 semble inventif.