



NUMERO DE PUBLICATION : 1003797A3

NUMERO DE DEPOT : 9001240

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Classif. Internat.: C08J C08L

Date de délivrance : 16 Juin 1992

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

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 24 Décembre 1990 à 11h25 à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : DIRECTOR-GENERAL OF AGENCE OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY;JSP CORPORATION
3-1 Kasumigaseki 1-chome Chiyoda-ku, TOKYO(JAPON);1-1 Uchisaiwaicho 2-chome Chiyoda-ku, TOKYO (JAPON)

représenté(e)s par : DE PALMENAER Roger, BUREAU VANDER HAEGHEN, Rue Colonel Bourg 108A,- B 1040 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : RESINE THERMOPLASTIQUE BIODEGRADABLE ET SA FABRICATION.

INVENTEUR(S) : Tokiwa Yutaka, 46-12 Sakuragaoka-machi, Tsuchiura-shi Ibaraki-Ken, (JP);Iwamoto Akira, Ono Heights 101, 1-16, Higashi 2-chome Tsukuba-shi, Ibaraki-Ken,(JP).

Priorité(s) 27.12.89 JP JPA 1339196

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) demandeur(s).

Bruxelles, le 16 Juin 1992
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L.
Directeur.

Résine thermoplastique biodégradable et sa fabrication

Arrière-plan de l'invention

1. Domaine de l'invention

5 La présente invention concerne une mousse de résine thermoplastique biodégradable ainsi qu'un procédé de fabrication de cette mousse. De manière plus particulière, l'invention se rapporte à une mousse de résine thermoplastique biodégradable, constituée d'une résine
10 mixte d'une résine thermoplastique décomposable par des micro-organismes et d'une résine thermoplastique non décomposable par des micro-organismes et possédant une densité apparente spécifique, ainsi qu'un procédé de fabrication de la mousse, caractérisé en ce que l'on
15 malaxe, à l'état fondu, la résine mixte et un agent moussant ou porogène à haute température et à haute pression et on amène le mélange malaxé dans une zone de basse pression pour obtenir une mousse de densité apparente spécifique.

20

2. Description de la technique antérieure

En corrélation avec le traitement de déchets ou ordures, un mouvement de prohibition ou de limitation de l'emploi de matières plastiques à titre de matériaux
25 d'emballage a été encouragé ces dernières années tant en Europe qu'en Amérique. De manière plus particulière, des matières plastiques biodégradables dans lesquelles on a incorporé de l'amidon aux matières plastiques sont à présent mises en service aux E.U.A. On parvient à la
30 désintégration des matières plastiques, dans ce cas, par la décomposition chimique de l'amidon dans les matières plastiques sous l'action de micro-organismes. On connaît des matières plastiques biodégradables de ce genre, par exemple par les brevets US 4,016,117, 4,021,388,
35 4,133,784 et 4,337,181. Cependant, dans le cas où la

quantité d'amidon incorporée aux matières plastiques est faible, la désintégration souhaitée ne se produit pas. D'autre part, si la quantité d'amidon est importante, la désintégration de la matière plastique se produit avec certitude, mais l'amidon incorporé est granulaire et dépourvu de toute plasticité, en sorte que les produits résineux obtenus, comme des feuilles résineuses, sont de qualité nettement inférieure quant à leurs propriétés mécaniques et à leur ouvrabilité secondaire, comme le thermofaçonnage par moulage sous vide, le moulage sous pression, le moulage en matrice appariée, etc, en vue d'en fabriquer des récipients et des produits analogues, par comparaison aux matières plastiques ne contenant pas d'amidon. De surcroît, l'utilisation de matières plastiques biodégradables de ce genre se limite uniquement à la fabrication de pellicules ou de sacs lorsqu'un traitement de mise en oeuvre secondaire n'est pas tellement nécessaire.

De toute manière, la totalité des résines biodégradables classiques connues ne donne pas satisfaction quant aux propriétés mécaniques inhérentes vis-à-vis des composants purs des résines et ces produits biodégradables sont difficiles à ouvrir en articles moulés.

En raison des circonstances précitées, il existe une forte demande de développement de nouveaux types de matières plastiques biodégradables qui permettent la désintégration par des micro-organismes et empêchent l'altération des propriétés mécaniques et du thermomoulage, par l'incorporation d'une substance décomposable par des micro-organismes.

Bref résumé de l'invention

La présente invention a donc pour objet une mousse de résine thermoplastique biodégradable, qui obvie aux inconvénients des résines biodégradables de la technique

antérieure quant aux problèmes de difficulté de mise en oeuvre secondaire de la résine en raison de la détérioration de ses propriétés mécaniques.

La présente invention a encore pour objet une
5 mousse thermoplastique biodégradable, constituée d'une résine mixte, d'une résine thermoplastique décomposable par des micro-organismes et d'une résine thermoplastique non décomposable par des micro-organismes, en une proportion spécifique et possédant une densité apparente
10 spécifique.

L'invention a également pour objet un procédé de production d'une mousse de résine thermoplastique biodégradable, caractérisé en ce que l'on malaxe à l'état fondu la résine mixte et un agent moussant ou
15 porogène, à température et pression élevées et en ce que l'on amène le mélange malaxé dans une zone de basse pression.

L'invention a encore pour objet l'utilisation de la mousse de résine thermoplastique biodégradable pour la
20 fabrication d'articles moulés au départ de cette mousse.

Par suite des recherches intensives effectuées par les inventeurs de la présente invention, en vue de développer un nouveau type de résine biodégradable qui obvie aux inconvénients des résines similaires de la
25 technique antérieure, on a découvert à présent qu'une mousse obtenue à partir d'une résine mixte, constituée d'une résine thermoplastique décomposable par des micro-organismes et d'une résine thermoplastique non décomposable par des micro-organismes, mousse que l'on choisit
30 de manière à obtenir une épaisseur de paroi cellulaire spécifique des cellules individuelles constituant la mousse et une densité apparente spécifique, possédait une excellente biodégradabilité alliée à de bonnes propriétés mécaniques. La présente invention est fondée sur
35 cette découverte.

Description détaillée de l'invention

Selon l'une de ses formes de réalisation, la présente invention a plus particulièrement pour objet une mousse de résine thermoplastique biodégradable, qui comprend, à titre de résine support, une résine mixte de 5 à 40% en poids d'une résine thermoplastique décomposable par des micro-organismes et de 95 à 60% en poids d'une résine thermoplastique non décomposable par des micro-organismes, caractérisée en ce que les cellules individuelles constituant la mousse possèdent une épaisseur de paroi cellulaire moyenne de 1 à 100 μm et en ce que la mousse possède un poids spécifique apparent (densité apparente) de 0,5 g/cm^3 , ou inférieur à 0,5 g/cm^3 .

Selon une variante de la forme de réalisation précitée, l'invention a pour objet une mousse de résine thermoplastique biodégradable, dans laquelle une charge est incorporée à la résine mixte en une proportion de 5 à 80 parties en poids, pour 100 parties en poids de la résine mixte.

Selon une autre de ses caractéristiques, la présente invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une mousse de résine thermoplastique biodégradable, caractérisé en ce que l'on malaxe à l'état fondu une résine mixte de 5 à 40% en poids d'une résine thermoplastique décomposable par des micro-organismes et de 95 à 60% en poids d'une résine thermoplastique non décomposable par des micro-organismes et un agent porogène, qui est gazeux ou liquide à l'état normal, à une température élevée supérieure au point de fusion de la résine mixte, sous pression élevée et on amène ensuite le mélange malaxé dans une zone à basse pression, si bien que l'on obtient une mousse possédant un poids spécifique apparent de 0,5 g/cm^3 ou inférieur à 0,5 g/cm^3 , dans laquelle les

cellules individuelles constitutives de la mousse possèdent une épaisseur de paroi cellulaire moyenne de 1 à 100 μm .

5 Selon une variante de cette forme de réalisation, la présente invention a pour objet un procédé de production d'une mousse de résine thermoplastique biodégradable, caractérisé en ce que l'on incorpore une charge à la résine mixte, en une proportion de 5 à 80 parties en poids pour 100 parties en poids de la résine mixte.
10

L'essence de la présente invention réside dans le fait que la mousse se compose d'une résine mixte d'une résine thermoplastique décomposable par des micro-organismes et d'une résine thermoplastique non décomposable par des micro-organismes, en une proportion spécifique.
15

Une autre caractéristique essentielle de l'invention réside dans le fait que la mousse possède un poids spécifique apparent de $0,5 \text{ g/cm}^3$ ou inférieur à $0,5 \text{ g/cm}^3$ et possède aussi une structure intercellulaire et que ses cellules individuelles possèdent une épaisseur de paroi cellulaire moyenne de 1 à 100 μm .
20

La résine thermoplastique décomposable par des micro-organismes (que l'on appellera plus simplement dans la suite du présent mémoire résine A) est un produit classique connu. A titre d'exemples illustratifs de la résine A, on peut citer une résine de polyester aliphatique, un polymère à blocs d'un polyester aliphatique d'un polyamide de faible poids moléculaire et d'alcool polyvinylique. A titre d'exemples typiques de la résine de polyester aliphatique, on peut citer un produit de polycondensation d'un acide polycarboxylique aliphatique, y compris un acide dicarboxylique, avec un alcool polyhydroxylé aliphatique, y compris un diol, un produit de polycondensation d'un acide hydroxycarboxyli-
30
35

que aliphatique et un produit de polycondensation à cycles ouverts d'une lactone. A titre d'exemples spécifiques du polyester aliphatique, on peut citer des esters de l'acide adipique de l'éthylèneglycol et des
5 homopolymères ou copolymères qui dérivent de la propiolactone, de la caprolactone et de l'acide hydroxybutyrique. Ces polymères sont tous capables d'être hydrolysés sous l'effet de l'action essentielle d'un micro-organisme.

10 La résine thermoplastique non décomposable par des micro-organismes (que l'on appellera plus simplement dans la suite du présent mémoire résine B) englobe diverses résines classiques bien connues, comme une résine de polystyrène. La résine de polystyrène se
15 compose de styrène à titre de composant prédominant de cette résine et englobe un homopolymère du styrène et des copolymères du styrène et d'un monomère vinylique copolymérisable avec ce dernier, un copolymère ou un mélange de polystyrène, à titre de composant prédominant
20 et d'un polymère de la série du caoutchouc, que l'on appelle généralement résine de polystyrène à résistance au choc élevée et un copolymère de styrène et d'un monomère de la série des diènes. On préfère le polystyrène à résistance élevée au choc, étant donné que
25 son emploi permet d'augmenter la souplesse et l'élasticité de la mousse obtenue.

A titre d'exemples illustratifs de l'autre résine B, on peut citer une polyoléfine, comme le polyéthylène, le polypropylène, un copolymère de propylène et
30 d'éthylène, un copolymère de polybutène ou de propylène-butène, des résines contenant du chlore, comme le poly(chlorure de vinyle) ou le poly(chlorure de vinylidène), un polyester aromatique, comme le téréphtalate de polyéthylène, le téréphtalate de polybutylène et divers
35 types de polyamide (nylon).

A titre d'agent porogène, on utilise des hydrocarbures aliphatiques, des hydrocarbures halogénés et un gaz du type flone contenant au moins un atome d'hydrogène dans sa molécule, individuellement ou sous la forme de mélanges. A titre d'exemples spécifiques d'hydrocarbures aliphatiques, on peut citer le propane, le n-butane, l'isobutane, le pentane, l'isopentane et des hydrocarbures inférieurs analogues. A titre d'hydrocarbures halogénés, on peut mentionner des dérivés de substitution par le chlore ou le brome des hydrocarbures aliphatiques précités. A titre de gaz du type flone contenant au moins un atome d'hydrogène dans la molécule, on peut mentionner, par exemple, le chlorodifluorométhane, le trifluorométhane, le 1,2,2,2-tétrafluoréthane, le 1-chloro-1,1-difluoréthane, le 1,1-difluoréthane et le 1-chloro-1,2,2,2-tétrafluoréthane. Lors de l'utilisation d'un agent porogène de ce genre, il est nécessaire d'en choisir un qui possède un point d'ébullition (sous 1 atm.) inférieur à 80°C. Les agents porogènes qui possèdent un point d'ébullition supérieur à 80°C sont d'efficiencé ou d'efficacité porogène inférieure et ne sont pas économiques. A titre d'agents porogènes, il est particulièrement souhaitable de choisir ceux qui possèdent un point d'ébullition qui se situe dans la gamme de -20 à 20°C, à titre d'ingrédients prédominants.

Conformément à la présente invention, la proportion de résine A à la résine B, sur base du poids total des deux résines, est telle que la résine A soit présente à raison de 5 à 40% en poids, de préférence 10 à 30% en poids et la résine B soit présente à raison de 95 à 60% en poids, de préférence 90 à 70% en poids. Lorsque la proportion de résine A est inférieure à la plage précitée, on ne parvient que difficilement à obtenir une mousse biodégradable. D'autre part, lorsque la propor-

tion de la résine A est supérieure à la plage précitée, le moulage de la résine mixte au cours de son moussage devient difficile. La proportion de l'agent porogène varie de 1 à 60 parties en poids, de préférence de 2 à 50 parties en poids, pour 100 parties en poids de la résine mixte, c'est-à-dire le poids total de la résine A et de la résine B, et la proportion de l'agent porogène se détermine de façon appropriée en fonction de la densité ou poids spécifique de la mousse que l'on souhaite.

Comme on le décrit ci-dessous, on peut utiliser divers procédés classiques connus pour le moussage et le moulage de la résine mixte.

(1) Procédé de moussage et moulage par extrusion :

Un procédé d'obtention d'une mousse moulée qui comprend le malaxage à l'état fondu d'un agent porogène, de la résine mixte et d'un additif facultatif dans une extrudeuse et l'extrusion subséquente du mélange malaxé à basse pression à travers une filière située à l'extrémité frontale de l'extrudeuse.

Selon ce procédé, on extrude la résine mixte sous la forme d'une pellicule, d'une feuille ou d'une plaque en fonction des buts. On transforme ensuite la feuille ou la pellicule moulée en un sac ou un récipient sous chauffage.

(2) Un procédé de moussage et de moulage en accumulateur :

Un procédé d'obtention d'une mousse moulée qui comprend le malaxage à l'état fondu d'un agent porogène, de la résine mixte et d'un additif facultatif dans une extrudeuse, le maintien du mélange malaxé dans un accumulateur avec la condition que l'on ne laisse pas le moussage se produire et la décharge subséquente du

mélange de l'accumulateur sous basse pression.

On extrude habituellement le mélange sous la forme d'une plaque et on l'ouvre ensuite en n'importe quelle forme convenable.

5

(3) Procédé de moussage et de moulage par injection :

Un procédé d'obtention d'une mousse moulée qui comprend le malaxage à l'état fondu de l'agent porogène, de la résine mixte et d'un additif facultatif dans une extrudeuse et l'injection subséquente du mélange malaxé dans une matrice de métal d'une forme souhaitée, montée à l'extrémité frontale de l'extrudeuse.

10

On obtient par conséquent des produits moulés de conformation analogue à la forme interne de la matrice de métal.

15

(4) Procédé de moussage en perles :

Un procédé d'obtention de perles moussées qui comprend l'introduction de particules de la résine mixte, d'un milieu aqueux et d'un additif facultatif dans un autoclave, l'agitation du mélange avec un agent porogène à température élevée et sous pression élevée pour imprégner des particules de résine de l'agent porogène et la sortie des particules de résine de l'autoclave à une température de moussage des particules, sous basse pression, ou un procédé d'obtention de perles moussées qui comprend l'imprégnation préalable des particules de résine par un agent porogène et l'introduction de ces particules dans une machine de moussage préliminaire dans laquelle on chauffe les particules à la vapeur d'eau pour former des perles moussées.

20

25

30

On moule ensuite les perles moussées ainsi obtenues dans un moule de manière à provoquer le moussage en une matière servant d'amortisseur, un récipient ou un article analogue.

35

Afin d'obtenir une mousse d'une excellente biodégradabilité, conformément à la présente invention, il est nécessaire de maintenir une structure de mousse suffisante dans la mousse produite. Selon les recherches des inventeurs, il s'est révélé que l'on obtenait une mousse d'une excellente biodégradabilité en limitant généralement le poids spécifique apparent de la mousse à 0,5 g/cm³ ou à moins de 0,5 g/cm³, de préférence, 0,3-0,01 g/cm³ et en limitant l'épaisseur de paroi cellulaire moyenne des cellules individuelles constitutives de la mousse à 1-100 µm. Si la mousse possède un poids spécifique apparent supérieur à 0,5 g/cm³, la mousse ne présentera pas une excellente biodégradabilité. D'autre part, si l'épaisseur de la paroi cellulaire moyenne de la mousse est inférieure à 1 µm, les cellules abonderont dans les parties de structure intracellulaire communicantes et poseront divers problèmes à l'étape de mise en oeuvre secondaire. Par exemple, le formage secondaire sera faible au point de provoquer une absence de moulage de feuilles ou des défauts dans les feuilles moulées, sous chauffage, ou de former un article moulé possédant un certain nombre de vides parmi les perles moussées au cours du moulage de perles moussées, etc.

Le poids spécifique ou densité de la mousse et l'épaisseur de paroi cellulaire des cellules individuelles peuvent s'ajuster aisément par la quantité de l'agent porogène que l'on utilise et également par la quantité de ce que l'on appelle un agent de nucléation cellulaire. A titre illustratif d'agents de nucléation cellulaire, on peut citer en exemples des substances inorganiques, comme le talc, le carbonate de calcium, le carbonate de magnésium, l'argile, l'acide silicique naturel, la bentonite, le feldspath, le noir de carbone, la silice colloïdale ou silice pyrogénée, le shirasu et le gypse, des substances capables de dégager un gaz par

décomposition à une certaine température dans une extrudeuse, comme le bicarbonate de sodium, le carbonate d'ammonium, des composés du type azide, l'azo-bis-isobutyronitrile, le diazoaminobenzène, le benzènesulfonyl-hydrazide, ou une combinaison d'un acide et d'un alcali capable de réagir l'un sur l'autre à une certaine température dans l'extrudeuse pour engendrer du dioxyde de carbone gazeux, comme un mélange d'un sel de monoalcali de l'acide citrique et d'un sel de métal alcalin d'acide carbonique, un mélange d'un sel de monoalcali de l'acide citrique et d'un sel de métal alcalin d'acide bicarbonique et des agents porogènes chimiques analogues.

Lorsque l'on utilise la substance inorganique ci-dessus à titre d'agent de nucléation cellulaire, on l'emploie en une proportion de 0,01 à 5 parties en poids, sur base de 100 parties en poids de la résine mixte. Dans le cas de l'emploi de l'agent porogène chimique susmentionné à titre d'agent de nucléation cellulaire, on l'utilise similairement en une proportion de 0,05-5 parties en poids.

Selon la présente invention, il est souhaitable d'incorporer à la mousse de la résine mixte une charge constituée des substances inorganiques illustrées ci-dessus, en une proportion de 5 à 80 parties en poids sur base de 100 parties en poids de la résine mixte. La biodégradabilité de la mousse de la résine mixte à laquelle on a incorporé une si importante quantité de charge est nettement améliorée. Dans le cas de l'utilisation d'une quantité particulièrement importante de la charge, il est souhaitable d'adopter le procédé de moussage et de moulage par extrusion susmentionné, le procédé de moussage et de mouilage en accumulateur et le procédé de moussage et de moulage par injection à titre de procédé de moussage et de moulage de la résine mixte.

Conformément à la présente invention, on peut ajouter, si cela se révèle nécessaire, un agent d'empêchement du retrait à la résine mixte afin d'empêcher une sortie rapide de l'agent porogène de la mousse de résine mixte en inhibant ainsi le retrait de la mousse. A titre d'agent d'empêchement du retrait, on peut mentionner, par exemple, le monomyristate de polyoxyéthylène, le monomyristate de polyoxypropylène, le monopalmitate de polyoxyéthylène, le monopalmitate de polyoxypropylène, le monostéarate de polyoxyéthylène, le monostéarate de polyoxypropylène, le distéarate de polyoxyéthylène, un glycéride d'acide monolaurique, un glycéride d'acide monomyristique, un glycéride d'acide monopalmitique, un glycéride d'acide monostéarique, un glycéride d'acide monoarachidique, un glycéride d'acide dilaurique, un glycéride d'acide dipalmitique, un glycéride d'acide stéarique, un glycéride d'acide 1-palmito-2-stéarique, un glycéride d'acide 1-stéaro-2-myristique, un glycéride d'acide tristéarique et divers esters aliphatiques analogues. On utilise de préférence un tel agent d'empêchement du retrait dans le cas de l'emploi d'une résine de polyoléfine à titre de résine B.

La mousse conforme à la présente invention se caractérise par le fait de posséder une excellente biodégradabilité, particulièrement sous l'influence des micro-organismes présents dans la terre ou le sol. Une telle biodégradabilité est obtenue par une structure mousseuse spécifique et par l'incorporation d'une résine thermoplastique à la résine décomposable par des micro-organismes. Même si les articles moulés possèdent la même composition résineuse que celle décrite dans la présente invention, ceux dépourvus de la structure mousseuse spécifique ou ceux d'une structure non mousseuse, ne présentent pas de bonne biodégradabilité.

La mousse de résine thermoplastique biodégradable selon la présente invention se désintègre aisément après son rejet dans un environnement où existent des micro-organismes, en sorte que son volume ou son encombrement peut être notablement réduit. Par conséquent, la présente invention fournit un moyen efficace de résoudre les problèmes du traitement de matières plastiques jetées. Même lorsque la mousse est abandonnée dans un environnement naturel après son rejet sans récupération, elle est aisément désintégrée par des micro-organismes et ne conserve aucune substance toxique, en sorte que la mousse n'a aucun effet nuisible sur la vie des animaux et des plantes que l'on rencontre dans la nature. En outre, un avantage supplémentaire réside dans le fait que la biodégradabilité de la mousse peut être améliorée par l'incorporation de la charge à cette mousse.

On illustrera à présent l'invention plus en détail à l'aide des exemples et des exemples comparatifs qui suivent. Dans ces exemples, toutes les parties figurent en poids.

Exemples 1-4, exemples comparatifs 1-4

On a malaxé une résine mixte présentant la composition indiquée dans le tableau 1, en une proportion de 100 parties en poids, à laquelle on avait incorporé un agent de nucléation cellulaire tel qu'également indiqué dans le tableau 1, en une proportion similairement présentée dans le tableau 1 et du butane (n-butane:isobutane 7:3) à titre d'agent porogène, en la proportion indiquée dans le tableau 1, à l'état fondu, sous une pression manométrique de 190 kg/cm²G, dans une extrudeuse capable de débiter son contenu en une proportion de 50 kg/heure. On a ensuite extrudé la masse malaxée à l'état fondu à travers une

matrice circulaire montée à l'extrémité frontale de l'extrudeuse, à une température (température de mous-
sage) telle que présentée dans le tableau 1, sous la
pression atmosphérique et on a découpé le tube extrudé
5 dans la direction d'extrusion de façon à former une
mousse se présentant sous la forme d'une feuille ayant
une épaisseur de 2,5 mm. On a observé l'état de moussage
de la mousse ainsi obtenue et on a mesuré son poids
spécifique apparent, l'épaisseur de la paroi cellulaire
10 moyenne des cellules individuelles et la biodégradabili-
té. Les résultats de l'observation et des mesures sont
présentés dans le tableau 1.

Exemples 5-7

15 On a obtenu une feuille moussée de la même manière
que celle décrite dans les exemples 1-4, sauf que l'on
n'a pas utilisé de talc à titre d'agent de nucléation
cellulaire et que l'on a incorporé du carbonate de
calcium à titre de charge inorganique à la résine mixte
20 en une proportion de 5 (exemple 5), de 40 (exemple 6) et
de 75 (exemple 7) parties en poids, sur base de 100
parties en poids de la résine mixte. On a observé la
feuille moussée ainsi obtenue et on a procédé aux mêmes
mesures que celles indiquées dans les exemples 1-4, la
25 manière d'opérer étant également la même que celle
indiquée dans les exemples 1-4 et les résultats ainsi
obtenus sont également présentés dans le tableau 1.

Exemple comparatif 5

30 On a réalisé l'opération de moussage de la même
manière que celle décrite à l'exemple 7, sauf que l'on a
utilisé 85 parties en poids de carbonate de calcium. On
a observé la feuille moussée ainsi obtenue et on en a
mesuré les propriétés de la même manière que celle
35 décrite dans les exemples 1-4, les résultats obtenus

figurant également dans le tableau 1.

Tableau 1

5	Composition de la résine				Quantité de butane (par- ties)	Agent de nu- cléation cellu- laire		Tempéra- ture de moussage (°C)
	Resine A		Resine B			Sorte	Quantité (par- ties)	
	Sorte	Quantité (%) pds)	Sorte	Quantité (%) pds)				
Ex. 1	PCL	15	PS	85	5	talc	1	135
Ex. 2	PCL	25	PS	75	5	talc	1	130
Ex. 3	PCL	35	PS	65	5	talc	1	125
10 Ex. 4	PCL	30	LDPE	70	5	talc	1	105
Comp.1	PCL	4	PS	96	5	talc	1	145
Comp.2	PCL	42	PS	58	5	talc	1	120
Comp.3	PCL	25	PS	75	1	talc	0.5	130
Comp.4	PCL	25	PS	75	10	talc	4.5	130
15 Ex. 5	PCL	25	PS	75	3	-	-	130
Ex. 6	PCL	25	PS	75	3	-	-	130
Ex. 7	PCL	25	PS	75	3	-	-	135
Comp.5	PCL	25	PS	75	3	-	-	135

20 Tableau 1 (suite)

25	Etat de la mousse	Poids spé- cifique g/cm^3	Epaisseur de paroi moyen- ne des cellu- les (μm)*1	Biodégradabilité (ppm)*2	
				Après 8 h de réaction	Après 16 h de réaction
				Ex. 1	A
Ex. 2	A	0.08	10	60	100
Ex. 3	A	0.1	10	110	180
Ex. 4	A	0.1	10	135	230
30 Comp.1	A	0.1	10	0	5
Comp.2	B	-	-	-	-
Comp.3	A	0.7	105	12	20
Comp.4	B	-	-	-	-
Ex. 5	A	0.1	15	65	120
35 Ex. 6	A	0.25	15	70	160
Ex. 7	A	0.4	15	75	200
Comp.5	B	-	-	-	-

Remarques :

*1 Mesure de l'épaisseur de la paroi cellulaire moyenne des cellules individuelles :

On a découpé la feuille moussée à n'importe quel
5 endroit souhaité en direction de l'épaisseur et on a
choisi au hasard 5 points souhaités de la surface
coupée et on a mesuré l'épaisseur de la paroi cellulaire
des cellules à ces points dans la direction de l'épais-
10 seur. La valeur présentée dans le tableau est une moyen-
ne des 5 valeurs mesurées.

On a procédé à l'opération de mesure à l'aide d'une
caméra en couleur MOS OV 100 (Olympus KK, Japon) montée
sur un microscope optique modèle BH-2 (de la même
société que celle précédemment citée) et en mesurant
15 l'épaisseur de l'image vue à l'écran d'un appareil de
surveillance à travers un vidéo-microscaler modèle IV-
550 (Hoei KK, Japon).

2* Essai de biodégradabilité :

20 Dans un flacon d'Erlenmayer d'une contenance de
100 ml, on a introduit 0,6 ml d'une solution de lipase
possédant un facteur capable de former 200 umoles
d'acides gras en une minute au départ d'huile d'olive, 2
ml d'une solution de tamponnement du pH (pH 7), 1 ml
25 d'un surfactif, 16,4 ml d'eau et l'échantillon (sous
forme de 100 mg de résine A dans l'échantillon). On a
ensuite laissé réagir le mélange à 30°C pendant 16
heures et on a mesuré la quantité totale de matière
organique formée après l'achèvement de la réaction, sous
30 forme de carbone organique (monomères et oligomères
constituant la polycaprolactone). Pour vérifier la
vitesse de décomposition de la résine, on a mesuré la
matière organique hydrosoluble totale au moment où le
mélange avait réagi pendant 8 heures. A titre d'essai
35 témoin, on a réalisé l'expérience de la même manière que

celle décrite plus haut, à l'exception que l'on n'utilisa pas de solution de lipase et les valeurs mesurées furent corrigées sur l'essai témoin.

5 Les abréviations utilisées pour les résines présentées dans le tableau 1 sont les suivantes :

PCL : polycaprolactone (poids spécifique : 1,05
g/cm³, masse moléculaire moyenne en nombre :
10 70000)
PS : polystyrène (poids spécifique : 1,05 g/cm³,
masse moléculaire moyenne en nombre : 250000)
LDPE : polyéthylène de faible poids spécifique
(poids spécifique : 0,920 g/cm³, masse
15 moléculaire moyenne en nombre : 100000)

Dans le tableau 1, les symboles A et B utilisés à propos de l'état de moussage possèdent les significations suivantes :

20

A : le taux de cellules fermées est élevé et l'état de la surface est bon.

B : le taux de cellules fermées est faible et il existe un certain nombre de sites concavoconvexes à la
25 surface.

Ainsi qu'il résulte de toute évidence du tableau 1, la mousse conforme à la présente invention manifeste une excellente biodégradabilité. Contrairement à cela, les
30 mousses de l'exemple comparatif sont très inférieures quant à la qualité de la mousse et à la biodégradabilité. Par exemple, la mousse est notablement altérée quant à sa biodégradabilité dans l'exemple comparatif 1 où la proportion de résine A était
35 inférieure à 5% en poids. D'autre part, la qualité de la

mousse était altérée dans l'exemple comparatif 2 où la proportion de résine A fut supérieure à 40% en poids. Dans le cas où le rapport de moussage était inférieur ou qu'une épaisseur de paroi cellulaire moyenne des cellules individuelles était supérieure à celle de l'exemple comparatif 3, la mousse était altérée quant à sa biodégradabilité. Au contraire, lorsque l'épaisseur de la membrane moyenne fut plus faible, la qualité de la mousse se réduisit au fur et à mesure que les portions de structure intercellulaire communicante devinrent plus larges, comme ce fut le cas de l'exemple 4. La biodégradabilité de la mousse devint meilleure lorsqu'une importante proportion de charge fut incorporée à la résine mixte, comme on peut le constater dans les exemples 5-7. Lorsque la quantité de charge ajoutée devint excessivement importante, comme c'était le cas de l'exemple 5, la mousse présenta une qualité altérée.

Par conséquent, la proportion de la résine A à la résine B, la proportion de la charge à la résine mixte, le poids spécifique apparent de la mousse et l'épaisseur de paroi cellulaire moyenne des cellules individuelles doivent être spécifiquement limités comme cela se trouve décrit dans les revendications qui suivent.

Il est évident que les exemples illustratifs précédents peuvent varier dans le cadre et l'esprit de la présente invention tant quant aux réactifs qu'aux conditions réactionnelles, en donnant des résultats sensiblement identiques, comme les spécialistes le comprendront parfaitement.

Etant donné que de nombreuses modifications et variantes peuvent être apportées à la présente invention sans pour autant sortir de son cadre et de son esprit, il est bien évident que l'invention ne se limite nullement aux formes de réalisation spécifiques

décrites, sauf dans les limites des revendications annexées.

R e v e n d i c a t i o n s

1. Mousse de résine thermoplastique biodégradable, qui se compose, à titre de résine support de cette dernière, d'une résine mixte de 5 à 40% en poids d'une résine thermoplastique décomposable par des micro-organismes et de 95 à 60% en poids d'une résine thermoplastique non décomposable par des micro-organismes, caractérisée en ce que les cellules individuelles constitutives de la mousse possèdent une épaisseur de paroi cellulaire moyenne de 1 à 100 μm et en ce que la mousse possède un poids spécifique apparent de 0,5 g/cm^3 ou de moins de 0,5 g/cm^3 .

2. Mousse de résine thermoplastique biodégradable suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'une charge est incorporée à la résine mixte, en une proportion de 5 à 80 parties en poids pour 100 parties en poids de la résine mixte.

3. Procédé de fabrication d'une mousse de résine thermoplastique biodégradable, caractérisé en ce qu'on malaxe, à l'état fondu, une résine mixte de 5 à 40 parties en poids d'une résine thermoplastique décomposable par des micro-organismes et de 95 à 60% en poids d'une résine thermoplastique non décomposable par des micro-organismes et un agent porogène, qui est gazeux ou liquide à l'état normal, à une température élevée supérieure au point de fusion de la résine mixte et sous pression élevée et on amène ensuite le mélange malaxé dans une zone de basse pression, de manière à obtenir une mousse possédant un poids spécifique apparent inférieur à 0,5 g/cm^3 où les cellules individuelles constitutives de la mousse ont une épaisseur de paroi moyenne de 1 à 100 μm .

4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que l'on incorpore une charge à la résine mixte, en

une proportion de 5 à 80 parties en poids pour 100 parties en poids de la résine mixte.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 9001240
BO 3045

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A,E	WO-A-9 102 023 (BUTTERFLY S.R.L.) * Revendications 1-10,15,16; exemples 1,2 *	1-4	C 08 J 9/00 C 08 L 101/00
A	BE-A- 898 915 (F. GOLENVAUX) * Page 2, ligne 1 - page 5, ligne 6 *	1,2	
A	US-A-4 863 655 (N.L. LACOURSE et al.) * Revendications 1-9; exemples 1,3 *	1,3	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 08 J C 08 L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
30-10-1991		BETTELS B.R.	
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 9001240
BO 3045

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 11/11/91

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO-A- 9102023	21-02-91	AU-A- 6055290	11-03-91
		CN-A- 1049671	06-03-91
		EP-A- 0436689	17-07-91
-----	-----	-----	-----
BE-A- 898915	16-08-84	Aucun	
-----	-----	-----	-----
US-A- 4863655	05-09-89	AU-A- 4694589	05-07-90
		EP-A- 0375831	04-07-90
		EP-A- 0376201	04-07-90
		JP-A- 2298525	10-12-90
-----	-----	-----	-----