

(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 octobre 2012 (04.10.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/131252 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08K 5/101 (2006.01) *C08L 1/02* (2006.01)
C08L 67/00 (2006.01) *C08L 3/02* (2006.01)
C08L 67/02 (2006.01) *C08L 101/16* (2006.01)
C08L 67/04 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2012/050647

(22) Date de dépôt international :
28 mars 2012 (28.03.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
11 52525 28 mars 2011 (28.03.2011) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **VALA-GRO CARBONE RENOUVELABLE POITOU-CHARENTES** [FR/FR]; 40 avenue du Recteur Pineau, F-86022 Poitiers (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **BARBIER, Jacques** [FR/FR]; 24 Allée Fousserettes, F-86360 Montamisé (FR). **DEVER, Cédric** [FR/FR]; 53 rue de la Haute Payre, F-86130 Jaunay-clan (FR).

(74) Mandataire : **CENATIEMPO, Julie**; **AQUINOV**, Allée de la Forestière, F-33750 Beychac et Caillau (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii))
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

Publiée :

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

(54) Title : USE OF A BIODEGRADABLE LACTIDE OLIGOMER AS PLASTICIZER

(54) Titre : UTILISATION D'UN OLIGOMERE DE LACTIDE BIODEGRADABLE COMME PLASTIFIANT

(57) Abstract : The subject of the invention is the use of a biodegradable lactide oligomer, obtained by a process comprising at least one step of polymerization of the lactide via ring opening in the presence of a functional agent chosen from fatty acids and fatty alcohols, as a plasticizer for formulations based on biodegradable polymers and/or vegetable flours.

(57) Abrégé : L'objet de l'invention est l'utilisation d'un oligomère de lactide biodégradable, obtenu par un procédé comprenant au moins une étape de polymérisation du lactide par ouverture de cycle en présence d'un agent fonctionnel choisi parmi les acides gras et les alcools gras, en tant que plastifiant pour des formulations à base de polymères biodégradables et/ou de farines végétales.



WO 2012/131252 A1

UTILISATION D'UN OLIGOMERE DE LACTIDE BIODEGRADABLE COMME PLASTIFIANT

La présente invention se rapporte à un procédé de fabrication d'un oligomère biodégradable de lactide.

L'invention couvre aussi le produit obtenu et son utilisation en tant que plastifiant de polymères ou de composites polymères/farines végétales.

5 Actuellement on assiste à un développement industriel considérable des matériaux biodégradables. Les matériaux à biodégradabilité contrôlée sont de plus en plus recherchés, en particulier les matériaux aptes à se dégrader en milieu naturel, sans nécessiter d'apport spécifique de micro-organismes.

Ces matériaux, à base de polymères biodégradables ou de mélanges de polymères
10 biodégradables et de farines végétales, sont généralement utilisés par la mise en œuvre de techniques de type injection, extrusion soufflage, extrusion gonflage, calandrage, etc., qui demandent une fluidité importante à l'état fondu.

Or, les polymères biodégradables et les mélanges polymères biodégradables/farines végétales présentent une fluidité faible à l'état fondu.

15 Une solution utilisée pour améliorer la fluidité de ces matériaux est de leur ajouter un plastifiant, par exemple un phtalate, un benzoate, un époxyde, etc., qui permet de générer un produit flexible, résistant et plus facile à manipuler.

Toutefois les plastifiants actuellement employés dans l'industrie des polymères sont d'origine pétrochimique, non renouvelables, et ne sont pas biodégradables.

20 On se retrouve donc au final avec des matériaux qui ne sont pas écologiques et qui ne se dégradent pas entièrement.

Il existe donc un besoin pour un produit capable d'améliorer la fluidité à l'état fondu des polymères biodégradables et des formulations à base de polymères biodégradables, en conservant leurs propriétés mécaniques et leur caractère dégradable.

- 5 C'est ce à quoi répond la présente invention en proposant un procédé de fabrication d'un oligomère biodégradable de lactide, utilisable en tant que plastifiant biodégradable.

Le procédé d'obtention selon l'invention comprend au moins une étape de polymérisation par ouverture de cycle en présence d'un agent fonctionnel choisi
10 parmi les acides gras ou les alcools gras.

L'oligomère à base de lactide, obtenu par la mise en œuvre du procédé selon l'invention, est utilisable comme plastifiant biodégradable pour améliorer la fluidité à l'état fondu des formulations à base de polymères biodégradables et/ou de farines végétales.

- 15 Avantageusement, cet oligomère à base de lactide est dégradable en milieu naturel et n'est pas néfaste pour l'environnement.

D'autres caractéristiques et avantages ressortiront de la description en détail du procédé d'obtention selon l'invention qui va suivre, suivant un mode de réalisation, non limitatif, illustré de deux exemples particuliers.

20

I. Procédé d'obtention d'un oligomère à base de lactide selon l'invention

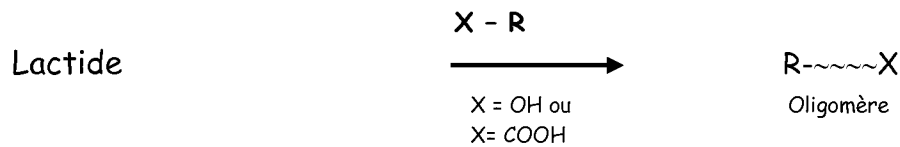
Le procédé selon l'invention consiste à polymériser le lactide par ouverture de cycle en présence d'un agent fonctionnel choisi parmi les acides gras ou les alcools gras pour former un oligomère fonctionnalisé.

- 25 Le rapport molaire lactide / agent fonctionnel est compris entre 2 et 1000.

Selon un mode de réalisation préféré, le procédé selon l'invention consiste à polymériser le lactide par ouverture de cycle en présence d'un agent fonctionnel

choisi parmi les acides gras ou les alcools gras pour former un oligomère fonctionnalisé.

La réaction qui se produit est la suivante :



De manière préférentielle, on utilise comme lactide le L-lactide, le D-lactide ou le LD-lactide ou un mélange des trois isomères.

La polymérisation est effectuée sous vide à haute température :

- la pression est comprise entre 1 et 900mbar, plus particulièrement entre 20 et 600mbar,
- la température est comprise entre 100 et 200°C, plus particulièrement entre 140 et 200°C.

Préférentiellement, la polymérisation est réalisée en présence de catalyseurs, qui permettent d'augmenter la vitesse de la réaction.

Parmi les catalyseurs susceptibles d'être utilisés pour la présente invention, on peut citer les métaux des groupes I, II, III et IV du tableau périodique, ou des sels à base de ces métaux. En particulier, on peut citer l'octoate d'étain, le dichlorure d'étain, l'acide sulfurique, le butoxyde de titane, l'isopropoxyde de titane, l'oxyde d'étain, l'oxyde d'antimoine, le dilaurate de dibutylétain et l'acétylacétonate de zircon.

De manière préférentielle, on utilise l'acide oléique, linoléique ou palmitique comme agent fonctionnel. On peut également utiliser à titre d'exemple adapté l'alcool stéarique ou oléique.

On obtient ainsi un oligomère fonctionnalisé acide ou hydroxyle.

II. Caractérisation des oligomères à base de lactide obtenus selon l'invention

Les oligomères fonctionnalisés obtenus selon l'invention sont biodégradables et présente :

- une masse molaire moyenne en nombre faible comprise entre 500 et 5000 g/mol,
- 5 - un indice de polydispersité faible, généralement compris entre 1 et 2, et
- une structure amorphe avec une température de transition vitreuse comprise entre 10 et 70 °C.

10 Ces oligomères peuvent être utilisés pour améliorer la fluidité à l'état fondu de polymères ou de composites polymères/farines végétales.

A titre d'exemple, les polymères peuvent être choisis parmi :

- l'amidon et les mélanges d'amidon,
- les polypeptides,
- le polyvinylalcool,
- 15 - les polyhydroxyalkanoates, polyhydroxybutyrates et polyhydroxyvalerates,
- l'acide polylactique et les polylactates,
- le polychlorure de vinyle, et
- les polyoléfines,
- 20 - les dérivés cellulosiques comme l'acétate de cellulose, et
- les polyesters.

Les farines végétales peuvent être choisies parmi :

- les farines céréalières amylacées, telles que les farines de blé, maïs ou seigle,
- 25 - les farines de protéines, telles que les farines de féverole, lupin, colza, tournesol, soja ou caséine, et
- les farines lignocellulosiques, telles que des fibres du bois, chanvre ou lin.

Très préférentiellement, l'oligomère de lactide selon l'invention est utilisé à une teneur massique inférieure ou égale à 8% dans la formulation dans laquelle il est intégré. Au-delà de cette teneur, les résultats obtenus ne sont pas adaptés à une utilisation comme plastifiant, en particulier du fait de phénomènes de migration.

5

III. Exemples : oligomères de lactide

Pour les deux exemples qui suivent :

- les indices d'acide, définis par la masse de potasse nécessaire à la neutralisation de 1g de polymère, ont été déterminés par dosage de la norme DIN 53402,
- les propriétés thermiques des matériaux ont été obtenues par calorimétrie par balayage différentiel,
- les caractéristiques en traction des matières plastiques ont été déterminées selon la norme ISO/R 527, et
- l'indice de fluidité à l'état fondu des matières plastiques suit la norme ISO 1133.

10

15

III.1. Exemple 1

a - Procédé d'obtention d'un oligomère d'acide lactique

On chauffe entre 160 et 190°C un ballon contenant un mélange de L-lactide, d'acide oléique (entre 1 et 4% molaire vis-à-vis de l'acide lactique) et d'octoate d'étain (entre 0,1 et 2% massique de la masse totale), et on le connecte à un évaporateur rotatif.

20

Le montage est placé sous pression réduite afin d'éliminer l'eau produite par les réactions de condensation.

25

A t=0, le mélange est placé à 800mbar.

Après trente minutes, la pression est diminuée progressivement jusqu'à 25mbar.

La réaction est arrêtée après 3 heures, et on récupère un oligomère.

L'oligomère obtenu présente les caractéristiques suivantes :

- il est amorphe avec une température de transition vitreuse de 43°C, et
- il possède un indice d'acide de 30 mg KOH/g.

5 b - Utilisation de l'oligomère d'acide lactique dans une formulation à base d'acide polylactique (PLA)

On réalise le mélange A suivant :

- 75% en masse d'acide polylactique,
- 20% en masse de farine de blé, et
- 10 - 5% en masse de glycérol.

On réalise le mélange B suivant :

- 75% en masse d'acide polylactique,
- 20% en masse de farine de blé,
- 6,6 % en masse de glycérol, et
- 15 - 5% en masse de l'oligomère de lactide obtenu selon le procédé

III.1.a.

Les mélanges A et B sont extrudés à 180°C à l'aide d'une extrudeuse baxis corotative.

20 Les composés (A) et (B) obtenus par granulation des mélanges A et B sont injectés sur une presse afin de déterminer leurs caractéristiques de traction et leur indice de fluidité à l'état fondu.

25 Les résultats obtenus pour le composé (B) contenant l'oligomère de lactide selon l'invention sont présentés dans le tableau ci-dessous, les caractéristiques du composé (A) étant utilisées comme référence en base 100 :

	Composé (A)	Composé (B) (contenant l'oligomère de lactide)
Indice de fluidité à l'état fondu (g/10min, 2,16Kg/190°C)	100	1900
Contrainte maximale (MPa)	100	90
Allongement à contrainte maximale (%)	100	160
Contrainte à la rupture (MPa)	100	95
Allongement à la rupture (%)	100	180
Module de traction (MPa)	100	80

On constate que l'ajout d'un oligomère de lactide obtenu selon l'invention permet d'augmenter très sensiblement la fluidité à l'état fondu tout en diminuant la rigidité du mélange PLA-farine. L'oligomère de lactide obtenu selon l'invention joue donc bien un rôle de plastifiant.

De plus, des études de biodégradabilité ont montré que le composé (B) présente des caractéristiques de biodégradabilité analogues à celles du composé (A). Ainsi l'ajout d'un oligomère de lactide obtenu selon l'invention conserve le caractère biodégradable du mélange PLA-farine.

10 III.2. Exemple 2

a - Procédé d'obtention d'un oligomère d'acide lactique

On chauffe entre 160 et 190°C un ballon contenant un mélange de L-lactide, d'acide oléique (entre 1 et 4% molaire vis-à-vis de l'acide lactique) et d'octoate d'étain (entre 0,1 et 2% massique de la masse totale), et on le connecte à un évaporateur rotatif.

Le montage est placé sous pression réduite afin d'éliminer l'eau produite par les réactions de condensation.

A t=0, le mélange est placé à 800mbar.

Après une heure, la pression est diminuée progressivement jusqu'à 25mbar.

La réaction est arrêtée après 6 heures, et on récupère un oligomère :

L'oligomère obtenu présente les caractéristiques suivantes :

- 5
- il est amorphe avec une température de transition vitreuse de 46°C, et
 - il possède un indice d'acide de 22mg KOH/g.

b - Utilisation de l'oligomère de lactide dans une formulation à base d'acide polylactique

10 On réalise le mélange A suivant :

- 50% en masse d'acide polylactique,
- 45% en masse de farine de blé, et
- 5% en masse de glycérol.

On réalise le mélange B suivant :

- 15
- 50% en masse d'acide polylactique,
 - 45% en masse de farine de blé,
 - 5% en masse de l'oligomère d'acide lactique obtenu selon le procédé III.2.a.

20 Les mélanges A et B sont extrudés à 170°C à l'aide d'une extrudeuse baxis corotative.

Les composés (A) et (B) obtenus par granulation des mélanges A et B sont injectés sur une presse afin de déterminer leurs caractéristiques de traction et leur indice de fluidité à l'état fondu.

25 Les résultats obtenus pour le composé (B) contenant l'oligomère de lactide selon l'invention sont présentés dans le tableau ci-dessous, les caractéristiques du composé (A) étant utilisées comme référence en base 100 :

	Composé (A)	Composé (B) (contenant l'oligomère de lactide)
Indice de fluidité à l'état fondu (g/10min, 2,16Kg/190°C)	100	400
Contrainte maximale (MPa)	100	95
Allongement à contrainte maximale (%)	100	80
Contrainte à la rupture (MPa)	100	110
Allongement à la rupture (%)	100	80
Module de traction (MPa)	100	95

On constate que l'ajout d'un oligomère d'acide lactique obtenu selon l'invention permet d'augmenter la fluidité à l'état fondu, d'augmenter les contraintes et de diminuer les allongements du mélange acide polylactique-farine. L'oligomère de lactide obtenu selon l'invention joue donc bien un rôle de plastifiant.

De plus, des études de biodégradabilité ont montré que le composé (B) présente des caractéristiques de biodégradabilité analogues à celles du composé (A). Ainsi l'ajout d'un oligomère de lactide obtenu selon l'invention conserve le caractère biodégradable du mélange acide polylactique-farine.

REVENDICATIONS

1. Utilisation d'un oligomère de lactide biodégradable, obtenu par un procédé comprenant au moins une étape de polymérisation du lactide par ouverture de cycle en présence d'un agent fonctionnel choisi parmi les acides gras et les alcools gras, en tant que plastifiant pour des formulations à base de polymères biodégradables et/ou de farines végétales.

2. Utilisation d'un oligomère de lactide biodégradable selon la revendication 1, pour améliorer la fluidité à l'état fondu des formulations à base de polymères biodégradables et/ou de farines végétales.

3. Utilisation selon l'une des précédentes revendications, caractérisé en ce que l'oligomère de lactide biodégradable est présent à une teneur inférieure ou égale à 8% en poids total de la formulation dans laquelle il est intégré.

4. Utilisation d'un oligomère de lactide biodégradable selon l'une des précédentes revendications, caractérisée en ce que le rapport molaire lactide/agent fonctionnel est compris entre 2 et 1000.

5. Utilisation d'un oligomère de lactide biodégradable selon l'une des précédentes revendications, caractérisée en ce que le lactide est le L-lactide, le D-lactide, le LD-lactide ou un mélange des trois.

6. Utilisation d'un oligomère de lactide biodégradable selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'agent fonctionnel est un acide oléique ou palmitique.

7. Utilisation d'un oligomère de lactide biodégradable selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la polymérisation par ouverture de cycle est réalisée en présence de catalyseurs.

8. Utilisation d'un oligomère de lactide biodégradable selon la revendication 7, caractérisée en ce que les catalyseurs sont des métaux du groupe I, II, III et/ou IV ou des sels à base de ces métaux.

9. Utilisation d'un oligomère de lactide biodégradable selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit oligomère présente les propriétés suivantes :

- une masse molaire moyenne en nombre faible comprise entre 500 et 5000 g/mol,
- un indice de polydispersité compris entre 1 et 2, et
- une structure amorphe avec une température de transition vitreuse comprise entre 10 et 70°C.

10. Utilisation d'un oligomère de lactide biodégradable selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit oligomère est dégradable en milieu naturel.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/050647

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08K5/101 C08L1/00 C08L67/02 C08L67/04 C08L1/02 C08L3/02 C08L101/16 ADD. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L C08K C08G 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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2009/148581 A1 (QLT USA INC [US]; NORTON RICHARD L [US]) 10 December 2009 (2009-12-10) page 41, line 3 - page 42, line 25; claims 1, 2; figure Scheme 1; examples 1, 3, 5, 7, 13, 15; Formula I -----</td> <td>1,2,5,7, 10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 2009/238854 A1 (PACETTI STEPHEN DIRK [US] ET AL) 24 September 2009 (2009-09-24) paragraph [0017] - paragraph [0024]; claims 1-3; examples 1-2 -----</td> <td>1-3,5,7, 8,10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2004/066927 A2 (TYCO HEALTHCARE [US]; HADBA AHMAD R [US]) 12 August 2004 (2004-08-12) examples 1-3 ----- -/-</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	WO 2009/148581 A1 (QLT USA INC [US]; NORTON RICHARD L [US]) 10 December 2009 (2009-12-10) page 41, line 3 - page 42, line 25; claims 1, 2; figure Scheme 1; examples 1, 3, 5, 7, 13, 15; Formula I -----	1,2,5,7, 10	X	US 2009/238854 A1 (PACETTI STEPHEN DIRK [US] ET AL) 24 September 2009 (2009-09-24) paragraph [0017] - paragraph [0024]; claims 1-3; examples 1-2 -----	1-3,5,7, 8,10	A	WO 2004/066927 A2 (TYCO HEALTHCARE [US]; HADBA AHMAD R [US]) 12 August 2004 (2004-08-12) examples 1-3 ----- -/-	1-10
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X	WO 2009/148581 A1 (QLT USA INC [US]; NORTON RICHARD L [US]) 10 December 2009 (2009-12-10) page 41, line 3 - page 42, line 25; claims 1, 2; figure Scheme 1; examples 1, 3, 5, 7, 13, 15; Formula I -----	1,2,5,7, 10												
X	US 2009/238854 A1 (PACETTI STEPHEN DIRK [US] ET AL) 24 September 2009 (2009-09-24) paragraph [0017] - paragraph [0024]; claims 1-3; examples 1-2 -----	1-3,5,7, 8,10												
A	WO 2004/066927 A2 (TYCO HEALTHCARE [US]; HADBA AHMAD R [US]) 12 August 2004 (2004-08-12) examples 1-3 ----- -/-	1-10												
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.														
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent 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 2 July 2012		Date of mailing of the international search report 09/07/2012												
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Enescu, Cristina												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/050647

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 778 304 A2 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 11 June 1997 (1997-06-11) examples 1, 2, 4, 7, 8 -----	1-10
A	WO 2007/095712 A1 (PHB IND SA [BR]; NASCIMENTO JEFTER FERNANDES [BR]; PACHEKOSKI WAGNER M) 30 August 2007 (2007-08-30) page 3, line 29 - page 9, line 7; claims 1-3 -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/050647

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009148581 A1	10-12-2009	EP 2291174 A1 US 2011245172 A1 WO 2009148581 A1	09-03-2011 06-10-2011 10-12-2009
US 2009238854 A1	24-09-2009	NONE	
WO 2004066927 A2	12-08-2004	CA 2513983 A1 EP 1587443 A2 EP 2407125 A1 US 2006188545 A1 US 2011287083 A1 WO 2004066927 A2	12-08-2004 26-10-2005 18-01-2012 24-08-2006 24-11-2011 12-08-2004
EP 0778304 A2	11-06-1997	DE 19545327 A1 EP 0778304 A2	12-06-1997 11-06-1997
WO 2007095712 A1	30-08-2007	AU 2007218996 A1 BR PI0600787 A CA 2641927 A1 DO P20070036 A DO P2007000036 A JP 2009527597 A US 2009023836 A1 WO 2007095712 A1	30-08-2007 20-11-2007 30-08-2007 31-08-2008 15-09-2007 30-07-2009 22-01-2009 30-08-2007

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/050647

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08K5/101 C08L1/00 C08L67/02 C08L67/04 C08L1/02 C08L3/02 C08L101/16 ADD. Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08L C08K 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 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	WO 2009/148581 A1 (QLT USA INC [US]; NORTON RICHARD L [US]) 10 décembre 2009 (2009-12-10) page 41, ligne 3 - page 42, ligne 25; revendications 1, 2; figure Scheme 1; exemples 1, 3, 5, 7, 13, 15; Formula I -----	1,2,5,7, 10
X	US 2009/238854 A1 (PACETTI STEPHEN DIRK [US] ET AL) 24 septembre 2009 (2009-09-24) alinéa [0017] - alinéa [0024]; revendications 1-3; exemples 1-2 -----	1-3,5,7, 8,10
A	WO 2004/066927 A2 (TYCO HEALTHCARE [US]; HADBA AHMAD R [US]) 12 août 2004 (2004-08-12) exemples 1-3 ----- -/-	1-10
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 2 juillet 2012		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 09/07/2012
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 Enescu, Cristina

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 778 304 A2 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 11 juin 1997 (1997-06-11) exemples 1, 2, 4, 7, 8 -----	1-10
A	WO 2007/095712 A1 (PHB IND SA [BR]; NASCIMENTO JEFTER FERNANDES [BR]; PACHEKOSKI WAGNER M) 30 août 2007 (2007-08-30) page 3, ligne 29 - page 9, ligne 7; revendications 1-3 -----	1-10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/050647

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2009148581 A1	10-12-2009	EP 2291174 A1	09-03-2011
		US 2011245172 A1	06-10-2011
		WO 2009148581 A1	10-12-2009

US 2009238854 A1	24-09-2009	AUCUN	

WO 2004066927 A2	12-08-2004	CA 2513983 A1	12-08-2004
		EP 1587443 A2	26-10-2005
		EP 2407125 A1	18-01-2012
		US 2006188545 A1	24-08-2006
		US 2011287083 A1	24-11-2011
		WO 2004066927 A2	12-08-2004

EP 0778304 A2	11-06-1997	DE 19545327 A1	12-06-1997
		EP 0778304 A2	11-06-1997

WO 2007095712 A1	30-08-2007	AU 2007218996 A1	30-08-2007
		BR PI0600787 A	20-11-2007
		CA 2641927 A1	30-08-2007
		DO P20070036 A	31-08-2008
		DO P2007000036 A	15-09-2007
		JP 2009527597 A	30-07-2009
		US 2009023836 A1	22-01-2009
		WO 2007095712 A1	30-08-2007
