



NUMERO DE PUBLICATION : 1004007A5

NUMERO DE DEPOT : 9001051

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Classif. Internat.: G08L

Date de délivrance : 08 Septembre 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 08 Novembre 1990 à 14h15
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : DIRECTOR-GENERAL OF AGENCY 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 : ARTICLES MOULES EN RESINES THERMOPLASTIQUES BIODEGRADABLES.

INVENTEUR(S) : Tokiwa Yutaka, 46-12, Sakuragaoka-machi, Tsuchiura-shi, Ibaraki-ken (JP); Iwamoto Akira, Oona Heights 101, 1-16, Higashi 2-chome, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken (JP); Takeda Kiyoshi, 701-104, Azuma 2-chome, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken (JP)

Priorité(s) 08.11.89 JP JPA 1292040 28.02.90 JP JPA 249798 19.10.90 JP JPA 2281317

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 08 Septembre 1992
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L.
Directeur.

Articles moulés en résines thermoplastiques
biodégradables

Arrière-plan de l'invention

5 1. Domaine de l'invention:

La présente invention concerne des articles moulés en résines thermoplastiques biodégradables, ainsi qu'un procédé de fabrication de ces articles. De manière plus particulière, l'invention concerne des articles moulés
10 en résines thermoplastiques biodégradables, constitués d'un polyester aliphatique thermoplastique servant de résine-matrice, qui contient, à l'état uniformément dispersé, un autre type de résine thermoplastique, ainsi qu'un procédé de production des articles moulés en les
15 résines précitées, caractérisé en ce que l'on extrude un mélange malaxé à l'état fondu de la résine du type polyester aliphatique thermoplastique et de la résine thermoplastique d'un autre type, à travers une filière, dans des conditions spécifiques.

20

2. Description de la technique antérieure:

En rapport avec le traitement de déchets, on a encouragé, ces dernières années, tant en Europe qu'en Amérique, une tendance à la prohibition ou à la
25 limitation de l'emploi de matières plastiques comme matériaux d'emballage. De manière plus particulière, on met actuellement sur le marché aux E.U.A. des matières plastiques biodégradables, auxquelles on a incorporé de l'amidon. La décomposition ou dégradation des matières
30 plastiques s'obtient, dans ce cas, par la décomposition chimique de l'amidon présent dans les matières plastiques, sous l'effet de microorganismes. Dans le cas où la quantité d'amidon incorporée aux matières plastiques est faible, on constate cependant que la dégradation souhaitée ne se produit pas. D'autre part, si la quantité
35

d'amidon est importante, il est vrai que la dégradation des matières plastiques se produit avec certitude, mais l'amidon incorporé est granulaire et dépourvu de toute plasticité, si bien que les produits résineux qui en résultent, comme des feuilles résineuses, sont de qualité notablement inférieure quant aux propriétés mécaniques et à l'ouvrabilité secondaire, comme l'aptitude au thermoformage ou thermofaçonnage (moulage sous vide, moulage sous pression, moulage en matrice appariée, etc) en récipients ou produits analogues, par rapport à des matières plastiques ordinaires qui ne contiennent pas d'amidon. De plus, l'utilisation de matières plastiques biodégradables de ce genre se limite uniquement à la fabrication de films ou de sacs pour lesquels un traitement secondaire n'est pas tellement nécessaire.

En tout état de cause, toutes les résines biodégradables classiques connues ne donnent pas satisfaction quant à la conservation des propriétés mécaniques inhérentes aux composants de la résine pure et les résines de ce genre sont difficiles à ouvrir pour en fabriquer des objets façonnés.

Dans les circonstances susmentionnées, subsiste par conséquent un énorme besoin de développement ou de mise au point de matières plastiques biodégradables d'un type nouveau, qui permettent la dégradation par des micro-organismes et empêchent l'altération des propriétés mécaniques et permettent le thermomoulage ou thermofaçonnage, par l'incorporation d'une substance chimiquement décomposable ou dégradable par des micro-organismes.

Bref résumé de l'invention

Par conséquent, la présente invention a donc pour objet des articles moulés en une résine thermoplastique biodégradable, qui obvient aux inconvénients des

problèmes inhérents aux résines biodégradables de la technique antérieure, qui se posent du fait de l'altération de la résistance mécanique et de la difficulté de l'ouvrabilité secondaire des résines.

5 La présente invention a également pour objet des articles moulés en une résine thermoplastique biodégradable, qui se composent d'une matrice d'une résine de polyester aliphatique thermoplastique, qui contient, à l'état dispersé, un autre type de résine
10 thermoplastique, en une proportion spécifique.

 L'invention a également pour objet des articles moulés en une résine thermoplastique biodégradable, qui sont excellents, non seulement du point de vue de la biodégradabilité, mais également par leurs propriétés
15 mécaniques et leurs ouvrabilité secondaire.

 L'invention a encore pour objet un procédé de production d'articles moulés en une résine thermoplastique biodégradable, caractérisé en ce que l'on extrude un mélange malaxé à l'état fondu de la résine de polyester
20 aliphatique thermoplastique et d'un autre type de résine thermoplastique, à travers une filière, dans des conditions spécifiques.

 La présente invention a finalement aussi pour objet l'utilisation d'articles moulés en une résine thermoplastique biodégradable pour la fabrication d'objets
25 façonnés à partir de ces articles moulés par un traitement secondaire.

 D'autres objets, caractéristiques et avantages de la présente invention ressortiront plus clairement de la description qui suit.
30

 En résultat de recherches poussées, effectuées par les présents inventeurs, dans le but de découvrir un nouveau type de résine thermoplastique biodégradable qui obviât aux nombreux inconvénients des résines similaires
35 de la technique antérieure, on a découvert à présent que

des articles moulés provenant d'un mélange d'une résine de polyester aliphatique thermoplastique servant de matrice et d'un autre type de résine thermoplastique servant de dispersant, en une proportion spécifique, 5
présentaient une excellente biodégradabilité, sans porter préjudice aux excellentes propriétés mécaniques et à l'ouvrabilité secondaire. Par conséquent, la présente invention est fondée sur cette découverte.

10 Description détaillée de l'invention

Conformément à la présente invention, celle-ci a pour objet des articles moulés en une résine thermoplastique biodégradable, qui se composent d'une résine de polyester aliphatique servant de résine-
15 matrice, qui contient, à l'état uniformément dispersé, un autre type de résine thermoplastique, en une proportion de 40 à 75% en poids, sur base de la résine totale.

La présente invention a également encore pour objet
20 un procédé de fabrication d'articles moulés en une résine thermoplastique biodégradable, caractérisé en ce que l'on extrude un mélange malaxé à l'état fondu de 25 à 60% en poids d'une résine de polyester aliphatique et de 75 à 40% en poids d'un autre type de résine
25 thermoplastique, à travers une filière mise en place à l'extrémité frontale de l'extrudeuse, dans les conditions qui satisfont aux expressions suivantes :

$$10 \quad \eta_B / \eta_A \geq 1, \text{ de préférence } 5 \quad \eta_B / \eta_A \geq 1 \quad (I)$$

$$30 \quad \eta_A \geq 500 \quad (II)$$

dans lesquelles η_A représente la viscosité, exprimée en poises, de la résine de polyester aliphatique, à la température d'extrusion et η_B représente la viscosité,
35 exprimée en poises, de l'autre type de résine

thermoplastique, à la température d'extrusion.

C'est l'une des caractéristiques de la présente invention que les articles moulés se composent, à titre de matrice, d'une résine de polyester thermoplastique et d'un autre type de résine thermoplastique, en une proportion spécifique et qui sert d'agent dispersant ou dispersif.

L'une des caractéristiques de l'invention réside également dans le fait que l'on extrude un mélange malaxé à l'état fondu des deux résines à travers une filière dans les conditions qui satisfont aux expressions (I) et (II) susmentionnées.

La résine de polyester aliphatique thermoplastique (que l'on appellera plus simplement résine A dans la suite du présent mémoire), utilisée aux fins de la présente invention à titre de résine-matrice, est connue et disponible dans le commerce.

A titre d'exemples illustratifs de la résine A, 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 hydroxycarboxylique aliphatique et un produit de polycondensation à cycle ouvert d'une lactone. Ces polymères sont tous biodégradables et sont susceptibles d'être hydrolysés sous l'effet de la lipase que certains microorganismes contiennent. A titre d'exemples spécifiques de la résine A, on peut citer des homopolymères ou des copolymères dérivés de l'adipate d'éthylène, de la propiolactone, de la caprolactone et de l'acide β -hydroxybutyrique. Contrairement à l'amidon, ces résines de polyester aliphatiques sont thermoplastiques mais ne possèdent pas de propriétés physiques telles qu'elles rendraient les résines seules utilisables pour la confection d'articles

moulés, comme des feuilles ou des pellicules.

Un autre type de résine thermoplastique (que l'on appellera plus simplement dans la suite du présent mémoire résine B) englobe diverses résines connues et classiquement utilisées pour la fabrication d'articles moulés. A titre d'exemples de la résine B, on peut citer des homopolymères et des copolymères qui dérivent d'oléfines, de styrènes, de composés vinyliques, de composés acryliques, de lactames et d'une combinaison d'acides polycarboxyliques et de polyamines. A titre d'exemples illustratifs des polymères dérivés d'oléfines, on peut citer le polyéthylène de haute densité, de moyenne densité et de basse densité, le polypropylène, le polybutène, les copolymères d'éthylène et de propylène, les copolymères de propylène et de butène, les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle, etc. A titre d'exemples illustratifs des polymères qui proviennent de styrènes, on peut citer des polymères ou copolymères qui dérivent du styrène, du méthylstyrène et d'homologues substitués dans le noyau, de nature similaire. A titre d'exemples illustratifs des polymères qui dérivent de composés vinyliques, on peut citer le polychlorure de vinyle, le polychlorure de vinylidène et l'alcool polyvinylique. A titre d'exemples illustratifs des polymères dérivés de composés acryliques, on peut citer le poly(méthacrylate de méthyle), les copolymères du méthacrylate de méthyle et du styrène, les copolymères du méthacrylate de méthyle et de l' α -méthylstyrène, etc. A titre d'exemples illustratifs des polymères qui proviennent de lactames et d'une combinaison d'acides polycarboxyliques et de polyamines, on peut citer le polycaprolactame et divers types de polyamides (nylon). D'autres exemples de la résine B comprennent des polyesters aromatiques, comme le poly(téréphtalate d'éthylène), le poly(téréphtalate de

butylène), etc. On mélange la résine B qui sert de résine dispersante à la résine A qui sert de matrice.

Les articles moulés en résine thermoplastiques biodégradables, conformes à la présente invention, se caractérisent par leur structure spéciale, en ce sens que la résine A constitue une matrice dans laquelle la résine B est uniformément dispersée, en une manière telle que la résine B soit en tout temps enrobée de la résine A biodégradable. Etant donné que la résine A biodégradable est toujours présente à la partie superficielle des articles moulés résineux, la biodégradabilité initiale par des micro-organismes est remarquablement bonne. Après la dégradation ou la désintégration de la partie superficielle des articles moulés par des microorganismes, la surface nouvellement exposée des articles moulés se compose également de résine A. Par conséquent, les articles moulés résineux font preuve, en tant qu'un tout, d'une excellente biodégradabilité, même si les articles moulés contiennent de la résine B dépourvue de biodégradabilité.

Les articles moulés en résine thermoplastiques biodégradables, conformes à la présente invention peuvent se produire par la mise en oeuvre du procédé caractérisé en ce que l'on extrude un mélange malaxé à l'état fondu des résines A et B susmentionnées, en une proportion spécifique, dans une extrudeuse, à travers une filière mise en place à l'extrémité frontale de l'extrudeuse, dans les conditions qui satisfont aux expressions (I) et (II), vers une zone à basse pression. A cette fin, on peut utiliser n'importe quel type d'extrudeuse ordinaire.

Les conditions de l'extrusion, représentées par les expressions (I) et (II) susmentionnées, peuvent s'obtenir par l'utilisation d'une résine A qui possède une masse moléculaire appropriée, en combinaison avec

une résine B qui possède une masse moléculaire convenable, ou par le choix approprié d'une proportion de plusieurs résines A et d'une proportion de plusieurs résines B, lorsque l'on utilise un mélange de résines A et un mélange de résines B.

Dans les articles moulés résineux selon l'invention, la proportion de résine A que l'on emploie fluctue de 25 à 60% en poids, de préférence de 30 à 50% en poids et la proportion de résine B que l'on emploie varie de 75 à 40% en poids, de préférence de 70 à 50% en poids. Lorsque la dégradation des articles moulés selon l'invention est provoquée par la décomposition chimique de la résine A due à des microorganismes, la dégradation est favorisée par l'incorporation de la proportion de résine A à la totalité de la résine. Lorsque la quantité de la résine A est supérieure à la plage susmentionnée, les propriétés mécaniques des articles moulés obtenus seront cependant altérées au point de ne plus être pratiques. D'autre part, si la proportion de la résine A est inférieure à la plage précitée, on n'obtiendra pas les articles moulés dans lesquels la résine A constitue une résine-matrice, même si l'on accroît la valeur η_B/η_A . Dans ce cas, les articles moulés obtenus feront preuve d'une biodégradabilité inférieure. Si la viscosité de la résine A est inférieure à 500 poises, à la température d'extrusion, il est difficile de préparer des articles moulés par extrusion. Si la valeur η_B/η_A est égale à 10 ou est supérieure à 10, la différence de viscosité entre la résine A et la résine B deviendra trop élevée que pour permettre un mélange commode des deux résines. D'autre part, si la valeur η_B/η_A est inférieure à 1, on n'obtiendra pas les articles moulés dans lesquels la résine A constitue une résine-matrice, comme on l'a déjà mentionné précédemment. Par conséquent, la proportion de la résine A à la

résine B et les viscosités des deux résines, à la température d'extrusion, sont spécifiquement limitées.

On peut incorporer une ou plusieurs autres substances auxiliaires aux articles moulés selon l'invention. Par exemple, on peut incorporer aux articles moulés une charge inorganique pour augmenter la résistance mécanique des articles moulés, ou bien on peut lui incorporer un agent de compatibilisation pour augmenter la miscibilité de la résine A avec la résine B. A titre d'exemples illustratifs de charges inorganiques, on peut citer le talc, le carbonate de calcium, le carbonate de magnésium, l'argile, l'acide silicique, le noir de carbone et le gypse. A titre d'exemples d'agents de compatibilisation, on peut citer un copolymère de la résine A et de la résine B et un polymère dans lequel on a introduit des radicaux fonctionnels par grande polymérisation dans la résine B. Dans le cas où on utilise un agent de compatibilisation, on le traite d'une façon équivalente à la résine B, en une manière telle que sa viscosité, à la température d'extrusion C, satisfasse également l'équation:

$$10 > \eta_C / \eta_A \geq 1.$$

En outre, la quantité d'un tel agent de compatibilisation se calcule sous forme de partie de la résine B. Au besoin, on peut incorporer un plastifiant et/ou un colorant aux articles moulés en fonction de l'utilisation envisagée.

Conformément au procédé susmentionné qui utilise une extrudeuse, on peut fabriquer les articles moulés conformes à l'invention en n'importe quelle forme souhaitée, comme une pellicule, une plaque en forme de feuille, un fil, un filet et des granules. Dans le cas où l'on adopte un procédé de moulage par injection conformément auquel on monte une matrice de métal à l'extrémité frontale de l'extrudeuse, en vue de la production des articles moulés, il est également

possible de donner aux articles moulés n'importe quelle forme souhaitée d'un grand calibre dans les 3 dimensions, comme un récipient ou un plateau. Ces articles moulés peuvent se présenter sous la forme d'une
5 mousse ou être solides (c'est-à-dire pas sous la forme d'une mousse). C'est habituellement l'utilisation envisagée qui détermine si l'on va fabriquer des articles moulés sous forme de mousse, ou des articles moulés sous forme solide. Dans le cas de la production
10 d'articles moulés sous forme de mousse, une étape de moussage classique et bien connue est ajoutée au procédé susmentionné pour produire les articles moulés, ou en un stade séparé, où les articles moulés ont été produits. Parmi les divers articles moulés susmentionnés, on peut
15 plus particulièrement faire mousser ceux qui se présentent sous la forme de granules, au cours d'un procédé classique et bien connu, à un stade ultérieur, pour engendrer des particules expansées que l'on peut ensuite mouler dans un moule pour former des articles de
20 formes diverses, comme des récipients ou des matériaux servant de coussin. Les articles moulés sous la forme d'une pellicule, d'une feuille ou d'une plaque, peuvent être façonnés par un traitement secondaire en divers articles, comme des sacs, des bols, des plateaux, des
25 boîtes à lunch et des matières servant de coussin ou de tampon-amortisseur.

Les articles moulés en résines thermoplastiques biodégradables selon la présente invention, sont aisément décomposés ou désintégrés après leur
30 élimination dans un environnement où des micro-organismes existent, en manière telle que les articles moulés voient leur encombrement nettement réduit. Par conséquent, la présente invention fournit un moyen efficace de résoudre les problèmes posés par
35 l'élimination des matières plastiques. Même si les

articles moulés sont abandonnés dans un environnement naturel après avoir été jetés sans récupération, ils sont aisément dégradés et désintégrés par des micro-organismes et ne retiennent pas de substance toxique, en sorte que les articles moulés n'ont aucun effet nuisible ou délétère sur la vie des animaux et des plantes naturelles. Les articles moulés selon l'invention s'utilisent habituellement sous la forme d'une feuille, d'une pellicule, d'un film, d'une plaque, d'un récipient et analogues.

De manière plus particulière, on peut utiliser les articles moulés sous la forme d'une pellicule pour façonner une matière constituant coussin ou tampon-amortisseur possédant une multiplicité de cellules étanches à l'air entre des pellicules lamifiées et gaufrées. Une telle matière formant coussin ou tampon-amortisseur peut être aisément attaquée par des micro-organismes après avoir été jetée, en une manière telle que les cellules creuses indépendantes s'ouvrent pour former une structure à communication intercellulaire. Par conséquent, l'encombrement ou la masse des articles moulés peut être réduite. Dans le cas où l'on jette une telle matière formant coussin ou tampon-amortisseur sur une terre récupérée sur la mer, la matière voit son volume ou son encombrement réduit et sert efficacement à affermir la terre.

On illustrera à présent l'invention avec de plus amples détails à l'aide des exemples et des exemples comparatifs qui suivent.

30

Exemples 1-3, exemples comparatifs 1-3:

On a malaxé à l'état fondu un polyéthylène basse densité (B) possédant une η_B de 6.000 à 12.000 poises et une polycaprolactone (A) possédant une η_A de 4.000 poises, à une température d'extrusion de 165°C, en une

35

proportion telle que présentée dans le tableau 1 et on a extrudé le mélange malaxé à l'état fondu à partir d'une machine de production d'une pellicule par soufflage, possédant une filière d'un diamètre de 100 mm, en
5 manière telle que l'on obtînt une pellicule possédant une épaisseur d'environ 100 μm . On a examiné la pellicule obtenue quant à sa biodégradabilité et sa résistance à la traction. On a effectué la mesure de la biodégradabilité selon le procédé suivant : dans un
10 flacon Erlenmayer, on a introduit 0,3 ml d'une solution de lipase possédant un facteur capable de produire 130 μmoles d'acides gras, en l'espace d'une minute, à partir d'huile d'olive, 2 ml d'une solution tampon au phosphate (pH 7), 1 ml d'un surfactif (marque de fabrique "Plysurf
15 A210G", Daiichi Kogyo Seiyaku KK, Japon), 16,7 ml d'eau et un échantillon [la quantité de polycaprolactone (A) était toujours de 100 mg dans chaque échantillon possédant une proportion différente]. On a ensuite fait réagir le mélange à 30°C pendant 16 heures et on a
20 mesuré la quantité totale de matière organique formée après l'achèvement de la réaction, sous forme de carbone organique total (monomère et/ou oligomère constituant la polycaprolactone). A titre d'essai témoin, on a réalisé l'expérience de la même manière que celle décrite plus
25 haut, à l'exception que l'on n'a pas utilisé de solution de lipase et on a corrigé les valeurs mesurées sur l'essai témoin.

On a effectué la mesure de la résistance à la traction en manière telle que des pièces se présentant
30 sous la forme d'une bandelette de 100 mm x 10 mm fussent préparées et examinées à l'aide d'un appareil d'essai de la résistance à la traction, à une distance entre les mâchoires de 50 mm et avec une vitesse d'allongement de 50 mm/min. On a effectué la mesure des viscosités (η_A) et
35 η_B) comme décrit plus haut en utilisant un modèle d'essai

d'écoulement Shimazu CFT-500 A (Shimazu Mfg. C°, Japon).

Le résultat des essais est présenté dans le tableau 1. Ainsi que cela ressort de toute évidence du tableau 1, les articles moulés en résine thermoplastique selon l'invention manifestaient une excellente biodégradabilité et une parfaite résistance à la traction. Au contraire, les articles moulés obtenus dans le cas où la proportion de résine A était trop faible (exemple comparatif 2), possédaient une excellente résistance à la traction mais étaient de qualité inférieure quant à la biodégradabilité. Dans le cas des articles moulés où la quantité de résine A était trop importante (exemple comparatif 3), ils possédaient une excellente biodégradabilité mais étaient de qualité inférieure quant à la résistance à la traction, manquant ainsi d'intérêt pratique.

Exemples comparatifs 4-6:

Dans le cas où l'on a obtenu des articles moulés dans les conditions d'extrusion satisfaisant la formule $\eta_B/\eta_A > 10$ par l'emploi des résines en la même proportion de celle décrite à l'exemple 3, sauf que le polyéthylène possédait une viscosité (η_B) de 44.000 à 165°C (exemple comparatif 4) fut utilisé à titre de résine B, la différence de viscosité entre les résines était si importante qu'il fut impossible de transformer les résines en une pellicule. Dans le cas où la viscosité était la suivante: $\eta_B/\eta_A > 1$ dans la même situation que celle décrite à l'exemple 3, à l'exception que le polyéthylène possédait une viscosité (η_B) 165°C de 3.200 (exemple comparatif 5), les articles moulés obtenus sous la forme d'une pellicule donnaient satisfaction quant à la résistance à la traction mais présentaient une biodégradabilité altérée. Dans le cas

de l'élévation de la température d'extrusion pour parvenir à la viscosité de $\eta_A > 500$ dans la même situation que celle décrite à l'exemple 3, sauf que l'on avait utilisé du polyéthylène possédant une viscosité (η_B) à 165°C de 14.000 et que l'on avait utilisé de la polycaprolactone possédant une viscosité (η_A de 3.000 (exemple comparatif 6), la viscosité des résines était trop faible pour permettre la transformation des résines en une pellicule.

10

Exemples 4-5, exemples comparatifs 7-8;

On a produit une pellicule de la même manière que celle décrite à propos des exemples 1-3, sauf que l'on a utilisé un polystyrène possédant une viscosité (η_B) de 3.000 poises ou de 14.000 poises. On a également examiné la pellicule ainsi obtenue quant à sa biodégradabilité et sa résistance à la traction. Le résultat des examens précités sont rassemblés dans le tableau 1. Il en ressort de toute évidence que les articles moulés selon la présente invention manifestaient une excellente biodégradabilité et une parfaite résistance à la traction. Au contraire, dans le cas où la proportion de la résine A était trop faible (exemple comparatif 7), on parvint à une bonne résistance à la traction mais à une médiocre biodégradabilité. Dans le cas de l'emploi d'une condition d'extrusion telle que la suivante $\eta_B/\eta_A = 10$ pour l'obtention d'articles moulés résineux (exemple comparatif 8), on n'a pas pu transformer les résines malaxées à l'état fondu en une pellicule.

25

Tableau 1

	Proportions		Conditions d'extrusion			Propriétés de la pellicule			
	A (% pds)	B (% pds)	η_A (poises)	η_B (poises)	η_B/η_A	Epaisseur (μm)	Biodegradabilité		Résistance à la traction (kgf/mm^2)
							Substance organique (ppm)	Vis-à-vis de la résine A seule (%)	
1	55	45	4000	6000	1.5	100	550	95	1.20
2	45	55	4000	8000	2	100	370	64	1.30
3	35	65	4000	12000	3	100	140	24	1.35
4	50	50	3000	3000	1	100	210	36	3.5
5	35	65	3000	14000	4.7	100	70	12	4.7
1	100	0	4000			100	580	100	
2	15	85	4000	8000	2	100	20	3.4	1.40
3	65	35	4000	6000	1.5	100	570	98	0.95
4	35	65	4000	44000	11				
5	35	65	4000	3200	0.8	100	35	6.0	1.35
6	35	65	400	3600	9				
7	15	85	3000	14000	4.7	100	15	2.6	5.0
8	35	65	700	14000	2.0				
Exemple									
Exemple comparatif									

Exemples 6 et 7, exemple comparatif 9:

On a obtenu deux pellicules d'une épaisseur d'environ 50 μm en malaxant à l'état fondu les résines dans les mêmes proportions que celles décrites aux
5 exemples 1 et 2 et à l'exemple comparatif 2 (comme montré dans le tableau 2 qui suit) et on a extrudé les résines malaxées à travers deux filières en T (largeur 70 mm) respectivement. On a ensuite soumis les pellicules ainsi obtenues à un traitement de gaufrage
10 et de stratification à l'aide d'un appareil de fabrication de pellicules ou films à ampoules de modèle ABM-600 (Hagino Kkiko KK, Japon), de manière à obtenir des matières servant de coussin ou tampon-amortisseur statifiées ou lamifiées, qui comportaient environ 8.550
15 ampoules étanches à l'air d'une hauteur d'environ 4 mm et d'un diamètre d'environ 10 mm par mètre carré. On a ensuite examiné la matière servant de coussin ou de tampon-amortisseur lamifiée quant à sa biodégradabilité de la manière suivante : en premier lieu, on a préparé
20 20 échantillons en forme de feuille (100 x 100 mm, nombre de cellules étanches à l'air effectives : 72) par partie de la même matière servant de coussin ou tampon-amortisseur lamifiée et on les a empilés dans un récipient d'une longueur de 100 m, d'une largeur de 100
25 mm et d'une hauteur de 150 mm. On a posé un poids de 2 kg sous la forme d'une plaque (95 mm de longueur et 95 mm de largeur) sur la pile des échantillons et on a mesuré et enregistré la hauteur T(A) des 20 échantillons en forme de feuille.

30 On a séparément introduit 3 ml d'une solution de lipase possédant un facteur capable de produire 130 μmoles d'acides gras, en une minute, à partir d'huile d'olive, 20 ml d'une solution tampon au phosphate (pH 7), 10 ml d'un surfactif (Plysurf A210G tel que décrit
35 plus haut) et 167 ml d'eau dans chacun de 20 bechers de

500 ml. On a placé chaque échantillon dans un becher et on a fait réagir le mélange présent dans le becher à 30°C pendant 48 heures. Après l'achèvement de la réaction, on a prélevé chaque échantillon de son becher et on l'a séché. On a empilé les 20 échantillons en forme de feuille ainsi traités dans le récipient et on a reposé le poids de 2 kg sur la pile des échantillons de la même manière que celle décrite plus haut, pour mesurer la hauteur T(B) des échantillons. A partir des résultats de cette mesure, on a calculé la biodégradabilité (R) des échantillons selon l'équation suivante :

$$R = [5(A) - T(B)] / T(A) \times 100 (\%)$$

15

Les résultats du calcul sont présentés dans le tableau 2.

Il ressort de toute évidence du tableau 2 que la matière formant coussin ou tampon-amortisseur selon la présente invention fit preuve d'une excellente biodégradabilité, étant donné que les cellules étanches à l'air s'affaissèrent rapidement par dégradation de façon à diminuer la hauteur, c'est-à-dire le volume ou l'encombrement de la matière. Au contraire, des échantillons de l'exemple comparatif 9 dans lesquels la proportion de résine A était trop faible, n'entraînèrent pas d'affaissement des cellules étanches à l'air, en manière telle que la hauteur ne diminuât pas.

Tableau 2

	Proportions		Viscosité d'extrusion (165°C)			Biodégradabilité
	A (% pds)	B (% pds)	η_A (poises)	η_B (poises)	η_B/η_A	R (%)
6*	55	45	4000	6000	1,5	72
7*	45	55	4000	8000	2	65
9**	15	85	4000	8000	2	3

*.... Exemples

**.... Exemple comparatif

Il faut bien comprendre que l'on peut modifier les
exemples représentatifs ci-dessus dans le cadre de la
présente invention, tant en ce qui concerne les
ingrédients que les conditions de traitement, pour
5 parvenir sensiblement aux mêmes résultats, comme les
spécialistes de la technique le savent parfaitement
bien.

C'est ainsi que l'on peut apporter de nombreuses
modifications et variantes à la présente invention sans
10 pour autant sortir de son cadre et de son esprit, sauf
dans la mesure limitée par les revendications qui
suivent.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'articles moulés en résines thermoplastiques biodégradables, caractérisé en ce que
5 l'on extrude un mélange malaxé à l'état fondu de 20 à 65% en poids d'une résine de polyester aliphatique et de 75 à 40% en poids d'un autre type de résine thermoplastique à travers une filière mise en place à l'extrémité frontale de l'extrudeuse, dans des
10 conditions qui satisfont aux expressions qui suivent :

$$\begin{matrix} 10 > \eta_B/\eta_A \geq 1, \text{ de préférence } 5 > \eta_B/\eta_A \geq 1 & (I) \\ \eta_A \geq 500 \end{matrix}$$

15 dans lesquelles η_A représente la viscosité, exprimée en poises, de la résine de polyester aliphatique, à la température d'extrusion et η_B représente la viscosité, exprimée en poises, de l'autre type de résine thermoplastique, à la température d'extrusion.

20 2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on choisit l'autre type de résine thermoplastique parmi les homopolymères ou les copolymères dérivés d'oléfines, de styrènes, de composés vinyliques, de composés acryliques, de lactames et d'une
25 combinaison d'acides polycarboxyliques et de polyamines.

3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on choisit la résine de polyester aliphatique parmi un produit de polycondensation d'un acide polycarboxylique avec un alcool polyhydroxylé aliphatique
30 un produit de polycondensation d'un acide hydroxycarboxylique aliphatique et un produit de polycondensation à cycle ouvert d'une lactone.



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 9001051
BO 2863

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)
X	US-A-3 929 937 (CLENDINNING et al.) * Le document en entier *	1-5	C 08 L 67/04 C 08 L 101/00 // (C 08 L 67/04 C 08 L 23:06 C 08 L 25:06)
A	US-A-3 632 687 (E.R. WALTER et al.)		
A	EP-A-0 226 439 (W.R. GRACE & CO.)		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 08 L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
08-01-1992		LENSSEN H.W.M.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
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		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	

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

BE 9001051
BO 2863

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 14/01/92

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
US-A- 3929937	30-12-75	CA-A- 1008988	19-04-77
US-A- 3632687	04-01-72	BE-A- 748310	01-10-70
		DE-A, B 2015262	03-12-70
		FR-A- 2042813	12-02-71
		GB-A- 1309642	14-03-73
		NL-A- 7004624	05-10-70
		SE-B- 379051	22-09-75
EP-A- 0226439	24-06-87	AU-B- 603076	08-11-90
		AU-A- 6601286	11-06-87
		DE-A- 3681135	02-10-91
		JP-A- 62209144	14-09-87
		US-A- 4826493	02-05-89
		US-A- 4880592	14-11-89