Innovation, Sciences et Développement économique Canada
Office de la Propriété Intellectuelle du Canada

Innovation, Science and Economic Development Canada
Canadian Intellectual Property Office

CA 3164570 A1 2021/07/29

(21) 3 164 570

(12) DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION

(13) A1

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2021/01/25
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2021/07/29
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2022/07/12
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: EP 2021/051546
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2021/148665
(30) Priorité/Priority: 2020/01/24 (FR FR2000692)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C08J 3/22* (2006.01)

(71) Demandeur/Applicant:
CARBIOLICE, FR

(72) Inventeurs/Inventors:
AUCLAIR, NADIA, FR;
GUILLAUMONT, CHLOE, FR;
ARNAULT, CLEMENTINE, FR;
CHARPENTIER, YANNICK, FR

(74) Agent: BCF LLP

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION D'UN MELANGE MAITRE ENZYME
(54) Title: METHOD FOR PREPARING AN ENZYME MASTERBATCH

(57) Abrégé/Abstract:
La présente invention concerne un procédé de préparation d'un mélange maître (ou « masterbatch ») comprenant un polysaccharide, des enzymes et un polymère à bas point de fusion dans un mélangeur. Ce mélange maître est notamment utilisé pour la fabrication d'articles de matière plastique biodégradables.

Date de soumission : 2022/07/12

No de la demande can. : 3164570

Abrégé:

La présente invention concerne un procédé de préparation d'un mélange maître (ou « masterbatch ») comprenant un polysaccharide, des enzymes et un polymère à bas point de fusion dans un mélangeur. Ce mélange maître est notamment utilisé pour la fabrication d'articles de matière plastique biodégradables.

Procédé de Préparation d'un Mélange Maître Enzymé

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne un procédé de préparation d'un mélange maître (ou « masterbatch ») comprenant un polysaccharide, des enzymes et un polymère à bas point de fusion dans un mélangeur. Ce mélange maître est notamment utilisé pour la fabrication d'articles de matière plastique biodégradables.

ETAT DE LA TECHNIQUE

Des procédés de préparation de matières plastiques à base de polyesters biodégradables et biosourcés ont été développés afin de répondre aux enjeux écologiques. Ces produits de matière plastique, synthétisés à partir d'amidon ou de dérivés de l'amidon et de polyester, sont utilisés pour la fabrication d'articles ayant une courte durée de vie, tels que les sacs en plastique, les emballages alimentaires, les bouteilles, les films d'enrubannage, etc...

Ces compositions de plastique contiennent généralement du polyester et des farines issues de diverses céréales (US 5,739,244; US 6,176,915; US 2004/0167247; WO 2004/113433; FR 2 903 042; FR 2 856 405).

Dans le but de contrôler la dégradation de ces produits de matière plastique, l'ajout d'additif(s) comme des charges minérales (WO 2010/041063) et/ou d'entités biologiques ayant une activité de dégradation de polyester (WO 2013/093355; WO 2016/198652; WO 2016/198650; WO 2016/146540; WO 2016/062695) a été proposé.

Les articles de matière plastique biodégradable comprenant des entités biologiques, plus particulièrement des enzymes dispersées dans un polymère, présentent ainsi une meilleure biodégradabilité par rapport aux produits de matière plastique dépourvus de ces enzymes.

Des procédés de préparation de ces matières plastiques enzymées ont précédemment été décrits, cependant des problèmes liés à l'homogénéité et à la rugosité peuvent apparaître et se répercuter sur les propriétés physiques du produit. Par exemple, la présence d'agrégats d'enzymes entraine une rugosité plus importante, l'esthétisme du produit est diminué et les propriétés physiques et mécaniques sont altérées.

CA 03164570 2022- 7- 12

Une première amélioration a été apportée en apportant l'enzyme sous forme liquide au polymère support (WO 2019/043145, WO 2019/043134).

La présente invention décrit un procédé de préparation d'un mélange maître, qui utilisé dans la fabrication de produits de matière plastique comprenant des enzymes dispersées dans un polymère, permet d'améliorer la dispersion des enzymes dans le composé final ainsi que le taux de biodégradabilité de la matière plastique sans modifier les propriétés mécaniques du produit.

EXPOSE DE L'INVENTION

La présente invention concerne un procédé de préparation d'un mélange maître comprenant un polysaccharide, des enzymes et un polymère support dans un mélangeur, ledit procédé comprenant les étapes suivantes de :

a) introduction séparée d'une part des enzymes en solution et d'autre part du polysaccharide et leur mélange à une température inférieure à la température de fusion du polymère support ;
b) introduction du polymère support dans le mélange préalablement préparé en a);
c) mélange des composants ; et
d) récupération du mélange maître.

L'invention concerne aussi les mélanges maîtres ainsi obtenus et des articles de matière plastique obtenus en mélangeant le mélange maître avec un polymère ou un mélange de polymères comprenant un polymère capable d'être dégradé par les enzymes du mélange maître.

Elle concerne en particulier un procédé de préparation d'un article de matière plastique comprenant un polymère susceptible d'être dégradé par des enzymes et des enzymes capables de dégrader ledit polymère, comprenant une étape de mélange du mélange maître selon l'invention avec ledit polymère, seul ou en mélange.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

La présente invention concerne un procédé de préparation d'un mélange maître comprenant un polysaccharide, des enzymes et un polymère support dans un mélangeur, ledit procédé comprenant au moins les étapes suivantes de :

a) introduction séparée d'une part des enzymes en solution et d'autre part du polysaccharide et leur mélange à une température inférieure à la température de fusion du polymère support ;
b) introduction du polymère support dans le mélange préalablement préparé en a) ;
c) mélange des composants ; et
d) récupération du mélange maître.

La présente invention concerne aussi un procédé de préparation d'un mélange maître comprenant un polysaccharide, des enzymes et un polymère support dans un mélangeur, ledit procédé comprenant au moins les étapes suivantes de a) à introduire séparément dans un mélangeur, en particulier une extrudeuse notamment bivis, d'une part les enzymes en solution et d'autre part un polysaccharide, de les mélanger à une température inférieure à la température de fusion du polymère support, puis b) d'ajouter le polymère support au mélange d'enzymes en solution et de polysaccharide et c) les mélanger avant d) de récupérer le mélange maître.
Sauf indication contraire, les pourcentages sont donnés en poids par rapport au poids total de la composition à laquelle ils se réfèrent.

Tel qu'il est utilisé ici, le terme «polysaccharides» fait référence à des molécules composées de longues chaînes d'unités monosaccharides liées ensemble par des liaisons glycosidiques. La structure des polysaccharides peut être linéaire à fortement ramifiée. Les exemples incluent les polysaccharides de stockage tels que l'amidon et le glycogène, et les polysaccharides structurels tels que la cellulose et la chitine. Les polysaccharides comprennent les polysaccharides natifs ou les polysaccharides chimiquement modifiés par réticulation, oxydation, acétylation, hydrolyse partielle, etc. Les polymères glucidiques peuvent être classés en fonction de leur source (marine, végétale, microbienne ou animale), de la structure (linéaire, ramifiée) et/ou un comportement physique (tel que la désignation comme gomme ou hydrocolloïde qui fait référence à la propriété que ces polysaccharides hydratent dans l'eau chaude ou froide pour former des solutions ou des dispersions visqueuses à faible concentration en gomme ou hydrocolloïde).
Dans le cadre de l'invention, les polysaccharides peuvent être classés selon la classification décrite dans «Technologies d'encapsulation pour ingrédients actifs

alimentaires et transformation alimentaire - Chapitre 3 - Matériaux pour encapsulation - Christine Wandrey, Artur Bartkowiak et Stephen E. Harding» :

- Amidon et dérivés, tels que l'amylose, l'amylopectine, la maltodextrine, les sirops de glucose, la dextrine, la cyclodextrine
- Cellulose et dérivés, tels que la méthylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose, l'éthylcellulose, etc
- Exsudats et extraits de plantes, également appelés gommes végétales ou gommes naturelles, y compris, mais sans s'y limiter, la gomme arabique (ou la gomme d'acacia), la gomme tragacanthe, la gomme de guar, la gomme de caroube, la gomme karaya, la gomme mesquite, les galactomannanes, la pectine, le polysaccharide de soja soluble
- Extraits marins tels que carraghénane et alginate
- Polysaccharides microbiens et animaux tels que le gellane, le dextrane, le xanthane, le chitosane.

Les polysaccharides peuvent être classés en fonction de leur solubilité dans l'eau. En particulier, la cellulose n'est pas soluble dans l'eau. Selon l'invention, les polysaccharides présentent la capacité d'être solubles dans l'eau.

Les polysaccharides employés dans la formulation de compositions plastiques sont bien connus de l'homme du métier. Ils sont en particulier choisis parmi les dérivés d'amidon comme l'amylose, l'amylopectine, les maltodextrines, le sirop de glucose, les dextrines et les cyclodextrines, les gommes naturelles comme la gomme arabique, la gomme tragacanthe, la gomme de guar, la gomme locust beam, la gomme de karaya, la gomme de mesquite, les galactomannanes, la pectine ou les polysaccharides solubles de soja, les extraits marins comme les carraghénanes et les alginates, et des polysaccharides microbiens ou animaux comme les gellanes, les dextranes, les xanthanes ou le chitosan, et leurs mélanges.

Le polysaccharide peut aussi être un mélange de plusieurs polysaccharides cités ci-dessus.

Dans un mode de réalisation préféré, le polysaccharide utilisé est une gomme naturelle, et plus particulièrement la gomme arabique.

Les enzymes utilisées sont des enzymes ayant une activité de dégradation des polyesters ou des microorganismes produisant une ou plusieurs enzyme(s) ayant une activité de dégradation des polyesters. Leur incorporation au sein des produits de

matière plastique biodégradables à base de polyesters permet ainsi d'améliorer la biodégradabilité de ces derniers.

Des exemples d'enzymes ayant une activité de dégradation de polyester sont bien connus de l'homme du métier, notamment les dépolymérases, les estérases, les lipases, les cutinases, les carboxylesterases, les protéases ou les polyestérases.

On citera en particulier des enzymes capables de dégrader les polyesters de manière à améliorer la biodégradabilité des articles préparés avec le mélange maître selon l'invention. Dans un mode particulier de l'invention les enzymes sont capables de dégrader le PLA. De telles enzymes et leur mode d'incorporation dans les articles thermoplastiques sont connus de l'homme du métier, notamment décrits dans les demandes de brevets WO 2013/093355, WO 2016/198652, WO 2016/198650, WO 2016/146540 et WO 2016/062695.

Les enzymes utilisées dans le contexte de l'invention sont notamment choisies parmi les protéases et les protéases à sérines. Des exemples de protéases à sérines sont la Proteinase K de *Tritirachium album,* ou des enzymes dégradant le PLA issues d'*Amycolatopsis sp., Actinomadura keratinilytica, Laceyella sacchari LP175, Thermus sp.*, ou Bacillus licheniformis ou d'enzymes commerciales reformulées et connues pour dégrader le PLA telles que Savinase®, Esperase®, Everlase® ou n'importe quelle enzyme de la famille des subtilisines CAS [9014-01-1] ou tout variant fonctionnel.

Les enzymes peuvent être utilisées sous leur forme pure ou enrichie, et éventuellement en tant que mélange avec un ou plusieurs excipient(s).

Les enzymes sont employées dans le procédé selon l'invention sous la forme d'une solution enzymatique. Le solvant est un solvant qui ne dégrade pas les enzymes, et plus particulièrement de l'eau.

Dans le contexte de l'invention, la composition du mélange maître comprend au plus 5% d'enzymes ayant une activité de dégradation des polyesters.

Le polymère support est un polymère à bas point de fusion et un polymère qui présente avantageusement une température de fusion inférieure à 140°C et/ou une température de transition vitreuse inférieure à 70°C. Il doit également être compatible avec le ou les polymère(s) avec le(s)quel(s) le mélange maître sera mélangé pour la préparation d'articles de matière plastique enzymés.

De tels polymères supports sont bien connus de l'homme du métier. Il s'agit en particulier de polycaprolactone (PCL), polybutylene succinate (PBS), polybutylene

succinate adipate (PBSA), polybutylene adipate terephthalate (PBAT), polyhdroxyalkanoate (PHA), d'acide polylactique (PLA), ou de leurs copolymères. Il peut aussi s'agir d'un polymère naturel comme l'amidon ou encore un polymère que l'on qualifiera d'universel, c'est à dire compatible avec une large gamme de polymères comme un copolymère de type EVA.

De manière avantageuse, le polymère support a une température de fusion inférieure à 120°C et/ou une température de transition vitreuse inférieure à 30°C.

Le polymère support est généralement un seul polymère tel que défini ci-dessus. Il peut aussi être constitué d'un mélange de ces polymères supports.

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le polymère support est du PCL.

Selon un autre mode particulier de réalisation de l'invention, le polymère support est du PLA.

L'étape a) correspond à l'addition du polysaccharide et des enzymes dans le mélangeur.

Les enzymes en solution d'une part et le polysaccharide d'autre part sont introduits séparément dans le mélangeur. Les deux composants à mélanger peuvent être introduits consécutivement, c'est-à-dire l'un après l'autre, ou simultanément. On peut d'abord introduire le polysaccharide puis les enzymes en solution, ou bien d'abord les enzymes en solution puis le polysaccharide. Selon un mode avantageux de réalisation de l'invention, les enzymes en solution et le polysaccharide sont introduits simultanément.

Le polysaccharide est sous forme pulvérulente et est introduit dans le mélangeur via un doseur spécifique aux poudres. Les enzymes en solution aqueuse sont ajoutées sous forme liquide. Leur ajout se fait par tout moyen usuel d'introduction d'une solution dans un mélangeur, notamment via une pompe péristaltique.

Le mélange polysaccharide/enzymes/eau comprend en poids par rapport au poids total du mélange :

- 0,01% à 35% d'enzymes,
- 15% à 95% d'eau, et
- 3% à 80% de polysaccharide.

Dans un mode de réalisation, le mélange polysaccharide/enzymes/eau comprend en poids par rapport au poids total du mélange :

- 0,3% à 30% d'enzymes,
- 19% à 85% d'eau, et
- 4% à 80% de polysaccharide.

Dans un autre mode de réalisation, le mélange polysaccharide/enzymes/eau comprend en poids par rapport au poids total du mélange :

- 0,3% à 30% d'enzymes,
- 19% à 60% d'eau, et
- 15% à 70% de polysaccharide.

Le ratio polysaccharide/solution enzymatique est déterminé de manière à avoir une masse sèche d'au moins 35% et au plus 55% voire au plus 70%.

Dans un mode de réalisation, la quantité de polysaccharide dans le mélange est comprise entre 4% et 100% de la solubilité maximale du polysaccharide dans l'eau, c'est-à-dire entre 4% et 100% de la concentration de saturation du polysaccharide dans l'eau. Autrement dit, la quantité du polysaccharide dans le mélange est de 4% à 100% de la solubilité maximale du polysaccharide dans le mélange, c'est-à-dire de 4% à 100% de la concentration de saturation du polysaccharide dans le mélange.

Le mélange des composés, polysaccharide, enzymes et eau est réalisé à une température inférieure à la température de fusion du polymère support. De manière avantageuse, la température est comprise entre 25 et 80°C. Dans un mode de réalisation préféré, la température est comprise entre 25 et 50°C.

L'homme du métier saura adapter les caractéristiques du procédé (température et temps) nécessaires à la réalisation de l'étape a) en fonction des composants (polysaccharide et enzymes) utilisés.

Le mélange à l'étape a) se fait avantageusement pendant une durée inférieure à 30 secondes, plus particulièrement en moins de 25 secondes.

Suite au mélange du polysaccharide et de la solution enzymatique à l'étape a), le polymère à bas point de fusion est ajouté dans le mélangeur. Le polymère support est introduit sous une forme partiellement ou totalement fondue. La température du mélangeur est donc supérieure à celle de l'étape a). L'homme du métier saura adapter la température des étapes b) et c) du procédé afin que le polymère soit ajouté sous une forme partiellement ou totalement fondue et à une température à laquelle l'activité enzymatique est conservée.

De manière générale, la température des étapes b) et c) est comprise entre 40 et 200°C. La température est préférentiellement comprise entre 55 et 175°C. Dans un mode de réalisation préféré, la température des étapes b) et c) est ajustée selon la nature du polymère utilisé. Typiquement, la température ne dépasse pas 300°C, plus particulièrement, la température ne dépasse pas 250°C.

On cherchera à maintenir une température du mélange à l'étape c) qui soit la plus basse permettant un mélange et une dispersion homogène des enzymes et du polysaccharide dans le polymère support.

Le mélange des composants polysaccharide, enzymes et polymère support à l'étape c), est effectué pendant une durée de 10 à 30 secondes. Dans un mode préféré, le mélange dure entre 15 et 25 secondes, plus préférentiellement 20 secondes.

Au cours du processus de réalisation du mélange maître, la température est graduellement augmentée afin d'assurer un mélange homogène et constant tout en préservant au mieux les caractéristiques et propriétés de chacun des composants.

De manière avantageuse, le temps de résidence de la composition polysaccharide/enzymes dans le polymère à une température au-dessus de 100 °C au sein du mélangeur (étapes b) et c)) est aussi court que possible. Il est préférentiellement compris entre 5 secondes et 10 minutes. Cependant un temps de résidence inférieur à 5 minutes est préféré. Dans un mode de réalisation préféré, celui-ci est inférieur à 3 minutes, et éventuellement inférieur à 2 minutes.

Le mélange maître obtenu à l'étape d) est sous forme solide. Il est avantageusement récupéré sous forme de granulés. Ces granulés pourront être stockés, transportés, et incorporés dans la fabrication de produits ou articles en matière plastique, quel que soit leur forme et leur utilisation, que l'on peut appeler « produits finaux ». Il peut s'agir de films, ou de pièces souples ou solides de formes et volumes adaptés à leurs usages.

La formulation du mélange maître peut comprendre une charge minérale. Dans ce cas, le composé minéral est introduit lors de l'étape a), après l'addition du polysaccharide et de la solution enzymatique dans le mélangeur.

Plusieurs minéraux peuvent être utilisés. Des exemples sont la calcite, les sels de carbonate ou les métaux carbonates tels que le carbonate de calcium, le carbonate de

potassium, le carbonate de magnésium, le carbonate d'aluminium, le carbonate de zinc, le carbonate de cuivre, la craie, la dolomite ; les sels de silicate, tels que le silicate de calcium, le silicate de potassium, le silicate de magnésium, le silicate d'aluminium, ou un mélange de ceux-ci, comme les micas, les smectites comme la montmorillonite, la vermiculite, et sépiolite-palygorskite ; les sels de sulfates, tels que le sulfate de barium ou le sulfate de calcium (gypsum), le mica ; les sels d'hydroxyde ou les métaux d'hydroxyde comme l'hydroxyde de calcium, l'hydroxyde de potassium (potasse), l'hydroxyde de magnésium, l'hydroxyde d'aluminium, l'hydroxyde de sodium (soude caustique), l'hydrotalcite ; les métaux oxydes ou les sels d'oxyde comme l'oxyde de magnésium, l'oxyde de calcium, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de fer, l'oxyde de cuivre, l'argile, l'asbestis, la silice, le graphite, le noir de carbone ; les fibres de métal ou les pétales de métal ; les fibres de verre ; les fibres magnétiques ; les fibres céramiques et des dérivés et/ou des mélanges de ceux-ci.

Dans un mode de réalisation préféré, la charge minérale utilisée est du carbonate de calcium.

De manière générale, le mélange maître est formulé avec :

- 50 à 90% de polymère support,
- 5 à 30% de solution enzymatique
- 2 à 20% de polysaccharide, et
- 0 à 20% de charge minérale.

Le mélange maître peut aussi comprendre la présence d'un ou plusieurs composés. En particulier, le mélange maître peut comprendre un ou plusieurs additifs. De manière générale, les additifs sont utilisés afin d'améliorer des propriétés spécifiques du produit final. Par exemples, les additifs peuvent être choisis parmi les plastifiants, les agents de coloration, les auxiliaires technologiques, les agents rhéologiques, les agents antistatiques, les agents anti-UV, les agents de renforcement, les agents de compatibilité, les agents de retardement de flamme, les antioxydants, les pro-oxydants, les stabilisateurs de lumière, les pièges à oxygène, les adhésifs, les produits, les excipients, etc....

De manière avantageuse, le mélange maître comprend moins de 20% en poids d'additifs et préférentiellement moins de 10% par rapport au poids total du mélange

maître. En général, la composition du mélange maître comprend de 0% à 10% en poids d'additifs par rapport au poids total du mélange maître.

La composition du mélange maître après formulation comprend entre 5% et 30% en poids de solution enzymatique, par rapport au poids total du mélange maître dans lequel les enzymes ont été introduites en solution aqueuse et dont la composition est définie ci-dessus.

Dans un mode de réalisation, la solution enzymatique représente entre 8% et 22% en poids par rapport au poids total de la composition.

Dans un mode préféré, le mélange maître comprend entre 10% et 20% de solution enzymatique en poids de sa composition.

En tout état de cause, les enzymes sont choisies pour être capables de dégrader au moins un polymère de l'article de matière plastique qui sera obtenu par l'utilisation du mélange maître dans son procédé de fabrication.

Dans un mode de réalisation, la composition du mélange maître après formulation comprend, par rapport au poids total de la composition : de 50% à 95% en poids de polyester, de 5% à 50% en poids de solution enzymatique et de polysaccharide, de 0 à 20% en poids de charge minérale et optionnellement au moins un additif.

Dans un autre mode préféré, la composition du mélange maître après formulation comprend, par rapport au poids total de la composition : de 60% à 90% en poids de polyester, de 10% à 30% en poids de solution enzymatique et de polysaccharide, de 0 à 10% en poids de charge minérale et optionnellement au moins un additif.

Le procédé de fabrication du mélange maître est réalisé dans un mélangeur. L'homme du métier connait différents types de mélangeurs susceptibles d'être employés pour la fabrication de ces mélanges maîtres de polymères.

Dans un mode préféré de réalisation, le mélangeur est une extrudeuse. Celle-ci peut être de type monovis ou bivis. Elle est préférentiellement de type bivis.

En particulier, le procédé est mis en œuvre dans une extrudeuse comprenant au moins 4 zones, une zone de tête où sont introduits les premiers composants à une première température, une zone intermédiaire où sont ajoutés d'autres composants à une

deuxième température, une zone de mélange et une zone de sortie par laquelle le mélange maître est récupéré, avec les étapes a) à d) suivantes :

a) l'introduction séparée d'une part d'un polysaccharide et d'autre part d'une solution enzymatique en zone de tête, et leur mélange à une température inférieure à la température de fusion du polymère à bas point de fusion ;
b) l'introduction d'un polymère support dans la zone intermédiaire ;
c) le mélange des composants dans la zone de mélange ;
d) la récupération du mélange maître en sortie de l'extrudeuse.

Le polymère support est introduit à l'état partiellement ou totalement fondu à l'étape b) par l'intermédiaire d'une extrudeuse ou d'un gaveur latéral.

La personne du métier saura adapter les caractéristiques de l'extrudeuse (i.e. la longueur et le diamètre de la/des vis, les zones de dégazages...) et le temps de résidence du polysaccharide, des enzymes et du polymère à bas point de fusion en fonction des contraintes de temps et de température des différentes étapes du procédé de l'invention.

Le mélange maître peut être obtenu sous forme de granulés préparés selon les techniques usuelles. Ces granulés pourront être stockés, transportés et utilisés dans la fabrication d'articles de matière plastique biodégradables, que l'on peut appeler « articles finaux ».

Lorsqu'il est sous forme de granulés, le mélange maître peut être séché pour son stockage. Les méthodes de séchage sont des méthodes usuelles connues de l'homme du métier, notamment avec l'utilisation d'étuves sous air chaud, d'étuves sous vide, de dessiccateurs, de micro-ondes ou de lit fluidisé. La température de séchage et sa durée dépendront d'une part de la teneur en eau apportée par la solution enzymatique dans la préparation du mélange maître, mais aussi des températures de fusion et de transition vitreuse du polymère support employé.

Une fois sec, la composition du mélange maître comprend avantageusement de :

- 55% à 95% de polymère support,
- 0,5% à 7% d'enzyme,
- 2% à 27% de polysaccharide, et
- 0% à 30% de charge minérale.

Le taux d'humidité est généralement de 0,5% ou moins et de préférence inférieur à 0,3%.

Le mélange maître obtenu sous forme de granulés, peut ensuite entrer dans la fabrication de produits de matière plastique biodégradables ou « articles finaux ». Il peut s'agir de films, ou de pièces souples ou solides de formes et volumes adaptés à leurs usages.

L'article de matière plastique biodégradable est obtenu par mélange du mélange maître comprenant les enzymes avec au moins un polymère susceptible d'être dégradé par lesdites enzymes.

L'invention concerne donc un procédé de préparation d'un article en matière plastique ou un pré-mélange tels que définis ci-dessus comprenant un polymère susceptible d'être dégradé par des enzymes et des enzymes capables de dégrader ledit polymère, ledit procédé comprenant les étapes de préparation d'un mélange maître comprenant des enzymes capables de dégrader ledit polymère, un polysaccharide, et un polymère support, le mélange maître étant préparé dans un mélangeur par un procédé comprenant les étapes suivantes de :

a) introduction séparée dans le mélangeur d'une part des enzymes en solution et d'autre part du polysaccharide et leur mélange à une température inférieure à la température de fusion du polymère support ;
b) introduction du polymère support dans le mélange préalablement préparé en a);
c) mélange des composants ; et
d) récupération du mélange maître,

puis mélange dudit polymère susceptible d'être dégradé par des enzymes avec le mélange maître.

De manière avantageuse, ledit polymère susceptible d'être dégradé par les enzymes est un polyester biodégradable. Ces polyesters sont bien connus de l'homme du métier, comme l'acide polylactique (PLA), l'acide polyglycolique (PGA), le polyhydroxyalkanoate (PHA), le polycaprolactone (PCL), le polybutylene succinate (PBS), le polybutylene succinate adipase (PBSA), le polybutylene adipate terephtalate (PBAT), l'amidon plastifié et les mélanges de ceux-ci.

Ces polyesters sont choisis pour leurs propriétés physico-chimiques en fonction de l'article final et des propriétés qui seront recherchées, en particulier ses propriétés mécaniques mais aussi leur couleur ou leur transparence.

Les polyesters biodégradables employés pour la préparation des articles finaux ont des propriétés physicochimiques identiques ou différentes des polyesters employés comme polymères supports dans le mélange maître selon l'invention.

Dans un mode de réalisation préféré, le polyester pouvant être dégradé par les enzymes comprend du PLA, seul ou en mélange avec un autre polyester ci-dessus, en particulier un mélange PLA/PBAT.

L'article de matière plastique biodégradable est ainsi constitué du mélange maître et d'un polymère biodégradable.

La composition de l'article de matière plastique biodégradable comprend en plus du polymère biodégradable de 0,5% à 20% de mélange maître enzymé.

Les méthodes de préparation de ces articles finaux sont bien connues de l'homme du métier, comprenant en particulier les techniques usuelles de la plasturgie telles que l'extrusion-gonflage, l'extrusion-soufflage, l'extrusion de film coulé, le calandrage et le thermoformage, le moulage par injection, le moulage par compression, le rotomoulage, le revêtement, la stratification, l'expansion, la pultrusion, la compression-granulation. De telles opérations sont bien connues de l'homme du métier, qui adaptera facilement les conditions du procédé en fonction du type d'articles en matière plastique prévu (par exemple température, temps de séjour, etc.).

Pour la préparation des articles de matière plastique biodégradables, on peut mélanger le mélange maître avec les autres constituants de la composition pour leur mise en forme. On peut également préparer un pré-mélange ou « compound » comprenant le mélange maître et au moins le polymère biodégradable. Ce pré-mélange sous forme solide, en particulier sous forme de granulés, peut être stocké puis transporté avant d'être employé pour la mise en forme de l'article final, seul ou associé à d'autres constituants selon la composition finale de l'article final.

Avantageusement, le pré-mélange comprend :

- de 8% à 99% en poids de polymère biodégradable, préférentiellement du PLA,

- de 0,01% à 5% en poids d'un polysaccharide, préférentiellement une gomme naturelle telle que la gomme arabique
- de 0,1% à 20% en poids d'un polymère support, tel que défini ci-dessus, en particulier du PCL, et
- de 0,01% à 2% en poids d'enzymes ayant une activité de dégradation de polymère biodégradable, plus particulièrement ayant une activité de dégradation de PLA, et le cas échéant
- de 0 à 35% en poids de charge minérale.

Les articles finaux peuvent être des films, de pièces souples ou solides de formes et volumes adaptés à leurs usages. Des exemples d'articles de matière plastique biodégradables concernés par l'invention sont les films, les films de paillage, les films de routage, les films alimentaires ou non alimentaires ; les emballages tels que les blisters d'emballage, les barquettes ; la vaisselle jetable comme les gobelets, les assiettes ou encore les couverts ; les bouchons et les couvercles ; les capsules de boisson ; et les articles horticoles.

De manière avantageuse, la composition de l'article de matière plastique est la suivante :

- 60% à 98% en poids de polymère ou mélange de polymères biodégradable(s),
- 0,01% à 5% en poids d'un polysaccharide, préférentiellement une gomme naturelle telle que la gomme arabique,
- 0,01% à 20% en poids d'un polymère support, tel que défini ci-dessus,
- 0,01% à 2% en poids d'enzymes ayant une activité de dégradation de polymère biodégradable,
- 0% à 35% en poids de charge minérale,
- 0% à 5% en poids d'additifs.

Les articles de matière plastique biodégradables obtenus avec le mélange maître enzymé peuvent être souples et/ou rigides.

Dans le cas des articles souples, le polyester pouvant être dégradé par les enzymes comprend du PLA. Dans un mode de réalisation ; le polyester biodégradable est un mélange PBAT/PLA dont le rapport pondéral va préférentiellement de 10/90 à 20/80, plus préférentiellement de 13/87 à 15/85.

Dans un autre mode de réalisation, le polyester biodégradable est un mélange PBAT/PLA dont le rapport pondéral va de 10/90 à 30/70, de 10/90 à 40/60, de 10/90 à 50/50, de 10/90 à 60/40, de 10/90 à 70/30, de 10/90 à 80/20, de 10/90 à 90/10.

Dans un autre mode de réalisation, le polyester biodégradable est un mélange PBAT/PLA dont le rapport pondéral est inférieur à 10/90, égal ou inférieur à 9/91, égal ou inférieur à 8/92, égal ou inférieur à 7/93, égal ou inférieur à 6/94, égal ou inférieur à 5/95, égal ou inférieur à 4/96, égal ou inférieur à 3/97, égal ou inférieur à 2/98, égal ou inférieur à 1/99.

Dans un autre mode de réalisation, le polyester biodégradable est du PLA.

Les articles de matière plastique biodégradables souples sont caractérisés par une épaisseur inférieure à 250 µm, préférentiellement par une épaisseur inférieure à 200 µm. Dans un mode de réalisation préféré, les films ont une épaisseur inférieure à 100 µm, plus avantageusement inférieure à 50 µm, 40 µm ou 30 µm, préférentiellement entre 10 et 20 µm. Plus préférentiellement, l'épaisseur de l'article souple est de 15 µm.

Des exemples sont les films, tels que les films alimentaires, les films de routage, films industriels ou les films de paillages et les sacs.

Avantageusement, la composition de l'article souple comprend :

- de 70% à 98% en poids de polymère ou mélange de polymères biodégradable(s),
- de 0,01% à 5% en poids d'un polysaccharide, préférentiellement une gomme naturelle telle que la gomme arabique
- de 0,1% à 20% en poids d'un polymère support, tel que défini ci-dessus, et
- de 0,01% à 2% en poids d'enzymes ayant une activité de dégradation de polymère biodégradable,
- de 0% à 5% en poids de charge minérale, notamment de 0,01% à 5% en poids, en particulier de 0,05 à 5% en poids,
- de 0% à 5% en poids d'additifs.

La composition selon l'invention est particulièrement adaptée pour la réalisation de films plastiques. Les films selon l'invention peuvent être produits selon les méthodes usuelles de la technique, en particulier par extrusion-gonflage. Les films peuvent être préparés à partir de granulés de composition selon l'invention qui sont fondus selon les techniques usuelles, en particulier par extrusion.

CA 03164570 2022- 7- 12

Les films de composition telle que définie précédemment avec des enzymes peuvent être des films monocouches ou multicouches. Dans le cas d'un film multicouche, au moins une des couches est de composition telle que définie précédemment. Les films monocouches et multicouches, de composition telles que définies précédemment, ont à la fois une forte teneur en PLA et conservent des propriétés mécaniques telles que recherchées pour la préparation de films biodégradables et biosourcés, notamment pour l'emballage de produits alimentaires et non alimentaires. A cet effet, les constituants de la composition selon l'invention seront préférentiellement choisis parmi les produits compatibles avec un usage alimentaire.

Le film multicouche peut être un film comprenant au moins 3 couches, de type ABA, ABCA ou ACBCA, les couches A, B et C étant de compositions différentes. Dans un mode préféré, les films multicouches sont de type ABA ou ACBCA.

Généralement les couches A et B comprennent du PLA et/ou un polyester, avantageusement d'une composition selon l'invention. Les couches C, si présentes, sont là pour apporter des propriétés particulières aux articles selon l'invention, plus particulièrement pour apporter des propriétés barrières aux gaz et notamment à l'oxygène. De tels matériaux barrières sont bien connus de l'homme du métier, et notamment le PVOH (alcool polyvinylique), le PVCD (polychlorure de vinyle), le PGA (acide polyglycolique), la cellulose et ses dérivés, les protéines de lait, ou des polysaccharides et leurs mélanges en toutes proportions.

Dans le cas de films multicouches tels que définis plus haut, et en particulier de films de type ABA, ABCA ou ACBCA, les enzymes peuvent être présents dans toutes les couches ou bien dans une seule des couches, par exemple dans les couches A et B ou seulement dans la couche A ou dans la couche B.

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, les deux couches A sont constituées d'une composition selon l'invention comprenant le PLA, le polyester et du poly propylene glycol diglycidyl ether (PPGDGE), sans enzymes. Les enzymes sont dans la couche B, soit dans une composition selon l'invention avec enzymes telle que définie plus haut, soit dans une composition particulière en particulier une composition d'enzyme dans un polymère à bas point de fusion définie plus haut.

Selon les modes de réalisation, la composition de la couche enzymée des articles souples (mono- ou multicouche) peut comprendre jusqu'à 95% en poids de polymère

biodégradable, préférentiellement du PLA. Ainsi, la couche enzymée peut comprendre de 8% à 50%, de 8% à 60%, de 8% à 70%, de 8% à 80% ou encore de 8% à 90% en poids de polymère biodégradable.

Avantageusement, la composition de la couche enzymée des articles souples (mono- ou multicouche) comprend :

- de 8% à 95% en poids de polymère biodégradable, préférentiellement du PLA, notamment de 8% à 70%, de 8% à 60%, de 8% à 50%, ou de 8% à 40%,
- de 0,02% à 4% en poids d'un polysaccharide, préférentiellement une gomme naturelle telle que la gomme arabique
- de 0,1% à 19% en poids d'un polymère support, tel que défini ci-dessus, et
- de 0,05% à 2% en poids d'enzymes ayant une activité de dégradation de polymère biodégradable, plus particulièrement ayant une activité de dégradation de PLA, et le cas échéant
- de 0 à 5% en poids de charge minérale, notamment de 0,01% à 5% en poids, en particulier de 0,05% à 5% en poids.

Concernant les articles rigides, le polyester biodégradable est du PLA, préférentiellement un mélange PLA/carbonate de calcium. Le rapport pondéral va de 100/0 à 25/75, préférentiellement de 95/5 à 45/55, plus préférentiellement de 90/10 à 50/50. Dans un autre mode de réalisation, le polyester biodégradable est un mélange PBAT/PLA dont le rapport pondéral va préférentiellement de 10/90 à 80/20, plus préférentiellement de 20/80 à 60/40.

Les articles rigides possèdent une épaisseur comprise entre 200 µm et 5 mm, entre 150 µm et 5 mm, préférentiellement entre 200 µm et 3 mm, ou entre 150 µm et 3 mm. Dans un mode de réalisation, les articles ont une épaisseur comprise entre 200 µm et 1 mm, entre 150 µm et 1 mm, préférentiellement entre 200 µm et 750 µm ou entre 150 µm et 750 µm. Dans un autre mode de réalisation, l'épaisseur est de 450 µm.

Des exemples de tels articles de matière plastique biodégradables sont les gobelets, les assiettes, les couverts, les barquettes, les capsules de boisson et les blisters d'emballage, de manière plus générale des emballages alimentaires ou cosmétiques, ou des produits horticoles.

Avantageusement, la composition de l'article rigide comprend :

- de 60% à 95% en poids de polymère ou mélange de polymères biodégradable(s),
- de 0,01% à 5% en poids d'un polysaccharide, préférentiellement une gomme naturelle telle que la gomme arabique
- de 0,1% à 20% en poids d'un polymère support, tel que défini ci-dessus,
- de 0,01% à 2% en poids d'enzymes ayant une activité de dégradation de polymère biodégradable,
- de 0% à 35% en poids de charge minérale, notamment 0,01 à 35% en poids,
- de 0% à 5% en poids d'additifs.

Dans un autre mode de réalisation, la composition de l'article rigide comprend :

- de 60% à 80% en poids de polymère ou mélange de polymères biodégradable(s),
- de 0,01% à 5% en poids d'un polysaccharide, préférentiellement une gomme naturelle telle que la gomme arabique
- de 0,1% à 20% en poids d'un polymère support, tel que défini ci-dessus, et
- de 0,01% à 2% en poids d'enzymes ayant une activité de dégradation de polymère biodégradable,
- de 8% à 35% en poids de charge minérale,
- de 0% à 5% en poids d'additifs.

La composition de l'article rigide comprend ainsi plus de 60 % en poids de polymère ou mélange de polymère(s) biodégradables, voire plus de 70%, voire plus de 80%, voire plus de 90%.

La teneur de la charge minérale dans l'article rigide est comprise entre 0,01% et 35% en poids selon la nature de la charge minérale.

Selon des modes de réalisation, l'article rigide comprend ainsi plus de 0,01%, plus de 0,1%, plus de 1%, voire plus de 2%, voire plus de 3% en poids de charge minérale.

Dans d'autre modes de réalisation, la quantité en poids de charge minérale est supérieure ou égale à 4%, supérieure ou égale à 5%, supérieure ou égale à 6%, supérieure ou égale à 7%, ou supérieure ou égale à 8%.

Encore dans d'autres modes de réalisation, la charge minérale comprise dans l'article

rigide est de 10 à 35% en poids, de 15% à 30%, ou de 20% à 28% en poids.

Qu'ils soient souples ou rigides, les articles finaux peuvent également comprendre des plastifiants, des compatibilisants et autres additifs usuels entrant dans la composition de matières plastiques, comme des pigments ou des colorants, des agents démoulant, des modificateurs d'impact, agent antiblock etc....

Des exemples de plastifiants sont les esters de citrate et les oligomères d'acide lactique (OLA).

Les esters de citrate sont des plastifiants connus de l'homme du métier, en particulier comme matériaux biosourcés. On citera notamment le triéthyl citrate (TEC), le triéthyl acétyl citrate (TEAC), le tributyl citrate (TBC), le tributyl acétyl citrate (TBAC). De manière préférentielle, l'ester de citrate employé comme plastifiant dans la composition selon l'invention est le TBAC.

Les OLAs sont également des plastifiants connus de l'homme du métier, en particulier comme matériaux biosourcés. Il s'agit d'oligomères d'acide lactique de poids moléculaire inférieur à 1500 g/mol. Ils sont de préférence des esters d'oligomères d'acides lactiques, leur terminaison acide carboxylique étant bloquée par estérification avec un alcool, en particulier un alcool linéaire ou ramifié en C1-C10, avantageusement un alcool en C6-C10, ou un mélange de ces derniers. On citera notamment les OLAs décrits dans la demande de brevet EP 2 256 149 avec leur mode de préparation, et les OLAs commercialisés par la société Condensia Quimica sous la marque Glyplast®, en particulier les références Glyplast® OLA 2, qui a un poids moléculaire de 500 à 600 g/mol et Glyplast® OLA 8 qui a un poids moléculaire de 1000 à 1100 g/mol. Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, les OLAs ont un poids moléculaire d'au moins 900 g/mol, de préférence de 1000 à 1400 g/mol, plus préférentiellement de 1000 à 1100 g/mol

Les poly (propylene glycol) diglycidyl ether sont également appelés éthers de glycidyls, décrits notamment comme « plastifiants réactifs » dans la demande de brevet WO 2013/104743, employés pour la préparation de copolymères blocs avec du PLA et du PBAT. Ils sont également identifiés comme résine époxy liquide, de la société DOW, commercialisée sous la référence « D.E.R.™ 732P », ou encore comme résine époxy aliphatique, de la société HEXION, commercialisée sous la référence « Epikote™ Resin 877 ».

La composition selon l'invention peut comprendre de manière optionnelle d'autres compatibilisants PLA/Polyesters associés au PPGDGE. De tels compatibilisants PLA/Polyesters sont bien connus de l'homme du métier, notamment choisis parmi les polyacrylates, les terpolymères d'éthylène, d'ester acrylique et de méthacrylate de glycidyle (par exemple commercialisé sous la marque Lotader® par la société Arkema), les copolymères triblocs PLA-PBAT-PLA, les PLA greffés d'anhydride maléique (PLA-g-AM) ou les PBAT greffés d'anhydride maléique (PBAT-g-AM), en particulier du poly(éthylène-co-méthyl acrylate-co-glycidyl méthacrylate) décrits notamment par Dong & al. (International Journal of Molecular Sciences, 2013, 14, 20189-20203) et Ojijo & al. (Polymer 2015, 80, 1-17), plus particulièrement commercialisés sous la dénomination JONCRYL® par la société BASF, préférentiellement le grade ADR 4468.

L'invention concerne également un procédé de préparation d'un article en matière plastique ou un pré-mélange tels que définis ci-dessus comprenant un polymère susceptible d'être dégradé par des enzymes et des enzymes capables de dégrader ledit polymère, ledit procédé comprenant les étapes de préparation d'un mélange maître comprenant des enzymes capables de dégrader ledit polymère, un polysaccharide, et un polymère support, le mélange maître étant préparé dans un mélangeur par un procédé comprenant les étapes suivantes de :

a) introduction séparée dans le mélangeur d'une part des enzymes en solution et d'autre part du polysaccharide et leur mélange à une température inférieure à la température de fusion du polymère support ;
b) introduction du polymère support dans le mélange préalablement préparé en a);
c) mélange des composants ; et
d) récupération du mélange maître,

puis mélange dudit polymère susceptible d'être dégradé par des enzymes avec le mélange maître.

EXEMPLES

Exemple 1 : Préparation du mélange maitre

I. Produits commerciaux

Dans ces exemples, du PCL commercialisé sous la référence Capa™ 6500 par la société Perstorp, du carbonate de calcium commercialisé sous la référence OMYAFILM 707-OG par la société Omya, et de la gomme arabique sous la référence InstantGumAA par la société Nexira ont été utilisés.

II. Préparation d'un mélange de polymère support et d'enzymes

1. Préparation d'un mélange-maître dans des conditions de l'état de la technique

Le mélange A1 de polymère support et d'enzymes est préparé à partir de granulés de polycaprolactone (PCL) et d'enzymes sous forme liquide.

Le mélange de polymère support et d'enzymes a été fabriqué avec une extrudeuse bivis CLEXTRAL EV25HT comprenant 11 zones pour lesquelles la température est indépendamment contrôlée et régulée. Le PCL est introduit en zone 1 à 16kg/h et la solution d'enzymes en zone 5 à 4kg/h à l'aide d'une pompe péristaltique. Les zones sont chauffées selon le Tableau 1. 20% de la solution enzymatique contenant le polysaccharide est introduite au PCL (% en poids par rapport au poids total).

Tableau 1 : Profil de température (°C) utilisé pour le mélange polymère support et enzymes

Zone	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Z10	Z11
Température	40	65	75	75	60	60	60	60	60	60	60

Le mélange A2 de polymère support et d'enzymes a été préparé de la même manière que pour le mélange de polymère support et d'enzymes A1. Seul du carbonate de calcium a été ajouté à la préparation. Le PCL ainsi que la solution enzymatique ont été introduits, dans les mêmes conditions que pour le mélange A1 à 12kg/h et 6kg/h respectivement. Le carbonate de calcium a été introduit simultanément avec le PCL en zone 1 à 2kg/h. Les températures d'extrusion utilisées sont identiques à celles utilisées pour la préparation du mélange polymères/enzymes A1.

2. Préparation d'un mélange-maître selon procédé de l'invention

Le mélange B de polymère support et d'enzymes est préparé à partir de granulés de polycaprolactone (PCL), d'un polysaccharide (gomme arabique) et d'enzymes en solution selon le procédé de l'invention.

Le mélange de polymère support et d'enzymes a été fabriqué avec une bivis co-rotative Clextral Evolum 25 HT comprenant 11 zones pour lesquelles la température est indépendamment contrôlée et régulée. Les enzymes en solution et la gomme arabique ont été introduites simultanément au début de l'extrudeuse afin de réaliser le mélange selon un profil de température croissant compris entre 25 et 50°C. Les enzymes en solution sont introduites à 2,2kg/h à l'aide d'une pompe péristaltique. La gomme arabique est, quant à elle, introduite à 1,8kg/h à l'aide d'un doseur spécifique aux poudres. Le PCL, aussi appelé polymère support, est introduit à 16kg/h dans un état partiellement voire totalement fondu entre la zone 5 et la zone 6 de l'extrudeuse à une température réelle de 55°C.

Le mélange C de polymère support et d'enzymes de l'invention a été préparé de la même manière que pour le mélange de polymère support et d'enzymes B. Les enzymes en solution sont introduites à 2,4kg/h à l'aide d'une pompe péristaltique. La gomme arabique est, quant à elle, introduite à 1,6kg/h à l'aide d'un doseur spécifique aux poudres. Le PCL, aussi appelé polymère support, est introduit à 16kg/h dans un état partiellement voire totalement fondu entre la zone 5 et la zone 6 de l'extrudeuse.

Le mélange D de polymère support et d'enzymes de l'invention est similaire au mélange C ; seul du carbonate de calcium a été ajouté à la préparation. Pour se faire, un dry-blend a été préparé avec la gomme arabique. L'ajout se fait donc au début de l'extrudeuse via un doseur poudre, simultanément avec la solution, à un débit de 3,6kg/h. Le PCL est, quant à lui, introduit à 14kg/h.

Exemple 2 : Utilisation du mélange maitre dans les articles souples

I. Produits commerciaux

Dans ces exemples, du PLA commercialisé sous la référence Ingeo™ Biopolymer 4043D par la société NatureWorks, du PLA-PBAT commercialisé sous la référence Ecovio® F2223 par la société BASF, du Joncryl® ADR 4468 commercialisé par la

société BASF, du TBAC Citrofol® BII commercialisé par la société Jungbunzlauer et du PBAT commercialisé sous la référence A400 par la société Wango ont été utilisés.

II. Préparation de granulés de mélange de PBAT et de PLA

Les granulés ont été produits sur bi-vis co-rotative Clextral Evolum 25 HT. Pour introduire les polymères (PLA et PBAT) et le compatibilisant deux doseurs gravimétriques ont été utilisés et pour doser le TBAC liquide, une pompe PCM a été utilisée.

Le mélange PLA et Joncryl® a été introduit via un doseur en début de vis en présence du plastifiant TBAC. Le mélange est fondu et amené dans la zone d'introduction du PBAT qui lui-même arrive à l'état partiellement ou totalement fondu.

Les granulés ont été préparés avec une vitesse de vis de 450 tpm et à un débit de 40 kg/h.

Les paramètres utilisés pour l'extrusion des granulés sont présentés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Profil de température (°C) utilisé pour l'extrusion des granulés

Zone	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Z10	Z11
Température	50	195	195	195	195	195	200	200	200	200	200

Le mélange des composants arrive à l'état fondu dans la vis en Z11 et est immédiatement granulé avec un système de coupe sous eau pour obtenir des granulés en demi-lune de diamètre inférieur à 3 mm.

On prépare une composition à l'état de la technique comprenant 35% de PLA et 61% de PBAT, 2,5% de TBAC et 0,4% de Joncryl® ADR 4468 C (% en poids par rapport au poids total de la composition).

III. Production des films

1. Films monocouches

Les films ont été préparés avec les granulés préparés en exemple 2.II ou les granulés d'Ecovio F2223, et les mélanges polymère support et d'enzymes A1-A2-B-C-D préparés en exemple 1. II.1 et II.2.

Les compositions de ces différents films sont répertoriées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Récapitulatif des films monocouches réalisés

Référence	Composition	Teneur globale en enzyme (%)
Film 1 (e = 15µm)	Granulés ex.2.II	0%
Film 2 (e = 15µm)	Granulés Ecovio F2223	0%
Film 3 (e = 15µm)	Granulés ex.2.II + Mélange A1 ex.1.II.1	<0,1%
Film 4 (e = 15µm)	Granulés ex.2.II + Mélange B ex.1.II.2	< au % d'enzymes dans le film 3
Film 5 (e = 15µm)	Granulés ex.2.II + Mélange C ex.1.II.2	>0,1%
Film 6 (e = 15µm)	Granulés ex.2.II + Mélange D ex.1.II.2	Identique au film 5
Film 7 (e = 15µm)	Granulés ex.2.II + Mélange A2 ex.1.II.1	> au % d'enzymes des films 5 et 6
Film 8 (e = 15µm)	Granulés Ecovio F2223 + Mélange D ex.1.II.2	Identique au film 5
Film 9 (e = 50µm)	Granulés Ecovio F2223 + Mélange D ex.1.II.2	Identique au film 5

Pour l'extrusion gonflage, une ligne de laboratoire Labtech LF-250, vis de 30 L/D type LBE20-30/C a été utilisée. La vitesse de vis est de 50 tpm, les vitesses de tirage haut et bas sont situées entre 1,9 et 6,1 m/min.

Les températures d'extrusion gonflage sont détaillées dans les Tableau 4.

Tableau 4a : Températures d'extrusion gonflage pour les films 1, 5, 6 et 7

Zone	Z1	Z2	Z3	Z4	Filière #1	Filière #2
Température (°C)	160	165	165	160	160	160

Tableau 4b : Températures d'extrusion gonflage pour le film 2

Zone	Z1	Z2	Z3	Z4	Filière #1	Filière #2
Température (°C)	160	160	160	160	150	155

Tableau 4c : Températures d'extrusion gonflage pour les films 3 et 4

Zone	Z1	Z2	Z3	Z4	Filière #1	Filière #2
Température (°C)	160	160	160	160	160	160

Tableau 4d : Températures d'extrusion gonflage pour le film 8

Zone	Z1	Z2	Z3	Z4	Filière #1	Filière #2
Température (°C)	130	160	160	160	150	155

Tableau 4e : Températures d'extrusion gonflage pour le film 9

Zone	Z1	Z2	Z3	Z4	Filière #1	Filière #2
Température (°C)	160	165	165	160	165	165

2. Films tricouches

Les films ont été préparés avec les granulés préparés en exemple 2.II ou les granulés d'Ecovio F2223, et le mélange polymère support et enzymes D préparé en exemple 1.II.2.

Les compositions de ces différents films sont répertoriées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Récapitulatif des films tricouches réalisés

Référence	Composition	Teneur globale en enzyme (%)
Film 10 (e = 15µm)	Couches A-B-C : Granulés ex.2.II	0%
Film 11 (e = 15µm)	Couches A-B-C : Granulés Ecovio F2223	0%
Film 12 (e = 15µm)	Couches A-C : Granulés Ecovio F2223 Couche B : Granulés Ecovio F2223 + Mélange D ex.1.II.2	>0,1%
Film 13 (e = 30µm)	Couches A-C : Granulés Ecovio F2223 Couche B : Granulés Ecovio F2223 + Mélange D ex.1.II.2	>0,1%

Pour l'extrusion gonflage tricouche, une ligne de laboratoire EUR.EX.MA de type K3A, diamètre des vis A et C : xtr20 et B : xtr25 a été utilisée. Les vitesses des vis sont de 20 à 30 tpm pour les vis A et C et de 40 à 45 tpm pour la vis B, la vitesse de tirage est située entre 5 et 11 m/min.

Les températures d'extrusion gonflage sont détaillées dans les Tableaux 6.

Tableau 6a : Températures d'extrusion gonflage pour le film 10

Zone	Z1	Z2	Z3	Gaine	Filière #1	Filière #2	Filière #3
Température (°C) – vis A	155				183	178	178
Température (°C) – vis B	173						
Température (°C) – vis C	171						

Tableau 6b : Températures d'extrusion gonflage pour le film 12

Zone	Z1	Z2	Z3	Gaine	Filière #1	Filière #2	Filière #3
Température (°C) – vis A	140				161	156	156
Température (°C) – vis B	155						
Température (°C) – vis C	152						

Tableau 6c : Températures d'extrusion gonflage pour le film 13

Zone	Z1	Z2	Z3	Gaine	Filière #1	Filière #2	Filière #3
Température (°C) – vis A	153				175	175	165
Température (°C) – vis B	172						
Température (°C) – vis C	164						

IV. Méthode d'analyses

Les propriétés mécaniques en traction et en déchirure peuvent être mesurées à l'aide d'une machine de type Zwick ou Llyod, équipée d'un capteur de 50 N ou d'un capteur de 5 kN. Les propriétés sont mesurées dans deux directions différentes : dans le sens longitudinal et dans le sens transversal. Les propriétés mécaniques en traction et en déchirure sont mesurées respectivement selon les normes EN ISO 527-3 et ISO 6383-1.

Quant à la résistance à la perforation, elle est mesurée à l'aide d'un Dart-Test selon la norme NF EN ISO 7765-1.

L'opacité des films est caractérisée par la mesure du trouble (Haze) selon la norme ASTM D1003-07 (11/2007), procédure B – Mesure de Haze avec un spectrocolorimètre.

L'évaluation de la biodégradabilité des films a été évaluée avec un test de dépolymérisation effectué selon le protocole suivant : 100mg de chaque échantillon ont

été introduit dans un vial plastique contenant 50mL de solution tampon à pH 9,5. La dépolymérisation est lancée en incubant chaque échantillon à 45°C, dans un incubateur agité à 150 tpm. Un aliquot de 1mL de solution tampon est prélevée régulièrement et filtrée à l'aide d'une seringue à filtre de 0.22 µm afin d'être analysée par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) avec une colonne Aminex HPX-87H pour mesurer la libération d'acide lactique (AL) et son dimère. Le système de chromatographie utilisé est une Ultimate 3000 UHPLC system (Thermo Fisher Scientific, Inc. Waltham, MA, USA) comprenant une pompe, un échantillonneur automatique, une colonne thermostatée à 50°C et un détecteur d'UV à 220nm. L'éluant est le 5 mM H_2SO_4. L'injection est de 20 µL d'échantillon. L'acide lactique est mesuré à partir de courbes standards préparées à partir d'acide lactique commercial.
L'hydrolyse des films plastiques est calculée à partir de l'acide lactique et du dimère d'acide lactique libéré. Le pourcentage de dépolymérisation est calculé en regard du pourcentage de PLA dans l'échantillon.

V. Résultats d'analyses

1. Films monocouches

a. Films témoins

Dépolymérisation du PLA des films 1 et 2

Les films 1 et 2 composés de 2 matrices polymères différentes et contenant aucune enzyme présentent un taux de dépolymérisation inférieur à 1% après cinq jours à 45°C, et inférieur à 1% et de 0% après deux jours à 28°C. Ces résultats témoignent de la dépolymérisation nulle des matrices polymères seules.

b. Films contenant les différents mélanges-maîtres (3-4-5-6-7)

Densité des granulés par pycnométrie

Le mélange-maître A1 issu du mode de préparation décrit dans le paragraphe ex 2.II.1 a une densité équivalente à celle du mélange-maître B issu du mode de préparation de l'invention décrit dans le paragraphe ex 2.II.2, à savoir 1,16g/cm^3.
Le mode de préparation du mélange polymère support et enzymes n'a pas d'impact sur la densité du compound final.

Analyses thermogravimétriques

Les analyses thermogravimétriques réalisées sur ces deux mélanges préparés dans le paragraphe II montrent que tous les composants de la formulation sont retrouvés à des températures de décompositions équivalentes. Une différence est observée en termes de quantité puisque les masses retrouvées à partir de 450°C diffèrent légèrement selon le procédé utilisé. Les résultats sont présentés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Résultats des analyses thermogravimétriques

Température de décomposition	Mélange A1 ex 2.II.1	Mélange B ex 2.II.2
~ 295°C	~ 7,5%	~ 7,7%
~ 390°C	~ 87%	~ 86,2%
~ 450°C	~ 3,8%	~ 2,1%
~ 450-800°C	~ 1,5 %	~ 4%
Résidus	~ 0,2%	~ 0%

Les interactions entre la gomme arabique et la solution enzymatique sont donc différentes selon le mode de préparation de ces deux mélanges-maîtres.

Propriétés mécaniques des films 3 et 4

Les propriétés mécaniques mesurées sur le film issu de la technique et celui issu de l'invention sont présentées dans le Tableau 8. Les valeurs indiquées représentent la moyenne de l'ensemble des mesures réalisées.

Tableau 8 : Caractérisation des propriétés mécaniques des films

Film		1	2
Densité film (g/cm3) film		1,23	1,23
Epaisseur (µm)		16	16
Propriétés	*Sens de mesure*		
Contrainte à la rupture (%)	SL	100%	+17%
	ST	100%	+28%
Allongement à la rupture (%)	SL	100%	+25%
	ST	100%	+45%
Module Young (%)	SL	100%	+0%

	ST	100%	+0%
Résistance à la déchirure (%)	SL	100%	+1%
	ST	100%	+0%
Dart Test (%)	/	100%	+36%

(avec SL = Sens longitudinal du film et ST = Sens transversal du film)

Les propriétés mécaniques ainsi mesurées montrent que le film décrit dans l'invention a propriétés mécaniques maintenues voire supérieures au film de la technique.

Mesures de Haze sur les films 3-4 et sur les films 5-6

Trois valeurs de Haze ont été mesurées ; la moyenne est indiquée dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Caractérisation de la transparence des films

	Film 3 e = 16µm	Ecart type	Film 4 e = 16µm	Ecart type
Valeur de Haze (%)	95,385%	0,097	95,714%	0,172

Le mode de préparation du mélange polymère support et enzyme n'a pas d'impact sur la transparence ou l'opacité du produit fini.

La comparaison des films 5 et 6 permet d'évaluer l'impact de la charge minérale présente dans le mélange polymère support et d'enzymes.

Trois valeurs de Haze ont été mesurées ; la moyenne est indiquée dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Caractérisation de la transparence des films

	Film 5 e = 16µm	Ecart type	Film 6 e = 16µm	Ecart type
Valeur de haze (%)	95,850%	0,211	96,170%	0,188

L'ajout d'une charge minérale de type carbonate de calcium n'a pas d'impact sur la transparence ou l'opacité du produit fini.

Dépolymérisation du PLA des films 5, 6 et 7

Les films 5 et 6 contenant le même taux d'enzymes présentent respectivement un taux de dépolymérisation de 16% et 25% après deux jours à 45°C. L'ajout de carbonate de calcium dans la composition du mélange polymère support et d'enzyme favorise la dépolymérisation du PLA.

Le film 6 contenant un mélange polymère support et d'enzymes fabriqué selon le procédé décrit dans l'invention et le film 7 contenant un mélange polymère support et d'enzymes fabriqué dans les conditions classiques présentent un taux de dépolymérisation de 25% après deux jours à 45°C. Le taux d'enzymes dans le film 6 est inférieur à celui du film 7, le mode de préparation du mélange décrit dans l'invention permet d'atteindre des taux de dépolymérisation identiques au procédé classique mais avec moins d'enzymes.

c. Films avec 5% de masterbatch

Dépolymérisation du PLA des films 6 et 8

Les films 6 et 8 composés de deux matrices polymères différentes et contenant un taux d'enzymes quasiment similaire présentent respectivement un taux de dépolymérisation de 25% et 53% après deux jours à 45°C, et de 21% et 44% après vingt jours à 28°C. C'est-à-dire que la matrice PLA du film 8 réagit plus efficacement avec le masterbatch que celle du film 6.

d. Films avec des épaisseurs différentes

Dépolymérisation du PLA des films 8 et 9

Les films 8 et 9 d'épaisseurs différentes (15 et 30µm) présentent respectivement un taux de dépolymérisation de 53% et 22% après deux jours à 45°C, et de 44% et 7% après vingt jours à 28°C. L'épaisseur du film influe sur la dépolymérisation du PLA. Pour un même mélange-maître, lorsque celle-ci augmente, le taux de dépolymérisation diminue.

Exemple 3 : Utilisation du mélange maitre dans les articles rigides

I. Produits commerciaux

Dans ces exemples, du PLA commercialisé sous la référence du PLA commercialisé sous la référence LX175 par la société Total Corbion, du carbonate de calcium commercialisé sous la référence Filler PL 776 par la société Plastikakritis ont été utilisés.

II. Production des feuilles calandrées et des éprouvettes injectées

1. Feuilles calandrées

Les feuilles ont été préparées avec les granulés de PLA LX175, et le mélange polymère support et d'enzymes D préparé en exemple 1.II.2.

Les compositions de ces différentes feuilles calandrées sont répertoriées dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Récapitulatif des feuilles calandrées réalisées

Référence	Composition	Teneur globale en enzyme (%)
Feuille 1 (e = 450µm)	Granulés LX175 + Mélange D ex.1.II.2	>0,1%
Feuille 2 (e = 450µm)	Granulés LX175 + Mélange D ex.1.II.2	>0,1%
Feuille 3 (e = 450µm)	Granulés LX175 + Mélange D ex.1.II.2 + CaCO3 Filler PL 776	>0,1%
Feuille 4 (e = 30µm)	Granulés LX175 + Mélange D ex.1.II.2	>0,1%

Pour l'extrusion calandrage, une ligne de laboratoire Labtech, monovis Yvroud, a été utilisée. Pour les feuilles de 450µm d'épaisseur, la vitesse de vis se trouve entre 40 et 55,8 tpm, les vitesses de tirage générales sont situées entre 1,2 et 1,4 m/min. Pour la feuille de 30µm d'épaisseur, la vitesse de vis est de 13 tpm, la vitesse de tirage générale est de 8 m/min.

Les températures d'extrusion calandrage sont détaillées dans les Tableau 42.

Tableau 42a : Températures d'extrusion calandrage pour la feuille 1

Zone	Z1	Z2	Z3	Filière #1	Filière #2	Filière #3	Filière #4
Température (°C)	175	175	175	175	175	175	170

Tableau 52b : Températures d'extrusion calandrage pour les feuilles 2 et 4

Zone	Z1	Z2	Z3	Filière #1	Filière #2	Filière #3	Filière #4
Température (°C)	160	160	160	170	170	170	165

Tableau 62c : Températures d'extrusion calandrage pour la feuille 3

Zone	Z1	Z2	Z3	Filière #1	Filière #2	Filière #3	Filière #4
Température (°C)	170	170	170	170	170	170	165

2. Plaques injectées

Les éprouvettes ont été préparées avec les granulés PLA LX175, et le mélange polymère support et d'enzyme D préparé en exemple 1.II.2.

Les compositions de ces différentes éprouvettes sont répertoriées dans le Tableau 73.

Tableau 73 : Récapitulatif des éprouvettes réalisées

Référence	Composition	Teneur globale en enzyme (%)
Plaque 1 (e = 2mm)	Granulés LX175	0%
Plaque 2 (e = 2m)	Granulés LX175 + Mélange D ex.1.II.2	>0,1%

Pour l'injection, une ligne de laboratoire KM 50t/380 CX ClassiX 50T a été utilisée. La vitesse d'injection est de 82mm/s, et la pression d'injection est de 1271 bars.

Les températures d'injection sont détaillées dans les Tableaux 14.

Tableau 14a : Températures d'injection pour la plaque 1

Zone	Z alimentation	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5
Température (°C)	45	165	165	165	165	165

Tableau 14b : Températures d'injection pour la plaque 2

Zone	Z alimentation	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5
Température (°C)	45	165	165	165	165	165

III. Méthode d'analyses

L'analyse de la dégradation des feuilles calandrées par dépolymérisation s'effectue de la même manière que dans le paragraphe exemple 2.IV, à l'exception de la préparation d'échantillon qui se fait par micronisation.

IV. Résultats d'analyses

1. Feuilles calandrées

a. Témoin

Dépolymérisation du PLA de la feuille 1

La feuille 1 ne contient pas d'enzyme mais seulement la matrice polymère PLA LX175 et du PCL en tant que masterbatch témoin. Elle présente un taux de dépolymérisation inférieur à 1% après cinq jours à 45°C, ainsi qu'après vingt jours à 28°C. Les résultats de cette analyse étant quasiment nuls, cela permet de certifier le témoin.

b. Feuille avec et sans ajout de $CaCO_3$

Dépolymérisation du PLA des feuilles 2 et 3

Les feuilles 2 et 3 ont une composition similaire à l'exception de l'ajout d'un masterbatch chargé en $CaCO_3$ pour la feuille 3. Les deux feuilles contiennent quasiment le même taux d'enzymes et présentent respectivement un taux de dépolymérisation de 19% et 73% après deux jours à 45°C, et de 5% et 24% après vingt

jours à 28°C. La nature de la matrice PLA de la feuille 2 réagit davantage en présence d'un masterbatch contenant du $CaCO_3$.

c. Feuilles de différentes épaisseurs

Dépolymérisation du PLA des feuilles 2 et 4

Les feuilles 2 et 4 d'épaisseur différente (450 et 30µm) présentent respectivement un taux de dépolymérisation de 19% et 62% après deux jours à 45°C, et de 5% et 55% après vingt jours à 28°C. L'augmentation de l'épaisseur du film a un impact négatif sur la dépolymérisation du PLA.

2. Eprouvettes injectées

a. Témoin

Dépolymérisation du PLA de la plaque 1

La plaque 1 contient seulement du PLA LX175 et présente un taux de dépolymérisation inférieur à 1% après deux jours à 45°C, et de 0,11% après vingt jours à 28°C. Les résultats de cette analyse étant quasiment nuls, le témoin est vérifié.

b. Plaque avec 5% de masterbatch

Dépolymérisation du PLA de la plaque 2

La plaque 2 présente un taux de dépolymérisation de 26% après deux jours à 45°C, et de 8% après vingt jours à 28°C. Les résultats de cette analyse montrent l'action du masterbatch sur la matrice PLA dans une plaque.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un mélange maître comprenant un polysaccharide, des enzymes et un polymère support dans un mélangeur,
caractérisé en ce que ledit procédé comprend les étapes suivantes de :

a) introduction séparée d'une part des enzymes en solution et d'autre part du polysaccharide et leur mélange à une température inférieure à la température de fusion du polymère support ;
b) introduction du polymère support;
c) mélange des composants ;
d) récupération du mélange maître.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les enzymes en solution et le polysaccharide sont introduits simultanément dans le mélangeur.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le polysaccharide est choisi parmi les dérivés de l'amidon, les gommes naturelles, les polysaccharides solubles de soja, les extraits marins et les polysaccharides microbiens ou animaux, ou leur mélange en toutes proportions.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le polysaccharide est la gomme arabique.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les enzymes sont ajoutées sous forme de solution aqueuse.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le mélange polysaccharide/enzymes/eau comprend en poids par rapport au poids total du mélange :

- 0,01% à 35% d'enzymes,
- 15% à 95% d'eau, et
- 3% à 80% de polysaccharide.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le mélange polysaccharide/enzymes/eau comprend en poids par rapport au poids total du mélange :

- 0,3% à 30% d'enzymes,
- 19% à 85% d'eau, et
- 4% à 80% de polysaccharide.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le mélange le mélange polysaccharide/enzymes/eau comprend en poids par rapport au poids total du mélange :

- 0,3% à 30% d'enzymes,
- 19% à 60% d'eau, et
- 15% à 70% de polysaccharide.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la température de l'étape a) est comprise entre 25 et 80°C,

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la température de l'étape a) est comprise entre 25 et 50°C.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le mélange du polysaccharide et de la solution enzymatique à l'étape a) se fait en moins de 30 secondes.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le mélange du polysaccharide et de la solution enzymatique à l'étape a) se fait en moins de 25 secondes.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le polymère support est introduit à l'étape b) à l'état partiellement ou totalement fondu.

14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le polymère support est choisi parmi le polycaprolactone (PCL), le poly butylene succinate adipate (PBSA), le poly butylene adipate terephtalate (PBAT), le polydioxanone (PDS), le polyhydroxyalkanoate (PHA) et l'acide polylactique (PLA) et leurs mélanges.

15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que le polymère support le polycaprolactone (PCL).

16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que le mélange à l'étape c) se fait entre 10 et 30 secondes.

17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que le mélange à l'étape c) se fait entre 15 et 25 secondes.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que le mélange à l'étape c) se fait pendant environ 20 secondes.

19. Procédé selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisé en ce qu'il comprend l'addition d'une charge minérale à l'étape a).

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que le minéral est du carbonate de calcium.

21. Procédé selon l'une des revendications 1 à 20, caractérisé en ce que le mélangeur est une extrudeuse.

22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que l'extrudeuse comprend au moins 4 zones, une zone de tête où sont introduits les premiers composants à une première température, une zone intermédiaire où sont ajoutés d'autres composants à une deuxième température, une zone de mélange et une zone de sortie par laquelle le mélange maître est récupéré, avec les étapes a) à d) suivantes :

a) l'introduction séparée d'une part d'un polysaccharide et d'autre part d'une solution enzymatique en zone de tête, et leur mélange à une température inférieure à la température de fusion du polymère à bas point de fusion ;
b) l'introduction d'un polymère support dans la zone intermédiaire ;
c) le mélange des composants dans la zone de mélange ;
d) la récupération du mélange maître en sortie de l'extrudeuse.

23. Procédé selon l'une des revendications 1 à 22, caractérisé en ce que le mélange maître est obtenu à l'étape d) sous forme de granulés.

24. Procédé selon l'une des revendications 1 à 23, caractérisé en ce que la formulation contient

- 50 à 90% de polymère à bas point de fusion,
- 5 à 30% de solution enzymatique,
- 2 à 20% de polysaccharide,
- 0 à 20% de charge minérale.

25. Mélange maître susceptible d'être obtenu selon l'une des revendications 1 à 24.

26. Procédé de préparation d'un article de matière plastique ou d'un pré-mélange comprenant un polymère susceptible d'être dégradé par des enzymes et des enzymes capables de dégrader le dit polymère, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de mélange du polymère avec le mélange maître selon la revendication 15 ou obtenu selon l'une des revendications 1 à 24, les enzymes du mélange maître étant capable de dégrader le dit polymère de l'article de matière plastique ou du pré-mélange.

27. Procédé selon la revendication 26, caractérisé en ce que le polymère susceptible d'être dégradé par des enzymes de l'article en matière plastique ou du pré-mélange est de l'acide polylactique (PLA).