

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202290745** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.06.17

(51) Int. Cl. **C08J 3/00** (2006.01)
C08J 3/11 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2018.01.31

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЧАСТИЦ, СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМОЛОЧНУЮ КИСЛОТУ

(31) **17154402.6**

(32) **2017.02.02**

(33) **EP**

(62) **201991597; 2018.01.31**

(71) Заявитель:
ПУРАК БИОКЕМ БВ (NL)

(72) Изобретатель:

**Гобиус Дю Сарт Геррит, Де Вос Сибе
Корнелис, Ван Доорн Тако Паскаль
(NL)**

(74) Представитель:

**Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатьев
А.В., Билык А.В., Дмитриев А.В.,
Бучака С.М., Бельтюкова М.В. (RU)**

(57) Изобретение относится к способу получения частиц, содержащих стереокомплекс (sc) поли-D-лактида (PDLA) и поли-L-лактида (PLLA), включающему стадии экструдирования расплава, содержащего 30-70 мас.% PDLA и 70-30 мас.% PLLA, через зону образования sc-PLA в двухшнековом экструдере, где зона образования sc-PLA работает при температуре цилиндра выше температуры плавления PDLA и PLLA и ниже 220°C, где за зоной образования sc-PLA следует зона окончательной обработки, которая работает при температуре цилиндра ниже 160°C, где за зоной окончательной обработки следует конечная часть экструдера, которая имеет сопротивление экструзионной головки, равное 0, и извлечения твердых частиц стереокомплекса из конечной части экструдера. Частицы стереокомплекса находят применение в различных применениях, например в жидкостях для гидроразрыва пласта, в качестве наполнителя, в качестве зародышеобразующего агента, в частности, при формовании полукристаллического PLA или в качестве исходного материала для получения продуктов sc-PLA, таких как волокна sc-PLA.

A1

202290745

202290745

A1

Способ получения частиц, содержащих полимолочную кислоту

Настоящее изобретение относится к способу получения частиц, содержащих полимолочную кислоту.

Поли(молочная кислота) или полимолочная кислота или полилактид (PLA) является биологически разлагаемым термопластичным алифатическим сложным полиэфиром, получаемым из молочной кислоты. Ввиду хиральной природы молочной кислоты существуют несколько различных форм полилактида, а именно поли-L-лактид (PLLA), который является продуктом, получающимся при полимеризации L-лактида, и поли-D-лактид (PDLA), который является продуктом, получающимся при полимеризации D-лактида. Сополимеры L-лактида и D-лактида дают полимеры PLA с пониженными температурами плавления и более медленной кинетикой кристаллизации.

При надлежащем смешивании PLLA и PDLA совместная кристаллизация может привести к специальному рацемическому типу кристалла, называемому стереокомплексом полимолочной кислоты (sc-PLA). Этот конкретный тип PLA в общем показывает повышенные интервалы температуры плавления, которые практически лежат на 40 – 50⁰С выше их соответствующих исходных гомополимеров, а именно составляют примерно 220 – 240⁰С. Отметим здесь, что sc-PLA также можно получить из смешивания в расплаве сополимеров PLA, хоть и с пониженными температурами плавления по сравнению с sc-PLA, полученным из PLLA и PDLA. В этом случае различные сополимеры все еще требуют высокой (противоположной) стереохимической чистоты. На практике такие sc-PLA смеси, полученные из сополимеров PLA, показывают интервалы температуры плавления 180 – 220⁰С. Более того, понятно, что при совместной кристаллизации стереокомплекса PLA также все еще допустимо небольшое количество химически отличных сомономеров.

Как таковые, PLLA и PDLA, используемые во всем этом тексте, понимают как включающие сополимеры лактидов, которые все еще допускают образование sc-PLA.

Стереокомплексы PLLA и PDLA были описаны для применения при добыче жидких и газовых углеводородов. Ссылка дана на EP3048240 (Toray Industries). Более высокая теплота плавления стереокомплекса по сравнению со стандартными типами PLA на рынке делает его сильно привлекательным для этого применения. В этом документе один из PLLA и PDLA имеет среднемассовую молекулярную массу 50 – 300 кг/моль, при этом другой имеет среднемассовую молекулярную массу 10 – 200 кг/моль. Полимерная смесь предпочтительно находится в форме волокон, в частности, в форме коротких

волокон, имеющих длину 1 – 5 см и тонкость 100 – 1000 дтекс (децитекс) или длину 1 – 10 мм и тонкость 0,3 – 5 дтекс. Также упоминается применение частиц. Стереоконплекс можно получить с помощью различных реакций полимеризации и смешивания.

В EP2746318 (Total Research) описан способ получения полимерного стереоконплекса PLLA/PDLA, включающий стадии полимеризации L-лактида с получением PLLA, полимеризации D-лактида с получением PDLA и смешивания PLLA и PDLA в экструдере в присутствии сверхкритической текучей среды с получением таким образом полимерного стереоконплекса PLLA/PDLA и, при необходимости, удаления сверхкритической текучей среды из стереоконплекса. Продукт экструдируют через головку с образованием нитей, которые затем разрезают с образованием гранул. По-видимому, присутствие сверхкритической текучей среды приводит к повышенному образованию стереоконплекса в силу повышенной подвижности сегментов в расплаве. Недостатком описанного в данном документе способа является использование сверхкритической текучей среды, что приводит к усложненному способу с высокими капитальными затратами из-за требований высокого давления и к усложненной работе.

В EP2116575 (Teijin Limited et al.) описан способ получения полимолочной кислоты с высокой молекулярной массой, в частности выше 100 кг/моль, с помощью стадий совместного перемешивания PLLA и PDLA при температуре 160 – 225⁰С и кристаллизации перемешанного продукта, затем перемешивания в расплаве полученного твердого вещества. Указывается, что стадию совместного перемешивания PLLA и PDLA можно выполнять, используя двухшнековый экструдер или смеситель. В примерах использовали перемешивающий экструдер РРК от Imoto Seisakusho Co. Ltd. с временем пребывания примерно 10 секунд. В этой ссылке не предоставлено никакой информации о том, как этот способ можно выполнять в промышленном масштабе.

В уровне техники существует потребность в способе получения частиц с высоким содержанием стереоконплекса полимолочной кислоты, в частности, частиц со средним объемным диаметром [4.3] ниже 2 мм, в частности, ниже 1 мм, более конкретно ниже 0,75 мм. Эти частицы имеют множество применений. Например, их можно выгодно использовать в водных суспензиях, используемых для добычи жидких или газовых углеводородов из подземных пород.

В уровне техники существует потребность в способе получения таких частиц, который можно выполнять эффективным образом на имеющемся в продаже оборудовании для обработки полимеров. В настоящем изобретении предложен такой способ, который обеспечивает получение частиц sc-PLA в промышленном масштабе.

Изобретение относится к способу получения частиц, содержащих стереокомплекс поли-D-лактида (PDLA) и поли-L-лактида (PLLA), включающему стадии

экструдирования расплава, содержащего 30 – 70 масс.% PDLA и 70 – 30 масс.% PLLA, через зону образования sc-PLA в двухшнековом экструдере, где зона образования sc-PLA работает при температуре цилиндра выше температуры плавления PDLA и PLLA и ниже 220⁰С,

где за зоной образования sc-PLA следует зона окончательной обработки, которая работает при температуре цилиндра ниже 160⁰С,

где за зоной окончательной обработки следует конечная часть экструдера, которая имеет сопротивление экструзионной головки, равное 0, и

извлечения твердых частиц стереокомплекса из конечной части экструдера.

Было обнаружено, что способ по изобретению делает возможным получение частиц со средним объемным диаметром [4.3] меньше 1 мм, в частности меньше 0,75 мм, эффективным и непрерывным образом в устройстве, которое можно получить путем модификации обычного экструдера. Дополнительные преимущества настоящего изобретения и его конкретных воплощений станут ясны из дальнейшего технического описания.

Одним решающим нововведением способа по изобретению является возможность обходиться без стадии измельчения для получения порошков. Способ обеспечивает простое одностадийное превращение обычных полимерных гранул PLLA и PDLA массой 15 – 50 мг (размером 2 – 5 мм) в свободнотекущий порошок стереокомплекса PLA субмиллиметрового размера.

Признаком настоящего изобретения является то, что экструдер содержит зону образования sc-PLA, которая работает при температуре цилиндра выше температуры плавления PDLA и PLLA и ниже 220⁰С. В зоне образования sc-PLA тщательно смешивают PDLA и PLLA в жидкой фазе при условиях сдвига для инициирования образования стереокомплекса. Использование двухшнекового экструдера также является признаком изобретения, так как оно делает возможным получение условий необходимого интенсивного смешивания. Температура цилиндра в зоне образования sc-PLA находится между температурой плавления PDLA и PLLA и ниже 220⁰С. Если температура цилиндра является слишком низкой, PDLA и PLLA будут недостаточно расплавлены для того, чтобы обеспечить образование стереокомплекса. Температура цилиндра выше 220⁰С слишком высока для того, чтобы привести к образованию частиц стереокомплекса. В зоне

образования sc-PLA температура присутствующего в ней материала в общем выше температуры плавления PDLA и PLLA и ниже 220⁰С.

Другим признаком настоящего изобретения является то, что за зоной образования sc-PLA следует зона окончательной обработки, которая работает при температуре цилиндра ниже 160⁰С и ниже температуры зоны образования sc-PLA. В зоне окончательной обработки регулируют температуру материала sc-PLA, так чтобы она не превышала температуру 220⁰С, которая оказывала бы вредное влияние на свойства образуемых частиц.

Другим признаком настоящего изобретения является то, что экструдер, используемый в настоящем изобретении, имеет сопротивление головки экструдера в конечной части экструдера, равное 0. Обычно экструдеры снабжают одной (или более, в зависимости от числа цилиндров) экструзионными головками с точно заданными размерами в последней части цилиндра, в которой конечный материал выходит из экструдера. Экструзия через головку приводит к образованию нитей, трубок, листов, лент и т.п. В конкретном случае полимерных нитей для образования частиц с определенной формой используют промышленные установки для гранулирования или резки. Экструзионные головки приводят к сопротивлению головки экструдера порядка от нескольких сотен кПа (нескольких бар) до десятков МПа (сотен бар), в зависимости от характеристик текучести материала, геометрии головки, настроек экструдера и т.п. Обычно для получения стабильного экструдата и затем гранул однородной формы и размеров требуется давление минимум в несколько сотен кПа (несколько бар).

В настоящем изобретении было обнаружено, что, в отличие от обычного метода работы экструдера, не нужно устанавливать никакой головки экструдера. В уровне техники ожидается, что это привело бы к вязкому полимерному расплаву, выходящему из экструдера, и что обладающие определенной формой частицы можно получить только при использовании головки. Неожиданно было обнаружено, что в конкретной ситуации настоящего изобретения присутствие головки экструдера может привести к закупорке головки и к заклиниванию работы экструдера, при этом в отсутствие головки, то есть при сопротивлении головки экструдера, равном 0, материал из частиц получают в регулируемой и непрерывной технологической процедуре.

Настоящее изобретение более подробно объясняется ниже.

В настоящем изобретении используют расплав, имеющий специальный состав. Он содержит 30 – 70 масс.% PDLA и 70 – 30 масс.% PLLA, в частности, 40 – 60 масс.% PDLA и 60 – 40 масс.% PLLA. Было обнаружено, что этот относительно узкий интервал является

существенным для получения частиц с хорошими свойствами. Если это требование не удовлетворяется, количество получающихся кристаллов стереокомплекса может быть недостаточным для того, чтобы привести к образующему порошок продукту. Для расплава может быть предпочтительным, чтобы он содержал 45 – 55 масс.% PDLA и 45 – 55 масс.% PLLA.

PDLA и PLLA, используемые в настоящем изобретении, оба в общем имеют абсолютную среднемассовую молекулярную массу по меньшей мере 20000 г/моль, в частности, по меньшей мере 25000 г/моль. Верхний предел может быть относительно высоким, например, вплоть до 200000 г/моль. Однако может быть предпочтительным, чтобы молекулярная масса составляла не более 100000 г/моль, в частности, не более 70000 г/моль, более предпочтительно не более 50000 г/моль. Эти предпочтения можно применять к любому или обоим полимерам. Низкая молекулярная масса является выгодной, так как она повышает кинетику кристаллизации, что важно для изобретения. Кроме того, более низкие молекулярные массы приводят к более низкой вязкости, что приводит к меньшему крутящему моменту и, таким образом, может обеспечить более высокие производительности. Это может быть преимуществом с точки зрения переработки. Кроме того, использование полимеров с низкой молекулярной массой может обеспечить более высокие производительности при тех же настройках. Полимеры с более низкой молекулярной массой имеют более высокую скорость разложения посредством гидролиза. В зависимости от возможного применения это может быть недостатком или преимуществом.

Молекулярная масса PDLA и PLLA, используемых в настоящем изобретении, может быть одинаковой или различной.

В контексте настоящего описания термин молекулярная масса относится к среднемассовой молекулярной массе. Молекулярные массы можно определить, используя хорошо известные технологии гель-проникающей хроматографии (ГПХ) с использованием регистрации светорассеяния и ГФИП (гексафторизопропанола) в качестве растворителя и элюента, с получением абсолютных значений молекулярной массы, таких как среднечисленные (M_n) и среднемассовые (M_w) молекулярные массы.

PDLA и PLLA, используемые в настоящем изобретении, имеют высокую стереохимическую чистоту. PDLA состоит по меньшей мере на 70% из звеньев, полученных из D-лактида. Предпочтительно, чтобы PDLA состоял по меньшей мере на 80% из звеньев, полученных из D-лактида, в частности, по меньшей мере на 90%, более предпочтительно по меньшей мере на 95%. В то же время PLLA состоит по меньшей мере

на 70% из звеньев, полученных из L-лактида, предпочтительно по меньшей мере на 80%, в частности, по меньшей мере на 90%, более предпочтительно по меньшей мере на 95%. Причина этого предпочтения состоит в том, что использование полимеров с более высокой стереохимической чистотой приводит к стереокомплексу с более высокой пиковой температурой плавления и более высокой теплотой плавления.

Остальная часть PDLA и PLLA может содержать звенья L-лактоила противоположной стереохимии (то есть, звенья L-лактоила, полученные из мономеров L-лактида, в PDLA и звенья D-лактоила, полученные из мономеров D-лактида, в PLLA). Также могут присутствовать другие мономеры, способные к полимеризации с лактидом. Примерами являются гликолиды и эписилон-капролактон. Предпочтительно, чтобы количество не лактидных мономеров было ниже 20 масс.%, в частности, ниже 15 масс.%, более предпочтительно ниже 10 масс.%, даже более предпочтительно ниже 5 масс.%, в особенности ниже 2 масс.%.

Расплав PLA можно получить различными методами. В одном воплощении PDLA и PLLA плавят по отдельности, и расплавленные составы объединяют и смешивают и подают в зону образования sc-PLA. В другом воплощении PDLA и PLLA смешивают в твердой фазе, например, в виде полимерных частиц или порошка, и затем плавят и подают расплав в зону образования sc-PLA в экструдере.

В предпочтительном воплощении настоящего изобретения твердые частицы PDLA и твердые частицы PLLA подают в зону питателя двухшнекового экструдера, объединенную загрузку PLA плавят в зоне плавления в экструдере, и получающийся расплав подают в зону образования sc-PLA в экструдере.

Зона питателя является частью экструдера, в которой полимер подают в экструдер. Когда твердые PDLA и PLLA подают в экструдер, зона питателя в общем работает при температуре цилиндра ниже температуры плавления PDLA и PLLA. Подходящая температура может, например, находиться в интервале 10 – 100⁰C. Если требуется, можно применять охлаждение, например, для получения температуры цилиндра 10 – 50⁰C.

Зону плавления определяют как зону, в начале которой весь полимер дозируют в экструдер и в конце которой весь полимер расплавляется. Температура в зоне плавления не является критической, при условии, что она приводит к полному плавлению PDLA и PLLA. В общем, температура цилиндра экструдера в зоне плавления находится между температурой плавления PDLA и PLLA и температурой ниже 220⁰C. В конце зоны плавления материал имеет температуру между температурой плавления PDLA и PLLA и температурой ниже 220⁰C.

Время пребывания в зоне плавления не является критическим, при условии, что первоначальные полимеры полностью расплавляются в конце зоны. Например, можно использовать анализ ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрии) для определения того, присутствуют ли в продукте первоначальные кристаллы PDLA или PLLA. В качестве общего интервала можно упомянуть значение между 5 секундами и 10 минутами.

Зона плавления в общем имеет отношение длины к диаметру 5 – 20. Она предпочтительно содержит шнеки с модульной сборкой шнековых элементов, выполненных для транспортировки, повышения давления и пластикации и смешивания. Если требуется, применяют профиль температуры, начиная, например, с зоны подачи с температурой 10 – 50⁰С, например, зоны подачи с водяным охлаждением, и повышая ее в следующих ниже по потоку сегментах цилиндра до значений выше температуры плавления полимера. Как очевидно специалисту, геометрию шнека можно приспособить для того, чтобы предусмотреть изменения в свойствах материала, связанных с превращением материала из твердых гранул в вязкий расплав.

Зона образования sc-PLA является частью экструдера, в которой происходит образование большей части sc-PLA. В зоне образования sc-PLA температуру цилиндра поддерживают выше температуры плавления PDLA и PLLA и ниже 220⁰С.

Если температура цилиндра ниже температуры плавления PDLA и PLLA, никакого надлежащего смешивания в расплаве не происходит. Смешивание в расплаве является важным для способа, потому что образование стереокомплекса PLA включает совместную кристаллизацию отдельных полимерных цепей PDLA и PLLA. Если температура цилиндра выше 220⁰С, кристаллизация стереокомплекса не происходит со значительной скоростью, потому что температура расплава слишком близка к интервалу температуры плавления sc-PLA и слишком сильно превышает его температуру кристаллизации. Определенные выше температуры плавления PDLA и PLLA обычно составляют от 150 до 180⁰С. Может быть предпочтительным, чтобы температура цилиндра в зоне образования sc-PLA составляла по меньшей мере 170⁰С, в частности, по меньшей мере 180⁰С. Может быть предпочтительным, чтобы температура цилиндра в зоне образования sc-PLA составляла не более 210⁰С, в частности, не более 200⁰С, более предпочтительно не более 195⁰С. Для температуры продукта в зоне образования sc-PLA применимы такие же интервалы, как приведены выше для температуры цилиндра, по тем же причинам.

Время пребывания в зоне образования sc-PLA в общем составляет по меньшей мере 10 секунд. Было обнаружено, что трудно получить продукт высокого качества, когда

время пребывания меньше 30 секунд. Может быть предпочтительным, чтобы время пребывания составляло по меньшей мере 1 минуту. В общем, время пребывания в зоне образования sc-PLA составляет менее 15 минут, более предпочтительно менее 10 минут. Более длительные времена пребывания, в общем, не требуются для получения пригодного продукта.

Зону образования sc-PLA определяют как часть экструдера, которая начинается в точке, в которой весь PDLA и PLLA был расплавлен, и которая заканчивается в точке, в которой температура цилиндра установлена на значении ниже 160°C .

В общем, зона образования sc-PLA имеет отношение L/D длины к диаметру по меньшей мере 6. Отношение L/D длины к диаметру в общем составляет не более 30. Если отношение L/D длины к диаметру ниже 6, трудно получить продукт sc-PLA высокого качества, так как смешивание может быть недостаточным. Может быть предпочтительным отношение L/D длины к диаметру, составляющее по меньшей мере 10. С другой стороны, отношение L/D длины к диаметру более 30, в общем, не добавляет качества продукту.

Зона образования sc-PLA предназначена для тщательного смешивания расплавленного PDLA и расплавленного PLLA, поскольку иначе стереокомплекс не образуется. Поэтому может быть предпочтительным оборудовать экструдер смесительными элементами, в частности, элементами, которые обеспечивают эффективное распределительное смешивание, чтобы гомогенизировать PDLA и PLLA в расплаве. Чтобы способствовать смешиванию, шнек(и) экструдера в этой секции, в общем, содержит смесительные элементы, как известно специалистам. Смесительные элементы могут содержать группы так называемых перемешивающих блоков, смонтированных по углом 30, 45 или 90 градусов и различной ширины. Можно вместо элементов прямого перемещения использовать смесительные элементы обратного хода, такие как элементы зубчатой передачи, которые являются другими коммерчески доступными шнековыми элементами, специально разработанными для содействия гомогенизации.

За зоной образования sc-PLA следует зона окончательной обработки. В зоне окончательной обработки температура цилиндра составляет ниже 160°C . В зоне окончательной обработки завершается образование sc-PLA и образуются частицы. Температура цилиндра в зоне окончательной обработки является относительно низкой по сравнению с температурой цилиндра в зоне образования sc-PLA. Это обеспечивает возможность протекания кристаллизации и образования твердых частиц. Температура

цилиндра в зоне окончательной обработки может быть, например, ниже 140°C , в частности, ниже 120°C , более предпочтительно ниже 100°C . В общем, температура цилиндра в зоне окончательной обработки составляет выше 20°C .

Температура материала в зоне окончательной обработки составляет ниже 220°C , в частности, ниже 200°C . Это обеспечивает надлежащее образование частиц sc-PLA, которое не происходит выше этой температуры. В общем, по меньшей мере в начале зоны окончательной обработки материал имеет температуру более 100°C , в частности, более 120°C , более предпочтительно выше 150°C , так как его получают из зоны образования sc-PLA. Температура материала в конце зоны окончательной обработки, в общем, составляет ниже 200°C . Она может быть намного ниже, например, ниже 100°C , однако она также может быть относительно высокой, например, выше 150°C . Это зависит от длины зоны окончательной обработки и применяемых температур.

В зоне окончательной обработки может быть привлекательным применить температурный градиент, при котором температура цилиндра в начале зоны конечной обработки, где она соединяется с зоной образования sc-PLA, выше температуры цилиндра в конце зоны окончательной обработки, то есть в конце экструдера. Это способствует достижению плавного перехода между зонами.

Зона конечной обработки, в общем, имеет отношение длины к диаметру по меньшей мере 3. Если зона конечной обработки является слишком короткой, свойства порошка могут быть менее привлекательными. Может быть предпочтительным, чтобы зона конечной обработки имела отношение длины к диаметру по меньшей мере 6. Полагают, что использование зоны конечной обработки с отношением длины к диаметру выше 30 не приносит дополнительной выгоды.

Может быть привлекательным обеспечить измельчающие элементы в зоне конечной обработки экструдера, чтобы уменьшить размер частиц образованного sc-PLA.

Следует отметить, что соотношение между температурой цилиндра и температурой материала может не быть совершенно прямым. Это применимо, в частности, в зоне конечной обработки. Причина состоит в том, что температура материала определяется не только температурой цилиндра, но также переносом тепла от цилиндра к материалу, который менее эффективен в зоне конечной обработки, и энергией, поставляемой другими источниками, например, вращением шнека и экзотермической реакцией образования sc-PLA. Тем не менее, температура цилиндра является эффективным показателем для регулирования способа.

Природа двухшнекового экструдера не является критической для настоящего изобретения. Можно использовать двухшнековые экструдеры как с вращением в одном направлении, так и с вращением в противоположных направлениях. Конечно, также можно использовать экструдеры с более чем двумя шнеками, если это требуется. Полное отношение длины к диаметру экструдера, в общем, находится в интервале от 20 до 60, в частности, от 23 до 50. Большее отношение длины к диаметру предоставляет больше возможности для детального регулирования температуры, но, в то же время, негативно воздействует на инвестирование в оборудование.

Общий интервал производительности способа по изобретению может составлять 5 – 5000 кг/ч, в зависимости от конфигурации экструдера. Общий интервал скорости вращения может составлять 20 – 1200 об/мин, в зависимости от конфигурации экструдера.

Частицы, содержащие стереокомплекс поли-D-лактида (PDLA) и поли-L-лактида (PLLA), извлекают из конечной части экструдера без головки экструдера. Частицы, в общем, имеют распределение размеров частиц, которое является таким, что средний объемный диаметр частиц составляет менее 2 мм, в частности, менее 1 мм, более предпочтительно менее 0,75 мм.

Распределение размеров частиц (PPЧ) можно определить с помощью устройства лазерной дифракции Malvern Particle Sizer 3000 при давлении 100 кПа (1 бар). В случаях, когда образцы являются слишком полидисперсными или крупными для непосредственного измерения, можно фракционировать гомогенизированные образцы путем просеивания, и результаты анализа различных фракций можно затем численно объединить.

$D[0.5]$ является медианным значением диаметров частиц на объемной основе. Предпочтительно, чтобы частицы в настоящем изобретении имели $D[0.5]$ в интервале от 50 до 1500 микрометров, в частности, в интервале от 100 до 750 микрометров, например, в интервале от 150 до 500 микрометров.

$D[0.90]$ является сечением на уровне 90 об.% распределения размеров частиц. То есть, 90% объема частиц присутствует в частицах с диаметром ниже этого значения. Предпочтительно, чтобы частицы в настоящем изобретении имели $D[0.90]$ не более 2 мм, в частности, не более 1 мм.

$D[0.10]$ является сечением на уровне 10 об.% распределения размеров частиц. То есть, 10% объема частиц присутствует в частицах с диаметром ниже этого значения. Предпочтительно, чтобы частицы в настоящем изобретении имели $D[0.10]$ не более 0,4 мм, в частности, не более 0,2 мм.

D[4.3] служит для обозначения среднего объемного диаметра. Предпочтительно, чтобы частицы в настоящем изобретении имели D[4.3] ниже 2 мм, в частности, ниже 1 мм, более предпочтительно ниже 0,75 мм.

Эти параметры являются стандартными в области определения распределений размеров частиц, и их легко получить с помощью стандартных устройств.

На распределение размеров частиц может влиять выбор условий экструзии, таких как производительность, конструкция шнеков и скорость шнеков. Как указано выше, регулирование температуры и эффективность смешивания также важны для получения правильного размера частиц.

В предпочтительном воплощении частицы стереокомплекса PLA, полученные способом по изобретению, фактически показывают одиночный пик плавления. Он представляет собой пик плавления стереокомплекса PLA, который находится между 195 и 250⁰C. Тепло плавления, регистрируемое при обычном 1-ом тепловом сканировании при 10К/мин с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), составляет по меньшей мере 20 Дж/г, в частности, по меньшей мере 30 Дж/г и может достигать до 100 Дж/г. Независимо от точного значения тепла плавления пика sc-PLA, предпочтительно, чтобы полученный по изобретению порошок sc-PLA по существу не имел никаких пиков плавления ниже 150⁰C, которые должны быть отнесены к более низким пикам плавления PLA, PLLA или PDLA. Предпочтительно, чтобы полученный по изобретению порошок sc-PLA по существу не имел никаких пиков плавления ниже 160⁰C, которые должны быть отнесены к более низким пикам плавления PLA, PLLA или PDLA, в частности, ниже 180⁰C. Под «по существу» понимают, что ниже указанной температуры наблюдают менее 10 Дж/г энтальпии плавления.

Помимо PLLA и PDL в экструдер можно добавлять дополнительные компоненты для внедрения в частицы.

Примеры дополнительных компонентов включают стабилизаторы УФ излучения, антиоксиданты, зародышеобразующие агенты, пластификаторы, воски, минеральные наполнители, противогидролизные агенты типа BioAdimide, реакционноспособные удлинители цепи, сшивающие агенты или другие полимеры, способствующие гидролизу сильные кислоты или основания и т. п. Предпочтительно поддерживать содержание дополнительных компонентов ограниченным, чтобы препятствовать воздействию на образование частиц стереокомплекса. Более конкретно, может быть предпочтительным, чтобы количество других компонентов, если их используют, составляло менее 20 масс.%, в частности, менее 10 масс.%, в некоторых воплощениях менее 5 масс.%.

Если продукты используют в нефтяной и газовой промышленности, также может потребоваться ограничить присутствие дополнительных компонентов, чтобы избежать привнесения нежелательных компонентов в окружающую среду. Одним из преимуществ частиц по настоящему изобретению является то, что они состоят из (био)разлагаемого материала.

Изобретение также относится к частицам, содержащим стереокомплекс поли-D-лактида (PDLA) и поли-L-лактида (PLLA), которые имеют средний объемный диаметр [4.3] ниже 2 мм, в частности, ниже 1 мм и более предпочтительно ниже 0,75 мм, и $D[0.5]$ выше 50 мкм, причем частицы имеют одиночный пик плавления между 195 и 250 градусами Цельсия и теплоту плавления по меньшей мере 20 Дж/г, что, как полагают, обладает новизной и изобретательским уровнем. Указанные выше преимущества для продукта, полученного способом по изобретению, также применимы к этим частицам. Предпочтительно, чтобы эти частицы получали или они были получаемыми способом по настоящему изобретению.

Частицы стереокомплекса по настоящему изобретению можно использовать различными способами, как таковые или после того, как они были подвергнуты стадии уменьшения размеров частиц. Например, если требуется, продукт, полученный из экструдера, можно подвергнуть стадиям дополнительного измельчения, например, (криогенному) размолу или измельчению. Также можно применять просеивание для отбора фракции с подходящим распределением размеров частиц.

В одном воплощении частицы используют во флюидах (жидкостях) для гидроразрыва пласта, используемых при добыче нефти и/или газа, в частности, сланцевой нефти и/или сланцевого газа посредством гидроразрыва пласта. Их можно использовать, например, в закупоривающих флюидах в качестве каналобразующего и/или в качестве расклинивающего агента. Способы гидроразрыва пласта известны в уровне техники и не требуют здесь дополнительного пояснения.

В другом воплощении частицы используют как наполнитель, например, в самоупрочняющихся композиционных материалах.

В еще одном воплощении частицы используют как зародышеобразующий агент для гомокристаллизации PLA. Так как традиционные сорта PLA обычно обрабатывают в расплаве при температурах ниже температуры плавления частиц по изобретению, частицы остаются в виде устойчивых кристаллов в соединениях PLA и как таковые действуют как зародышеобразующие агенты для кристаллизации матрицы PLA.

В другом воплощении частицы стереокомплекса можно использовать в качестве исходного материала для изготовления продуктов sc-PLA. В одном воплощении частицы стереокомплекса используют в качестве исходного материала в способе формирования полимерных волокон из геля для изготовления высокоориентированных волокон sc-PLA. Например, на первой стадии частицы sc-PLA объединяют с подходящей жидкостью с получением суспензии, при необходимости после этого перемешивают с сильным сдвигом с получением пасты. Суспензию или пасту экструдировать с образованием однородного геля, который затем экструдировать через вращающуюся головку в коагуляционную ванну, из которой можно отобрать волокна для дальнейшей обработки типа сушки и горячей вытяжки с получением конечных волокон sc-PLA.

Специалисту ясно, что различные предпочтительные воплощения настоящего изобретения можно объединять, если они не являются взаимоисключающими.

Настоящее изобретение иллюстрируют с помощью следующих не ограничивающих его примеров.

Пример 1. Изготовление порошка sc-PLA (1)

Исходную PDLA (Luminy™ D070, Corbion) выбирали с абсолютной среднемассовой молекулярной массой 45 кг/моль и показателем текучести расплава 12 г/10 мин (ISO 1133-A, 190°C/0,325 кг). Стереохимическая чистота составляла > 99% (D-изомер) и температура плавления составляла 175°C (ДСК).

Исходную PLLA (Luminy™ L105, Corbion) выбирали с абсолютной среднемассовой молекулярной массой 65 кг/моль и показателем текучести расплава 22 г/10 мин (ISO 1133-A, 190°C/2,16 кг). Стереохимическая чистота составляла > 99% (L-изомер) и температура плавления составляла 175°C (ДСК).

Эти два материала в отношении 1:1 подавали в гравиметрический питатель двухшнекового экструдера с вращением в одном направлении со скоростью 400 об/мин Verstorff ZE40A-38D. Настройки температуры цилиндра экструдера были такими, как показано на схеме ниже. Z1 является зоной загрузки. Плавление происходит в Z2 – Z3. Образование большей части стереокомплекса происходит в Z4 – Z5, а Z6 – Z8 составляет зону окончательной обработки. Скорость вращения шнеков устанавливали на уровне 70 об/мин, и производительность составляла примерно 40 кг/ч. Уровень крутящего момента в течение стабильной работы составлял 60 – 70%. Значения отношения длины к диаметру L/D для соответствующих зон были следующими: в Z1 L/D=4, в Z2 – Z3 L/D=10, в Z4 – Z5 L/D=10, в Z6 – Z8 L/D=14. Общее отношение длины к диаметру L/D составляло 38.

Зона	Загрузка								Головка
	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9
Заданное значение температуры цилиндра(°C)	40	120	195	195	195	160	100	100	нет
Действительные значения температуры цилиндра (°C)	39	117	198	186	194	154	114	100	нет

Температура собранного порошка sc-PLA, покидающего корпус цилиндра, составляла приблизительно 170⁰C. В конце экструдера не присутствовало никакой головки. Конец экструдера имел сопротивление головки экструдера, равное 0. Температура материала в зонах Z3 – Z8 составляла от 170⁰C до 220⁰C.

Продукт в виде частиц извлекали из конечной части экструдера. Белый, свободно текущий порошок имел следующее распределение размеров частиц: D [4.3] = 430 мкм, D [0.1] = 102 мкм, D [0.5] = 330 мкм и D [0.9] = 896 мкм. Определение тепловых характеристик с использованием ДСК (скорость сканирования 10 К/мин) показало одиночную температуру плавления при 231⁰C с энтальпией плавления 73 Дж/г.

Пример 2. Изготовление порошка sc-PLA (2)

Аналогичное примеру 1 получение порошка осуществляли в таком же экструдере с одинаковыми производительностью (40 кг/ч) и скоростью шнеков (70 об/мин) и такой же смесью гранул PLLA/PDLA. Настраивали установки температур, и они показаны на схеме ниже. Температура материала в зонах Z3 – Z8 составляла от 170⁰C до 220⁰C.

Зона	Загрузка								Головка
	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9
Заданное значение температуры цилиндра(°C)	40	120	195	195	195	140	50	50	нет
Действительные значения температуры цилиндра (°C)	38	119	210	188	192	147	108	70	нет

При этих установках полученный порошок имел следующие характеристики: D [4.3] = 469 мкм, D [0.1] = 101 мкм, D [0.5] = 354 мкм и D [0.9] = 996 мкм. Термограмма ДСК (скорость сканирования 10К/мин) подтверждала существование только одиночного пика плавления при 231⁰C.

Сравнительный пример 1. Обычные нити смесей

Как и в примере 1, смесь 50% Luminy™ D070 и 50% Luminy™ L105 подавали в двухшнековый экструдер примера 1 со скоростью подачи 20 кг/ч и скоростью шнеков 227

об/мин. Теперь зоны экструзии устанавливали по приведенной ниже температурной схеме и монтировали стандартную двухниточную головку экструдера.

Зона	Загрузка								Головка
	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9
Заданное значение температуры цилиндра(°C)	60	120	195	215	215	215	205	205	230
Действительные значения температуры цилиндра (°C)	57	120	200	211	214	215	203	204	228

Эту классическую операцию компаундирования продолжали в установившемся режиме при крутящем моменте 15% и получали однородный прозрачный полимерный расплав с температурой 237⁰C. Вязкий расплав не кристаллизовался, и в результате экструдировали стандартные прозрачные двойные нити. Этот пример показывает, что слишком высокие температуры (материала) и присутствие головки не составляют надлежащие условия для непрерывного изготовления порошка sc-PLA.

Сравнительный пример 2. Блокирование экструдера

Используя такие же материалы и компоновку экструдера, как и в сравнительном примере 1, теперь выбирали приведенные ниже установки температуры.

Зона	Загрузка								Головка
	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9
Заданное значение температуры (°C)	60	120	195	195	195	175	170	165	160

Необходимо было использовать более низкую скорость шнеков, составляющую 100 об/мин, чтобы предотвратить перегрев смеси в экструдере и, таким образом, чтобы она все еще покидала экструдер в виде вязкого полимерного расплава. Непрозрачный расплав экструдировали из одного из двух выпускных отверстий головки экструдера, при этом другое выпускное отверстие перекрывали. При этих установках таким образом можно показать, что кристаллизация была неполной и, более того, приводила к (частичному) блокированию экструзионной головки и, таким образом, к отсутствию осуществимой непрерывной работы.

Пример 3. Использование гидролитически разлагаемых частиц

Чтобы имитировать поведение порошка sc-PLA в применениях для гидроразрыва пласта, полученный в примере 1 порошок подвергали гидролитическому разложению.

С этой целью 12 г порошка смешивали в реакторе объемом 600 мл (Parr Instrument Company Series 4760 General Purpose Vessel) с 200 мл деминерализованной воды. Применяли азот с давлением 700 кПа (7 бар), и температуру повышали до 155⁰С и поддерживали на этом уровне. Эту температуру выбирали, так как она имитирует обычный профиль высокотемпературного разложения, используемый при гидроразрыве пласта.

Эксперимент оставляли протекать в течение 16 часов, после чего остающееся твердое вещество фильтровали через бумажный фильтр Whatman № 3 и затем сушили при 40⁰С до тех пор, пока оно не достигало постоянной массы. Определяли, что потеря массы порошка составляет 82%. Порошок sc-PLA как таковой показывает более высокую стойкость к гидролитическому разложению по сравнению с обычными поли-L-лактидными порошками, которые устойчиво полностью разлагаются при таких же условиях.

Пример 4. Использование зародышей кристаллизации

Для испытания применения порошка примера 2 в качестве зародышей кристаллизации изготавливали соединение из 5 масс.% этого порошка и 95 масс.% Luminy™ L130 (Corbion). Используя анализ ДСК, анализировали различия в кристаллизационном поведении. Образцы как PLLA L130, так и PLLA L130 с 5 масс.% порошка примера 2 подвергали следующему протоколу ДСК: уравнивание при 20⁰С, нагрев со скоростью 10К/мин до 200⁰С, поддержание при 200⁰С в течение 3 минут и охлаждение до 0⁰С со скоростью 5К/мин. В случае образца чистого PLLA L130 наблюдали очень широкий пик кристаллизации с создаваемой кристалличностью примерно 12 Дж/г. Это указывает на медленную и неполную кристаллизацию из расплава. Для соединения с 5% порошка sc-PLA наблюдали резкий пик кристаллизации с максимумом при 110⁰С, образующий примерно 37 Дж/г кристаллов. Это показывает, что порошок sc-PLA действует как зародышеобразующий агент в способных к кристаллизации соединениях PLA.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Частицы, содержащие стереокомплекс поли-D-лактида (PDLA) и поли-L-лактида (PLLA), которые имеют средний объемный диаметр [4.3] ниже 2 мм, и медианное значение диаметров на объемной основе $D[0.5]$ выше 50 мкм, причем частицы имеют одиночный пик плавления между 195 и 250 градусами Цельсия и теплоту плавления по меньшей мере 20 Дж/г.
2. Частицы по п. 1, которые имеют средний объемный диаметр [4.3] ниже 1 мм.
3. Частицы по п. 2, которые имеют средний объемный диаметр [4.3] ниже 0,75 мм.
4. Частицы по любому из предшествующих пунктов, содержащие 30-70 масс.% PDLA и 70-30 масс.% PLLA.
5. Частицы по п. 4, содержащие 40-60 масс.% PDLA и 60-40 масс.% PLLA.
6. Частицы по п. 5, содержащие 45-55 масс.% PDLA и 45-55 масс.% PLLA.
7. Частицы по любому из предшествующих пунктов, которые имеют медианное значение диаметров на объемной основе $D[0.5]$ в интервале от 50 до 1500 микрометров.
8. Частицы по п. 7, которые имеют медианное значение диаметров на объемной основе $D[0.5]$ в интервале от 100 до 750 микрометров.
9. Частицы по п. 8, которые имеют медианное значение диаметров на объемной основе $D[0.5]$ в интервале от 150 до 500 микрометров.
10. Частицы по любому из предшествующих пунктов, которые имеют теплоту плавления по меньшей мере 30 Дж/г.
11. Частицы по любому из предшествующих пунктов, содержащие менее 20 масс.% других компонентов, отличных от PDLA и PLLA.

12. Частицы по п. 11, содержащие менее 10 масс.% других компонентов, отличных от PDLA и PLLA.

13. Частицы по п. 12, содержащие менее 5 масс.% других компонентов, отличных от PDLA и PLLA.

14. Применение частиц по любому из пп. 1-13 в жидкостях для гидроразрыва пласта.

15. Применение частиц по любому из пп. 1-13 в качестве наполнителя.

16. Применение частиц по любому из пп. 1-13 в качестве зародышеобразующего агента.

17. Применение по п. 16, где частицы используют в качестве зародышеобразующего агента при формировании полукристаллического PLA.

18. Применение частиц по любому из пп. 1-13 в качестве исходного материала для изготовления продуктов стереокомплекса полилактида (sc-PLA).

19. Применение по п. 18, где частицы используют в качестве исходного материала при изготовлении высокоориентированных волокон стереокомплекса полилактида (sc-PLA) посредством процесса формирования полимерных волокон из геля.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference WO27034HS/pb	FOR FURTHER ACTION see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. PCT/EP2018/052379	International filing date (<i>day/month/year</i>) 31 January 2018 (31-01-2018)	(Earliest) Priority Date (<i>day/month/year</i>) 2 February 2017 (02-02-2017)
Applicant PURAC BIOCHEM BV		

This international search report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This international search report consists of a total of 4 sheets.

It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the report

a. With regard to the **language**, the international search was carried out on the basis of:

- the international application in the language in which it was filed
 a translation of the international application into _____, which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b))

b. This international search report has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43.6*bis*(a)).

c. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, see Box No. I.

2. **Certain claims were found unsearchable** (See Box No. II)

3. **Unity of invention is lacking** (see Box No III)

4. With regard to the **title**,

- the text is approved as submitted by the applicant
 the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the **abstract**,

- the text is approved as submitted by the applicant
 the text has been established, according to Rule 38.2, by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority

6. With regard to the **drawings**,

- a. the figure of the **drawings** to be published with the abstract is Figure No. _____
 as suggested by the applicant
 as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure
 as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention
- b. none of the figures is to be published with the abstract

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/052379

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08J3/00 C08J3/11 C08J3/12
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)
C08J
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

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 471 864 A1 (TORAY INDUSTRIES [JP]) 4 July 2012 (2012-07-04) paragraphs [0001], [0051], [0067] - [0069], [0071], [0072], [0127] - [0129]; claims 1,3,9,10; examples 8-10; table 3	9,10, 12-14
X	----- EP 2 116 575 A1 (TEIJIN LTD [JP]; MUSASHINO KAGAKU KENKYUSHO [JP]) 11 November 2009 (2009-11-11) cited in the application paragraphs [0050], [0062] - [0067], [0071], [0075]; claims 1,6,10; examples; tables ----- -/--	9,14

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	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 12 April 2018	Date of mailing of the international search report 20/04/2018
--	--

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 Kanetakis, Ioannis
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2018/052379

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2011/201710 A1 (KIM SOO HYUN [KR] ET AL) 18 August 2011 (2011-08-18) paragraphs [0039], [0040]; claims; figure 4; example 1 -----	9
A	VELUSKA ARIAS ET AL: "Homocomposites of Polylactide (PLA) with Induced Interfacial Stereocomplex Crystallites", ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY & ENGINEERING, vol. 3, no. 9, 8 September 2015 (2015-09-08), pages 2220-2231, XP055394303, US ISSN: 2168-0485, DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b00498 the whole document -----	1-14
A	HIDETO TSUJI: "Poly(lactide) Stereocomplexes: Formation, Structure, Properties, Degradation, and Applications", MACROMOLECULAR BIOSCIENCE, vol. 5, no. 7, 14 July 2005 (2005-07-14), pages 569-597, XP055394306, DE ISSN: 1616-5187, DOI: 10.1002/mabi.200500062 the whole document -----	1-14
A	EP 2 135 887 A1 (INST BIOPOLIMEROW I WLOKIEN CH [PL]) 23 December 2009 (2009-12-23) paragraphs [0008], [0038], [0039], [0061]; claims; examples -----	1,9,12,13
A	JP 2005 290257 A (TOYOTA MOTOR CORP; TOYOTA CENTRAL RES & DEV) 20 October 2005 (2005-10-20) abstract; examples -----	9,13,14
X	WO 2015/055516 A1 (API INST [NL]) 23 April 2015 (2015-04-23) page 3, line 13 - line 26; claims page 4, line 27 - page 6, line 2 -----	11,14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2018/052379

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 2471864	A1	04-07-2012	CN 102597106 A	18-07-2012
			EP 2471864 A1	04-07-2012
			JP 5348137 B2	20-11-2013
			JP WO2011024693 A1	31-01-2013
			KR 20120061772 A	13-06-2012
			MY 160163 A	28-02-2017
			TW 201120133 A	16-06-2011
			US 2012202944 A1	09-08-2012
			WO 2011024693 A1	03-03-2011
EP 2116575	A1	11-11-2009	BR PI0806957 A2	08-04-2014
			CN 101663355 A	03-03-2010
			EP 2116575 A1	11-11-2009
			JP WO2008096895 A1	27-05-2010
			KR 20090116738 A	11-11-2009
			TW 200838902 A	01-10-2008
			US 2010056751 A1	04-03-2010
			WO 2008096895 A1	14-08-2008
US 2011201710	A1	18-08-2011	KR 20110093353 A	18-08-2011
			US 2011201710 A1	18-08-2011
EP 2135887	A1	23-12-2009	NONE	
JP 2005290257	A	20-10-2005	JP 4547964 B2	22-09-2010
			JP 2005290257 A	20-10-2005
WO 2015055516	A1	23-04-2015	EP 3058048 A1	24-08-2016
			US 2016257871 A1	08-09-2016
			WO 2015055516 A1	23-04-2015