

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bure au international



(43) Date de la publication internationale
12 janvier 2012 (12.01.2012)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/004183 AI

(51) Classification internationale des brevets :
C08L 67/02 (2006.01) A01G 13/02 (2006.01)
C08L 89/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP201 1/060995

(22) Date de dépôt international :
30 juin 2011 (30.06.2011)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1002815 5 juillet 2010 (05.07.2010) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE
DE RENNES [FR/FR]; Avenue du Général Leclerc, CS
50837, F-35708 Rennes Cedex 7 (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : AUDIC,
Jean-Luc [FR/FR]; 18 rue de la Libération, F-35 190
Becherel (FR).

(74) Mandataire : LARCHER, Dominique; Technopole
Atalante, 16B rue de Jouanet, Bretagne, F-35703 Rennes
Cedex 7 (FR).

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

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

Publiée :

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

(54) Title : BIODEGRADABLE MATERIALS BASED ON A POLYMER AND ON PROTEINS

(54) Titre : MATERIAUX BIODEGRADABLES A BASE DE POLYMERE ET DE PROTEINES

(57) Abstract : Biodégradable material which has gas-barrier properties, characterized in that it is obtained from a mixture of at least one biodegradable polymer and proteins, said polymer being an aliphatic and/or aromatic polyester. Such a material can be used for producing a packaging film or agricultural mulching films.

(57) Abrégé : Matériau biodégradable possédant des propriétés barrières aux gaz, caractérisé en ce qu'il est obtenu à partir d'un mélange d'au moins un polymère biodégradable et de protéines, ledit polymère étant un polyester aliphatique et/ou aromatique. Un tel matériau peut être utilisé pour la réalisation de film d'emballages ou de films de paillage agricole.



WO 2012/004183 AI

Matériaux biodégradables à base de polymère et de protéines.Domaine de l'invention

5 L'invention concerne un matériau biodégradable présentant des propriétés de barrière aux gaz.

Un tel matériau dit « matériau barrière aux gaz » est susceptible d'être utilisé notamment dans le domaine de l'emballage à titre de film d'emballage ou dans le domaine agricole notamment comme film de paillage.

10 Art antérieur

Les matériaux plastiques présentant des propriétés de barrières aux gaz sont très recherchés notamment dans le domaine de l'emballage.

Il sont notamment utilisés pour améliorer la conservation des aliments.

15 On connaît des matériaux barrières aux gaz constitués d'une seule couche de matériau ainsi que des matériaux multicouches constitués par l'association de plusieurs couches, en pratique entre 3 et 6 couches ou plus. Ces matériaux multicouches sont notamment utilisés dans le conditionnement des produits cosmétiques ou celui des produits pharmaceutiques.

20 Toutefois, ces matériaux monocouches ou multicouches présentent l'inconvénient d'être pour la majorité issus du pétrole, c'est-à-dire d'une matière première non renouvelable, et d'être non biodégradables.

25 Ils contribuent donc à l'augmentation du volume des déchets, notamment municipaux, liés à l'emballage et au suremballage, et corollairement à l'augmentation des coûts d'enfouissement, problème qui s'accroît du fait de la diminution du nombre de sites d'enfouissement,

Ces matériaux, tout particulièrement les matériaux multicouches, présentent pour certains aussi l'inconvénient d'être difficilement recyclables.

30 L'incinération de tels déchets contribue par ailleurs à l'accroissement du taux de CO₂ atmosphérique. Certains matériaux barrières aux gaz sont d'ailleurs revêtus de dépôts métallisés qui ne peuvent pas être incinérés et ne sont pas recyclables.

Au rang des inconvénients de nombreux matériaux barrières au gaz du marché, on citera aussi le fait que certains matériaux multicouches sont sujet à une délamination rapide et sont coûteux à produire,

35 Un objectif de la présente invention est de proposer des matériaux barrières aux gaz qui sont biodégradables et répondent ainsi à un souci de préservation de l'environnement

Un objectif de l'invention est de proposer de tels matériaux qui sont issus d'une ressource renouvelable.

40 On connaît dans l'art antérieur des matériaux barrières constitués de protéines seules.

45 Ces matériaux possèdent les propriétés requises pour une utilisation dans l'emballage alimentaire traditionnel : ils sont souples, élastiques, extensibles et relativement transparents. Le glycérol et l'eau permettent de plastifier le caséinate de sodium et d'améliorer sa dispersion dans la phase polyester biodégradable. La phase protéique plastifiée confère au matériau final ses propriétés barrières vis-à-vis de l'oxygène et du dioxyde de carbone.

50 Toutefois les matériaux barrières aux gaz obtenus à partir de protéines seules présentent l'inconvénient d'être solubles dans l'eau ce qui limite considérablement leur champ d'utilisation. C'est donc encore un objectif de l'invention de fournir un matériau barrière aux gaz qui ne soit pas soluble dans l'eau.

Exposé de l'invention

Les objectifs cités ci-dessus, ainsi que d'autres qui apparaîtront par la suite, sont atteints grâce à l'invention qui concerne un matériau biodégradable possédant des propriétés barrières aux gaz, caractérisé en ce qu'il est obtenu à partir d'un mélange d'au moins un polymère biodégradable, et de protéines, ledit polymère étant un polyester aliphatique et/ou aromatique.

Préférentiellement, ledit au moins un polyester aliphatique et/ou aromatique biodégradable est choisi dans le groupe constitué par le poly(butylène adipate-co-terephthalate) (PBAT), le poly(butylène-co-succinate) (PBSA), le polyhydroxyalkanoate (PHA), la polycaprolactone (PCL) et la polyester amide (PEA).

Préférentiellement, lesdites protéines sont du genre caséine.

Avantageusement, lesdites caséines sont du genre caséinate de sodium, de potassium ou de calcium.

Préférentiellement, le matériau selon l'invention comprend en outre :
au moins un plastifiant tel que le glycérol
et/ou
de l'eau.

Préférentiellement, le ratio en masse polymère/protéines du matériau selon l'invention est compris entre 99/1 et 50/50.

Préférentiellement, la teneur en plastifiant du matériau selon la présente invention est comprise entre 0 et 40 % en poids cumulés de polymère biodégradable et de protéines.

Préférentiellement, la teneur en eau du matériau selon la présente invention est comprise entre 0 et 20 % en poids cumulés de polymère biodégradables et de protéines.

Le matériau selon l'invention est, selon une variante, obtenu par mélange de ses constituants dans un mélangeur puis par pressage à chaud dudit mélange.

Toutefois, préférentiellement, ce matériau est obtenu par extrusion-gonflage

L'invention couvre également toute utilisation d'un matériau selon l'invention pour la réalisation de films d'emballages ainsi que pour la réalisation de films paillage agricole.

Modes de réalisation

L'invention, ainsi que les avantages qu'elle présente, seront plus facilement compris grâce à la description qui va suivre de modes non limitatifs de réalisation de celle-ci, en référence aux dessins dans lesquels :

- la figure 1 représente une éprouvette de type 1BA ;
- la figure 2 représente des exemples de courbes de traction obtenues pour des films plastifiés ;
- la figure 3 représente l'évolution de l'allongement à la rupture en fonction des mélanges PBAT/NaCAS ;
- la figure 4 représente l'évolution du module élastique en fonction des mélanges PBAT/NaCAS ;
- la figure 5 représente l'évolution de la contrainte à la rupture en fonction des mélanges PBAT/NaCAS ;
- la figure 6 représente les modules élastiques déterminé pour les mélanges C, H et I ;

- la figure 7 représente les allongements à la rupture déterminés pour les mélanges C, H et I ;
- la figure 8 représente la courbe de traction-allongement obtenue pour le mélange J ;
- 5 - la figure 9 représente les courbes de traction-allongement obtenue pour un PBS 70% NaCAS 30% Gly 10% ;
- la figure 10 représente les courbes de traction-allongement obtenue pour un PBS 70% NaCAS 30% Gly 20% ;
- 10 - la figure 11 représente la perméabilité à l'oxygène de films PBAT/NaCAS en comparaison d'autres polymères commerciaux.

Produits :

- 15 Les polymères selon le tableau 1 suivants ont été utilisés dans le cadre de la mise en œuvre des modes de réalisation de l'invention.

Polymère	Nom	Nom Commercial	Fabricant
Poly(butylène adipate-co-terephthalate)	PBAT	Ecoflex ® F BX 7011	BASF Germany
Poly(butylène-co-succinate)	PBS	PBE 002	NaturePLAST
Polyhydroxyalkanoate	PHA	Enmat Y1000P	TianAn

Tableau 1 : matériaux et additifs utilisés

20

Les matériaux selon ces différents modes de réalisation ont été fabriqués à l'échelle du laboratoire et testés et fabriqués à l'échelle industrielle. Les équipements utilisés pour ces fabrications et les étapes de fabrication sont détaillés ci-après, ainsi que la caractérisation des matériaux obtenus.

25

Equipements

Fabrication et tests à l'échelle du laboratoire

- 30 Les mélanges effectués au laboratoire ont été réalisés sur un mélangeur interne Haake polydrive.

Ce dispositif expérimental fonctionne de manière discontinue et est composé d'une chambre principale dans laquelle tournent en sens contraire 2 rotors en forme d'hélice. Le volume de la chambre est de 70 cm³ et est limité par un obturateur manuel sur le dessus permettant l'incorporation des mélanges et des additifs. Les rotors sont inscrits dans la paroi arrière (TM1) qui joint la chambre principale (TM2), elle-même fermée par une plaque frontale (TM3). Ces 3 parties distinctes sont chauffées électriquement et thermo-régulées par l'intermédiaire de canaux traversés par de l'air comprimé. Un thermocouple (sonde TM) placé dans la chambre mesure la température matière. Le couple de torsion exercé sur les rotors ainsi que la température matière sont mesurés en continu. Trois paramètres machine peuvent être ajustés : la température (TM, TM1, TM2 et TM3), le taux de remplissage de la chambre principale, la vitesse de rotation des rotors.

35

40

Les mélanges obtenus ont été pressés à l'aide d'une presse hydraulique chauffante Carver modèle 3860-416 composée de deux plateaux chauffants, d'un levier de pression. Des pressions de l'ordre de 11 tonnes peuvent être atteintes.

5 Un moule a été façonné industriellement sur commande et a permis d'obtenir des plaques de matériaux homogènes d'une épaisseur de 2,00 mm. Ce moule est composé de 2 plaques en acier entre lesquelles est disposé un cadre de 2,00 mm d'épaisseur.

10 Un emporte pièce permettant la découpe d'éprouvettes de traction normalisées (ISO 527-2B, type 1BA) dans les plaques de 2 mm obtenues sous presse a été mis en oeuvre.

Tous les mélanges réalisés au mélangeur interne ont été pressés de manière à obtenir des plaques de 2 mm d'épaisseur dans lesquelles des éprouvettes de traction normalisées ont été découpées.

15 Les tests mécaniques ont été effectués sur un appareil de marque Instron (engineering Corp., Canton, MA) composé de mors en caoutchouc associés à un système pneumatique de serrage. L'éprouvette normalisée est placée entre les mors et subit une traction à vitesse constante (10 ou 50 mm.min⁻¹). Les courbes enregistrant l'évolution de la contrainte en fonction de l'allongement permettent de calculer l'allongement à la rupture, le module élastique et la contrainte maximale.

20 Les éprouvettes (type 1BA) norme ISO527-2 possèdent les caractéristiques suivantes (figure 1):

- Longueur étirable : 53 mm
- Largeur centrale : 5,05 mm
- Epaisseur moyenne : 1,86 mm
- 25 - Surface : 9,393 mm²

Grâce à l'appareil de traction, il a été possible d'obtenir pour chacun des échantillons des courbes de traction qui expriment l'évolution de la contrainte en fonction de l'allongement. La figure 2 représente les courbes typiques obtenues et les grandeurs mesurées. Ces courbes vont permettre de calculer différents paramètres qui décrivent le comportement mécanique d'un matériau :

- l'allongement à la rupture
- le module élastique
- 35 - la contrainte maximum

L'analyse de ces courbes de traction apporte des informations sur le caractère plastique et élastique du matériau. Enfin, durant les différents tests de tractions, lors de la rupture, il est possible (ou non) d'observer une reprise élastique (hystérésis), c'est-à-dire que la matière tend à retrouver la structure de base.

40

Fabrication et tests à l'échelle industrielle :

A l'échelle industrielle on a utilisé un turbo mélangeur permettant d'obtenir un pré-mélange à base de caséinate de sodium, de glycérol et d'eau. Le caséinate de sodium formulé pour être incorporé au PBAT à l'échelle industrielle est obtenu sous forme d'un dry blend (ou mélange sec) correspondant à de la poudre de caséinate de sodium imprégnée de glycérol et d'eau. Ce mélange s'effectue dans un turbo mélangeur de marque CACCIA 200 CP. Le caséinate est introduit dans l'appareil en premier puis le liquide (eau et glycérol). La vitesse sélectionnée est la vitesse lente, le malaxage se déroule pendant 2 minutes.

50

Le caséinate de sodium additivé disponible sous forme d'un dry blend est extrudé dans une extrudeuse bi-vis de marque WERNER. Elle dispose de 11 zones thermo-régulées et la vitesse de rotation de la bi-vis peut être réglée précisément comme le débit d'incorporation de la matière (et donc le couple rotor induit).

5 L'extrusion gonflage a ensuite été réalisée sur une ligne CMG 4530 / HTM équipée d'une monovis. Dont les paramètres sont les suivants : diamètre de vis 45 mm, rapport L/D = 30, puissance de chauffe 9,9 KW ; Outillage : filière diamètre 100, poinçon diamètre 98

10 L'appareil de mesure de la Perméabilité à l'oxygène : de mesure utilisé est un OXTRAN de MOCON. Il permet de déterminer la perméabilité à l'oxygène de films polymères. Les tests sont réalisés à 23°C, 0% d'humidité relative et 1 atm.

Fabrication :

Mélanges à l'échelle laboratoire :

Les mélanges sont réalisés en mélangeur interne. Un pré-mélange est réalisé dans un mortier, le caséinate de sodium y est imprégné de glycérol (s'il y en a dans la formulation).

20 Les compositions des mélanges et les paramètres de mises en œuvre sont indiqués dans le tableau 2. Un taux de remplissage de la chambre de 70% est utilisé.

Pressage à chaud : les mélanges fondus obtenus au Haake sont directement pressés dans un moule chauffé pendant 3 heures afin d'obtenir des plaques de 2 mm d'épaisseur (Tableau 2).

25

PBAT/NaCAS/ Glycerol	Nom du mélange	Vitesse Rotors (rpm)	Température Matière (°C) (TM)	Presse Chauffante Temp. (°C)/Pression (t)
100/0/0	A	50	120	120°C/8 t
90/10/0	B	50	130	120°C/8 t
80/20/0	C	50	130	120°C/8 t
70/30/0	D	50	140	120°C/8 t
60/40/0	E	50	160	120°C/8 t
50/50/0	F	50	160	120°C/8 t
40/60/0	G	50	130	120°C/8 t
72,7/18,2/9,1	H	50	130	120°C/8 t
66,6/16,7/16,7	I	50	150	120°C/8 t
58,3/25/16,7	J	50	150	120°C/8 t

Tableau 2 : composition des mélanges et conditions de mise en œuvre en mélangeur interne Haake (échelle laboratoire)

30 D'autres formulations ont été étudiées sur les mêmes bases, seul le polyester (PBAT) a été remplacé par d'autres polyesters commerciaux cités en tableau 1 : PHA et PBS afin de vérifier l'extrapolation des résultats à l'ensemble des polyesters biodégradables. Dans tous les cas, les mélanges ont été possibles et ont donné des résultats très similaires (aspect homogène, souplesse. ...)

35

Mélanges à l'échelle industrielle :

- 5 1) Dry-blend : un mélange sec ou dry blend est obtenu à l'aide d'un turbo mélangeur CACCIA 200 CP. Ce mélange correspond à une poudre imprégnée de glycérol et d'eau. Les teneurs en glycérol varient entre 10 et 50 % en masse de NaCAS, les teneurs en eau varient entre 5 et 30 % en masse de NaCAS. La poudre de caséinate est introduite en premier puis le liquide composé d'eau et de glycérol. L'appareil est réglé sur vitesse lente, le malaxage se déroule pendant 2 minutes.
- 10 2) Extrusion bi-vis du dry blend NaCAS plastifié : le mélange sec est extrudé sur l'extrudeuse bi-vis WERNER. La bi-vis est équipée d'une zone de dégazage qui permet d'évacuer la vapeur d'eau. Les paramètres de mise en œuvre sont résumés dans le tableau 3. Le système de découpe n'étant pas adapté, c'est un jonc qui est récupéré et broyé sur un broyeur rapide SECMI à 1400 tours/min.

15

Conditions de mise en œuvre. Extrusion Bi-vis Werner										
TEMPERATURE EXTRUDEUSE										
Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Z10	Z11
100°C	105°C	105°C	110°C	110°C	110°C	110°C	110°C	110°C	110°C	110°C
TEMPERATURE FILIERE										
Z1 = 112 °C			Z2 = 115 °C			T°C de masse = 107 °C				
PARAMETRES EXTRUDEUSE										
Vitesse de rotation = 110 Tr/mn						Couple moteur = 17 %				
RESULTAT										
Matière un peu jaune et transparente										

Tableau 3 : Condition d'extrusion du mélange dry blend NaCAS/glycérol/eau sur extrudeuse bi-vis.

20

3) Extrusion-gonflage :

25 Les granulés obtenus en sortie de broyeur sont extrudés sur la ligne CMG 4530 / HTM. La ligne est démarrée et stabilisée avec de l'Ecoflex pur puis on introduit graduellement les granulés de caséinate de sodium formulés sans interrompre la ligne. Les conditions d'extrusion-gonflage sont résumées dans le tableau 4

REGLAGE Extrusion gonflage	
Ligne CMG 4530 / HTM	
Filière ø 100 - poinçon ø 98	
Essai N°1	
<i>Ecoflex FBX 7011 + 20% caséine</i>	
Température extrudeuse et filière	
Zone de chauffe (Z1) :	140 °C
Zone de chauffe (Z2) :	140 °C
Zone de chauffe (Z3) :	140 °C
Zone de chauffe (Z4) :	130 °C
Zone de chauffe filière (Z5) :	125 °C
Zone de chauffe filière (Z6) :	125 °C
Zone de chauffe filière (Z7) :	125 °C
Extrudeuse et tirage	
Vitesse d'extrusion :	31 tr/mn
Ampérage moteur :	14 A
Vitesse de tirage :	4 m/mn
Air extérieur :	8 %
Paramètres réels	
Pression en bout de vis :	77 b
Largeur de laize :	500 mm

Tableau 4 : Conditions d'extrusion-gonflage des mélanges PBAT/ NaCAS/glycérol/eau sur ligne CMG 4530/HTM.

5

Caractérisations.

1) Propriétés mécaniques :

10

1-1) Etude comparative sur le rapport massique PBAT/NaCAS

Les tests de tractions sont effectués sur les différents mélanges décrits dans le tableau 2.

5 Lors de la rupture, le matériau présente une bonne reprise élastique (hystérésis), c'est-à-dire que la matière tant à retrouver la structure de base. Les données extraites des courbes de traction-allongements permettent d'accéder aux valeurs d'allongement à la rupture, de contrainte à la rupture (contrainte maximum) et de module élastique.

10 L'évolution de l'allongement à la rupture (figure 3) montre clairement une diminution de l'élongation en fonction de la teneur en NaCAS. Pour des teneurs de l'ordre de 10 à 20% (w/w), il y a une diminution de 30% environ de l'allongement à la rupture par rapport à un matériau composé uniquement de PBAT. Cependant les valeurs d'élongation pour ces matériaux restent supérieures à 350% ce qui confirme que l'élasticité PBAT est conservée lors de l'association avec de faible teneur en NaCAS.
15 En revanche pour des teneurs supérieures à 30% (w/w) en NaCAS, l'allongement à la rupture diminue fortement pour atteindre des valeurs inférieures à 30% d'élongation. 30 % est donc la teneur maximale de caseinate pour conserver un matériau aux propriétés acceptables.

20 L'étude du module élastique en fonction de la teneur en NaCAS dont les résultats sont indiqués à la figure 4 confirme les données précédentes : plus la teneur en NaCAS est importante au sein du matériau plus le module élastique augmente. L'évolution du module est faible pour des matériaux possédant moins de 40% (w/w) de NaCAS avec une augmentation rapide du module pour des teneurs supérieures.

25 La figure 5 montre une diminution de la contrainte à la rupture lorsque la teneur en NaCAS augmente jusqu'à une teneur de 30 % en NaCAS (D) ou la valeur atteint une limite inférieure à près de 26 MPa. Pour des teneurs supérieures en NaCAS, la contrainte maximale augmente ensuite régulièrement pour atteindre 35 MPa pour les
30 mélanges (G) PBAT/NaCAS : 40/60.

L'association du NaCAS avec le PBAT est possible jusqu'à des proportions de l'ordre de 25-35% (w/w) en NaCAS tout en conservant des caractéristiques mécaniques intéressantes. Pour ces compositions les propriétés mécaniques sont compatibles avec
35 des applications dans l'emballage alimentaire, les matériaux sont homogènes et les protéines ne sont pas dégradées. En revanche il semble exister une valeur limite d'incorporation de NaCAS au sein de la matrice PBAT déterminée pour une teneur d'environ 30-35% (w/w). Pour les compositions ayant une teneur supérieure cela engendre une forte diminution de l'allongement à la rupture (inférieur à 30%), ainsi
40 qu'un brunissage de la matière (dégradation des protéines) et l'apparition d'hétérogénéités au sein du matériau.

1-2) Plastification des mélanges PBAT/NaCAS

45 La présence de glycérol, utilisé comme plastifiant, dans les mélanges PBAT/NaCAS permet d'accroître notablement les propriétés mécaniques : le module élastique (figure 6) diminue considérablement lorsque l'on incorpore le plastifiant, passant de 430 MPa pour un échantillon non plastifié (C) à 68 MPa pour un échantillon contenant 16,7 % en masse de glycérol (I). L'ajout de plastifiant permet, dans une moindre mesure,
50 d'accroître l'allongement à la rupture (figure 7), puisque l'on passe d'un allongement

maximum de 380 % pour le mélange non plastifié (C) à près de 410 % pour le mélange (I) contenant 16,7 % de glycérol.

La figure 8 représente la courbe de traction typique obtenue pour l'échantillon (J), ayant une teneur importante en NaCAS et suffisamment plastifié pour présenter des caractéristiques intéressantes. Un matériau présentant une telle courbe de traction-allongement peut être utilisé dans la fabrication d'emballage alimentaire : il possède un allongement à la rupture de plus de 150 % pour une contrainte maximum de 18 MPa, et une augmentation régulière de la contrainte en fonction de l'allongement.

10

1-3) Extrapolation à d'autres mélanges.

Comme nous l'avons précisé précédemment (page 4, ligne 9) d'autres mélanges ont été testés. A titre d'exemple, des tests de traction-allongement ont été réalisés pour des mélanges à base de PBS. Les tableaux 5 et 6 donnent les valeurs de tractions et d'allongement pour des mélanges PBS-NaCAS-Gly. Les courbes sont représentées sur les figures 9 et 10.

15

Eprouvette n°	1	4	5	6	2	3
Epaisseur (mm)	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	2
Largeur (mm)	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2	5
Longueur étirable (mm)	25	25	25	25	25	35
Vitesse de traction (mm/min)	50	50	50	50	1	50

Eprouvette n°	1	4	5	6	2	3
Module d'élasticité (MPa)	171,45	170,19	176,75	171,55	188,8	260,21
Contrainte maximale (Mpa)	4,74	6,39	6,41	6,09	6,87	4,45
Allongement (%)	3,33	6	6	5,33	5,33	3,22

20

Tableau 5 : Tests de traction-allongement pour un mélange PBS 70% - NaCAS 30% - Gly 10% du mélange NaCAS + PBS

Eprouvette n°	1	2	4	5	6	3
Epaisseur (mm)	1,9	2	1,9	1,9	2	1,9
Largeur (mm)	5,2	5	5,2	5,2	5	5,2
Longueur étirable (mm)	25	25	25	25	25	25
Vitesse de traction (mm/min)	50	50	50	50	50	1

Eprouvette n°	1	2	4	5	6	3
Module d'élasticité (MPa)	151,18	147,67	152,63	147,21	147,12	162,27
Contrainte maximale (Mpa)	6,36	3,21	5,29	4,14	5,11	5,13
Allongement (%)	4,67	3,02	4,67	4	4,67	4

5 Tableau 6 : Tests de traction-allongement pour un mélange PBS 70% - NaCAS 30% - Gly 20% du mélange PBS + NaCAS

2) Perméabilité à l'oxygène :

2.1) Matériaux obtenus au laboratoire (mélangeur interne et presse chauffante)

10

La perméabilité à l'oxygène est déterminée sur un appareil Mocon OX-TRAN® 2/21 à 23°C, à 0 % > d'humidité relative et une pression de 760 mm de mercure sur des échantillons de 50 cm².

15 Le tableau 7 donne les valeurs de perméabilité à l'oxygène des matériaux obtenus à partir des formulation (B),(C) et (D). Ce tableau montre que plus la teneur en NaCAS augmente, plus l'imperméabilité à l'oxygène augmente.

PBAT/NaCAS/ Glycerol	Nom du mélange	OTR cc.mm.m ⁻² .24h ⁻¹
90/10/0	B	54960
80/20/0	C	47908
70/30/0	D	38400

20 Tableau 7 : Evolution de la perméabilité en fonction de la teneur en NaCAS des mélanges.

2.2) Matériaux obtenus à l'échelle industrielle

25 Des films ont été fabriqués à l'échelle industrielle selon le protocole décrit précédemment par extrusion, broyage puis extrusion gonflage. Les formulations correspondent à un mélange PBAT/NaCAS/Gly/Eau où la teneur en PBAT varie entre 50 et 100%, la teneur en NaCAS varie entre 50 et 100%, la teneur en glycérol varie entre 0 et 40 % et la teneur en eau varie entre 0 et 40 %.

Dans les conditions optimales de mélange et pour des compositions adaptées, il est possible d'atteindre une perméabilité à l'oxygène inférieure à $1000 \text{ cc.mm.m}^{-2} \cdot 24\text{h}^{-1}$ (figure 11). Les films obtenus, d'une épaisseur de 50 à 100 μm peuvent être utilisés dans des applications barrières compte tenus de leurs propriétés mécanique et barrière à l'oxygène.

2.3) Extension à d'autres mélanges à base de polyester biodégradables

L'imperméabilité des matériaux étudiés est exclusivement liée à la présence de la fraction protéique (ici sous forme de caséinate de sodium). Aussi, dans les formulations explorées où le PBAT a été remplacé par d'autres polyesters biodégradables (PBS, PHA) les propriétés barrières seront estimées similaires.

Le tableau 8 récapitule les brevets portant sur des matériaux qui pourraient être en rapport avec le présent brevet.

FR2766199 : Un film polyester est revêtu d'une couche d'alcool polyvinylique. Il s'agit d'une application multicouche nécessitant une mise en œuvre adaptée n'utilisant pas de matériaux biodégradables ni compostables.

US2007/0037912 : Du PLA est mélangé à du PBAT ou du PHB. Les propriétés barrières sont moins bonnes qu'avec notre matériau. Le PLA acide polylactique, n'est pas une protéine et diffère donc du caséinate de sodium.

CN101550275 : Le film à base d'isolât de protéine de soja et de xylan décrit est certes biosourcés et biodégradable mais il ne s'agit pas d'un mélange avec du PBAT et de plus aucune revendication n'est faite sur les propriétés barrières éventuelles de ce matériau.

EP1460109 : Le film décrit est composé de PA et de polyoléfine possède des propriétés barrières mais n'est pas constitué de matériaux biodégradable ou biosourcé. Il ne contient ni PBAT ni caséinate de sodium.

FR2766199	FILMS POLYESTER COMPOSITES A PROPRIETES BARRIERE
US2007/0037912	Biodegradable polymeric nanocomposite compositions particularly for packaging
CN101550275	Edible soy protein isolate/xylan composite film and method of producing the same
EP1460109	Mixtures of polyamide and polyolefine, the polyamide being the matrix, and comprising nanofillers

Tableau 8 : brevets relevant de thématiques et d'applications proches de la technologie décrite dans ce document.

REVENDICATIONS

- 5 1. Matériau biodégradable possédant des propriétés barrières aux gaz, caractérisé en ce qu'il est obtenu à partir d'un mélange d'au moins un polymère biodégradable, et de protéines, ledit polymère étant un polyester aliphatique et/ou aromatique.
- 10 2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce ledit au moins un polyester aliphatique et/ou aromatique biodégradable est choisi dans le groupe constitué par le poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), le poly(butylene-co-succinate) (PBSA), le polyhydroxyalkanoate (PHA), la polycaprolactone (PCL) et la polyester amide (PEA).
- 15 3. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que lesdites protéines sont du genre caséine.
4. Matériau selon la revendication 3, caractérisé en ce que lesdites caséines sont du genre caséinate de sodium, de potassium ou de calcium.
- 20 5. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il comprend en outre :
au moins un plastifiant tel que le glycérol
25 et/ou
de l'eau.
- 30 6. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que son ratio en masse polymère/protéines est compris entre 99/1 et 50/50.
- 35 7. Matériau selon l'une quelconque des revendications 5 ou 6 caractérisé en ce que sa teneur en plastifiant est comprise entre 0 et 40 % en poids cumulés de de polymère biodégradable et de protéines.
- 40 8. Matériau selon l'une quelconque des revendications 5 à 7 caractérisé en ce que sa teneur en eau est comprise entre 0 et 20 % en poids cumulés de polymère biodégradables et de protéines.
- 45 9. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisé en ce qu'il est obtenu par mélange de ses constituants dans un mélangeur puis par pressage à chaud dudit mélange.
10. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisé en ce qu'il est obtenu par extrusion-gonflage
11. Utilisation d'un matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 pour la réalisation de films d'emballages.

12. Utilisation d'un matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 pour la réalisation de films paillage agricole.

1/7

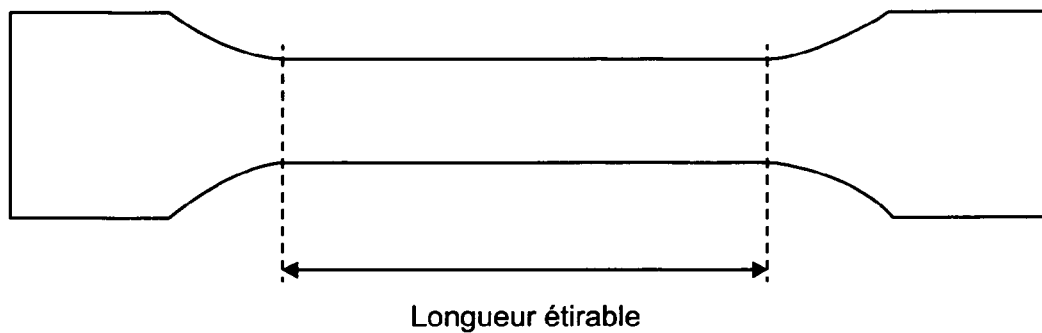


Figure 1 : éprouvette type 1BA

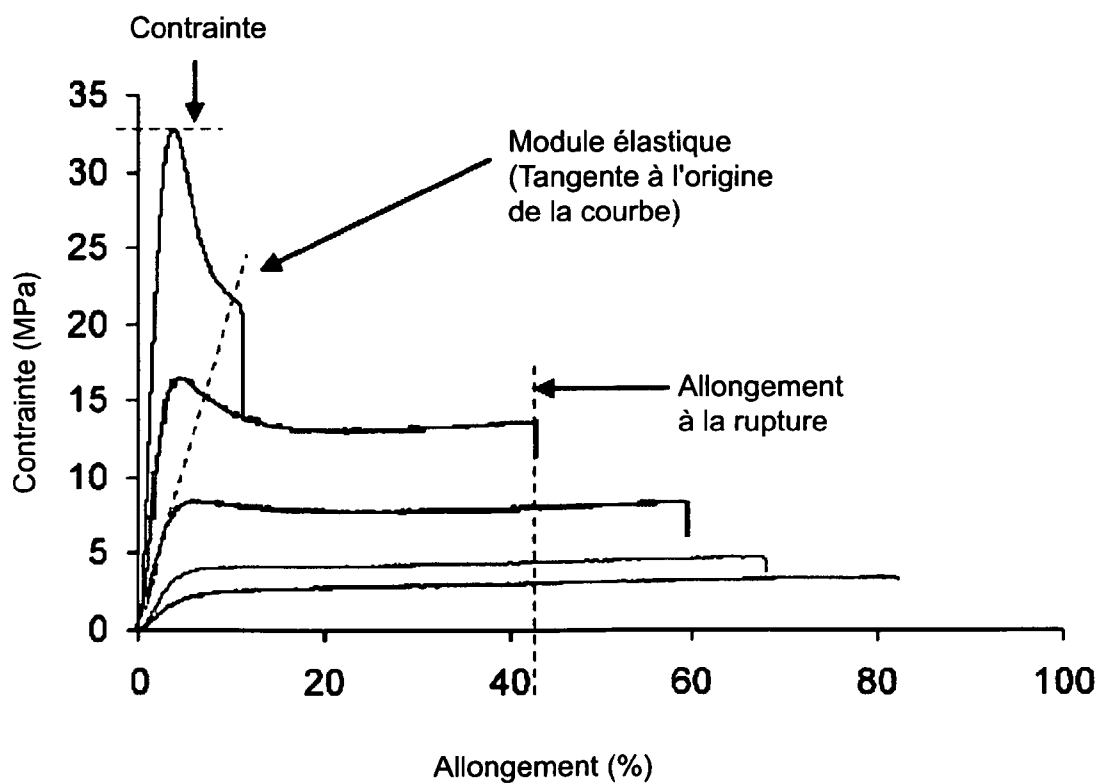


Figure 2 : Exemples de courbes de traction obtenues pour des films plastifiés

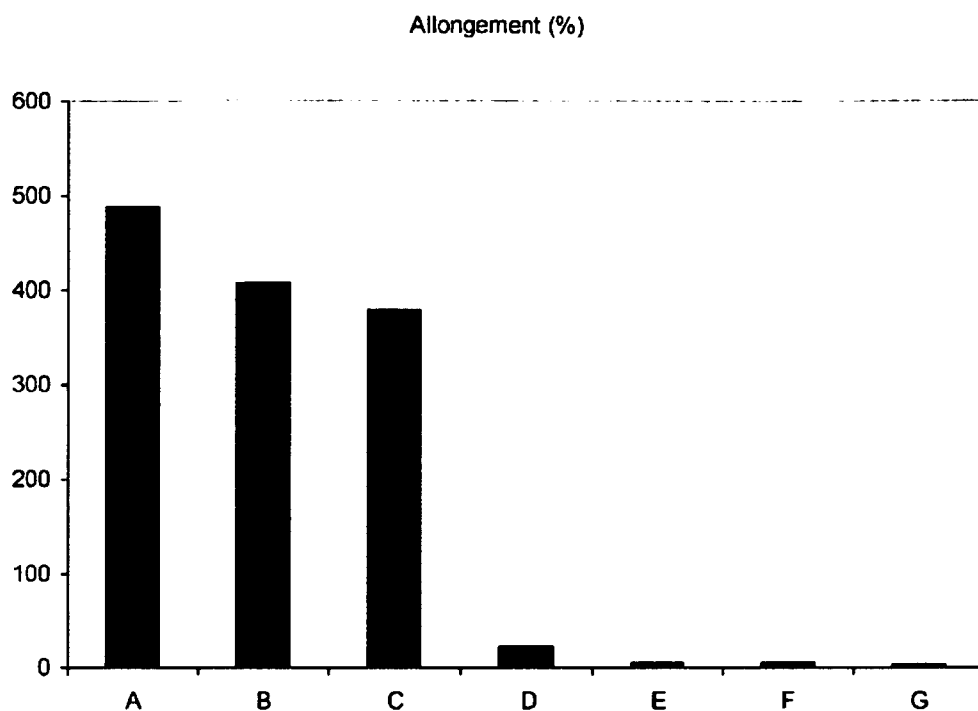
2/7

Figure 3 : Evolution de l'allongement à la rupture en fonction des mélanges PBAT/NaCAS

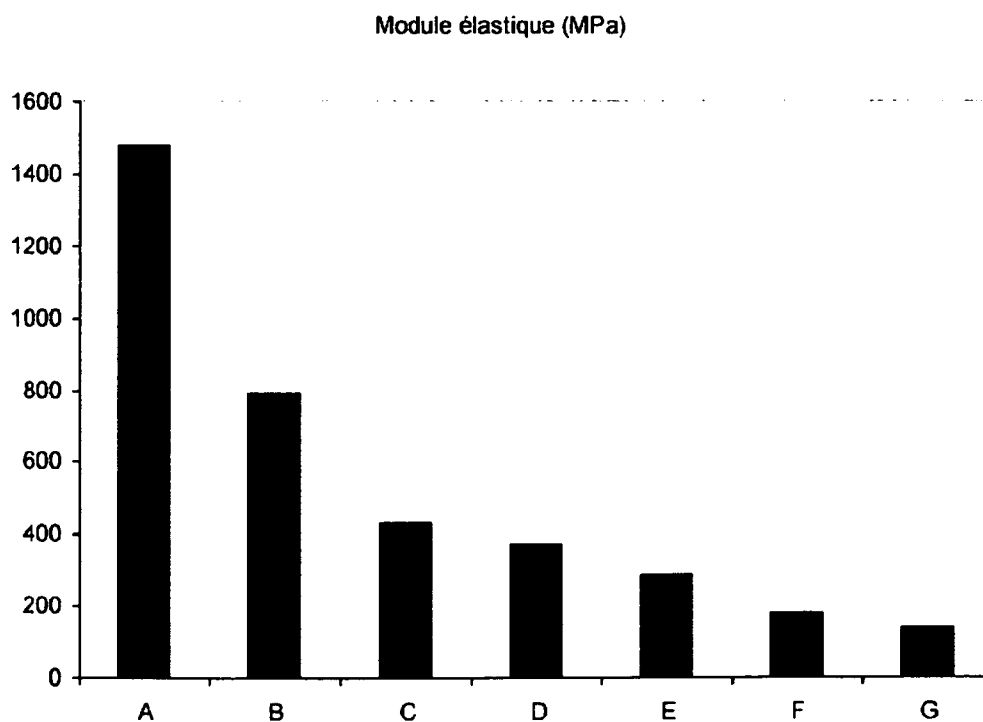


Figure 4 : Evolution du module élastique en fonction des mélanges PBAT/NaCAS

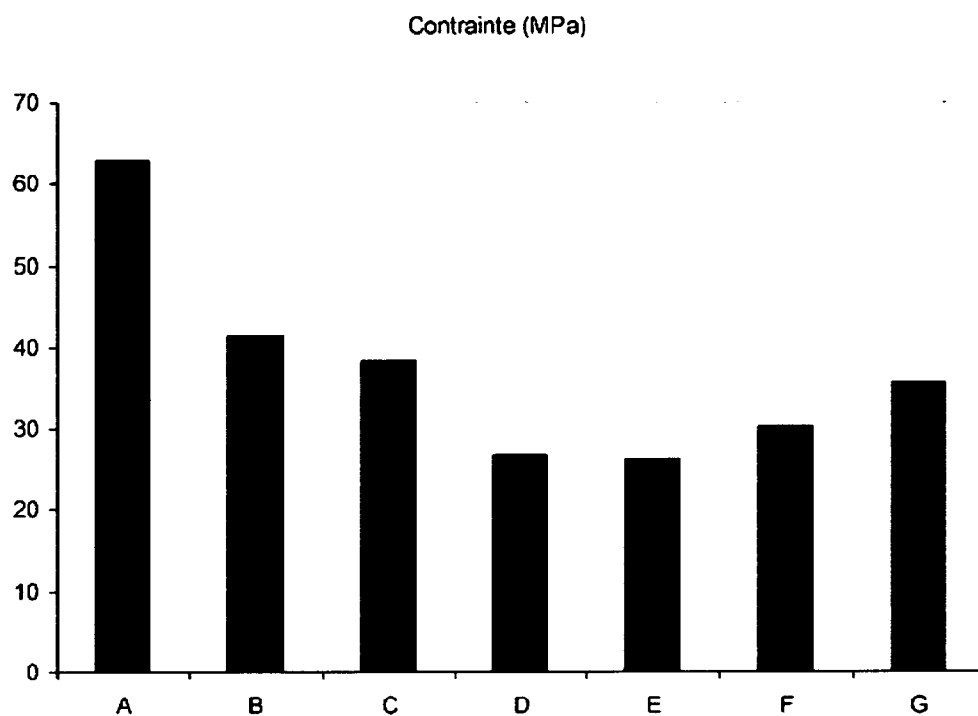
3/7

Figure 5 : Evolution de la contrainte à la rupture en fonction des mélanges PBAT/NaCAS

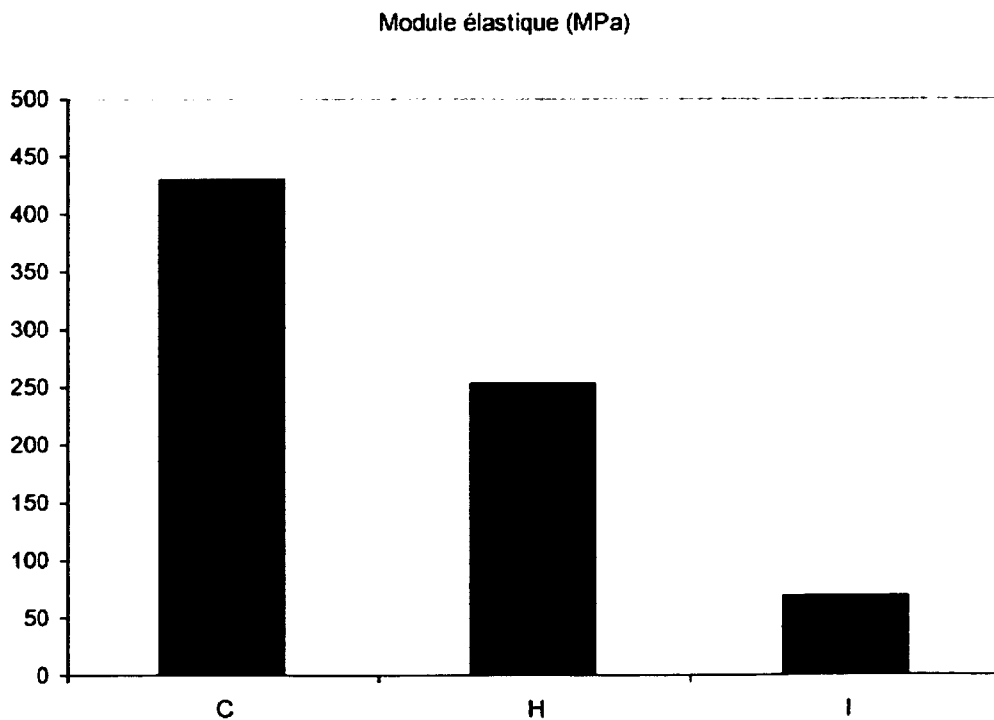


Figure 6 : Modules élastiques déterminés pour les mélanges C, H et I

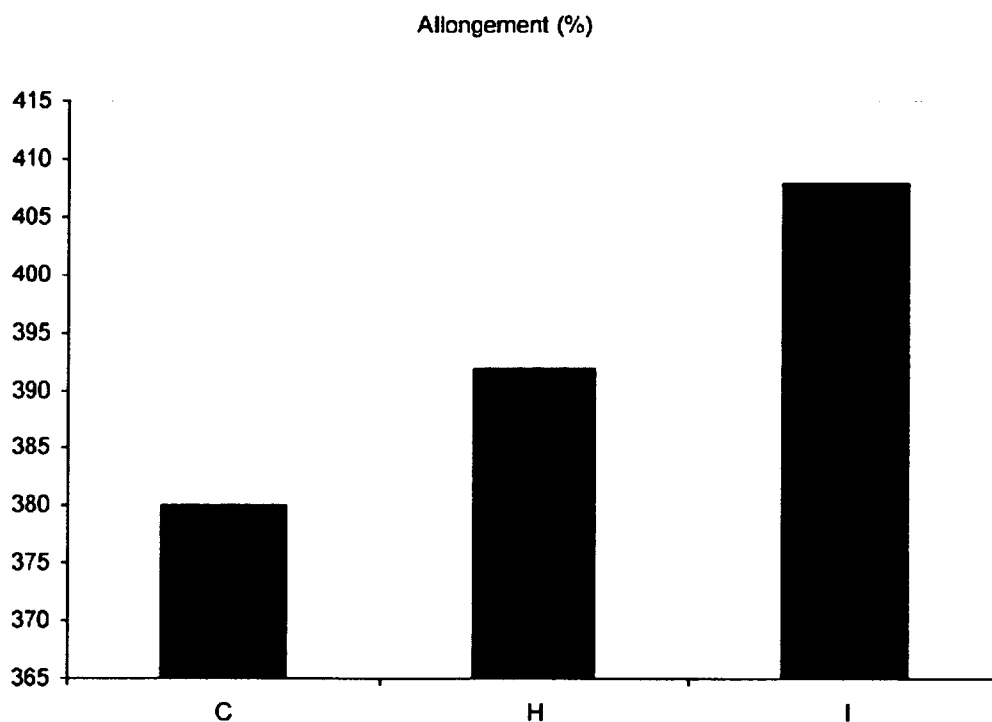
4/7

Figure 7 : Allongements à la rupture déterminés pour les mélanges C, H et I

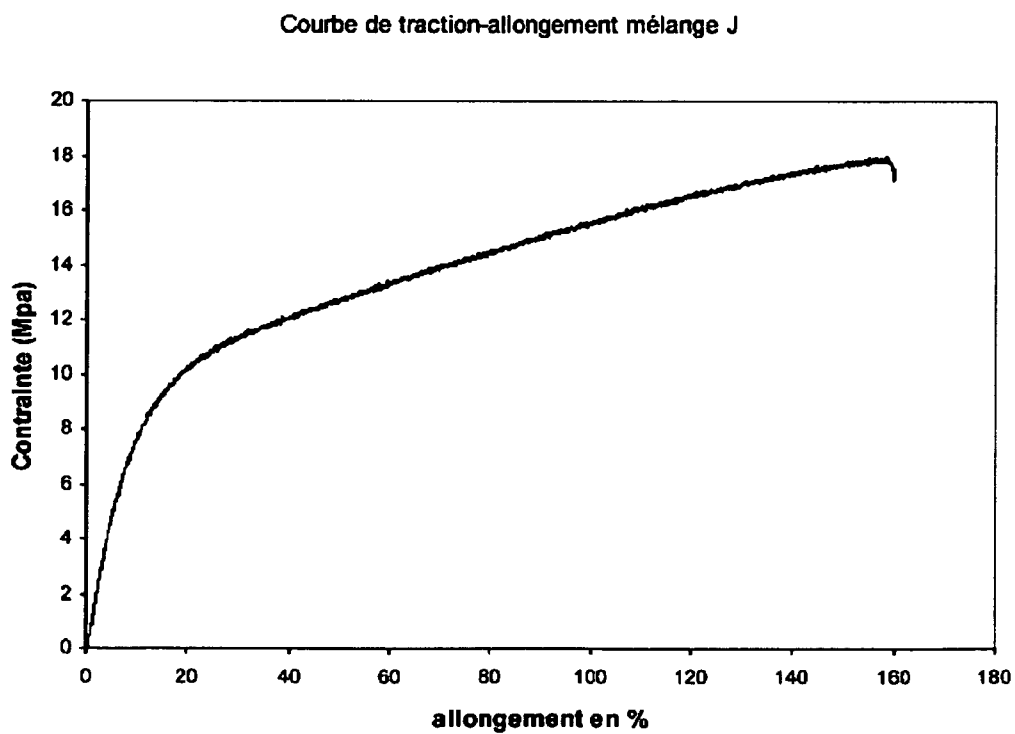


Figure 8 : Courbe de traction-allongement obtenue pour le mélange (J)

5/7

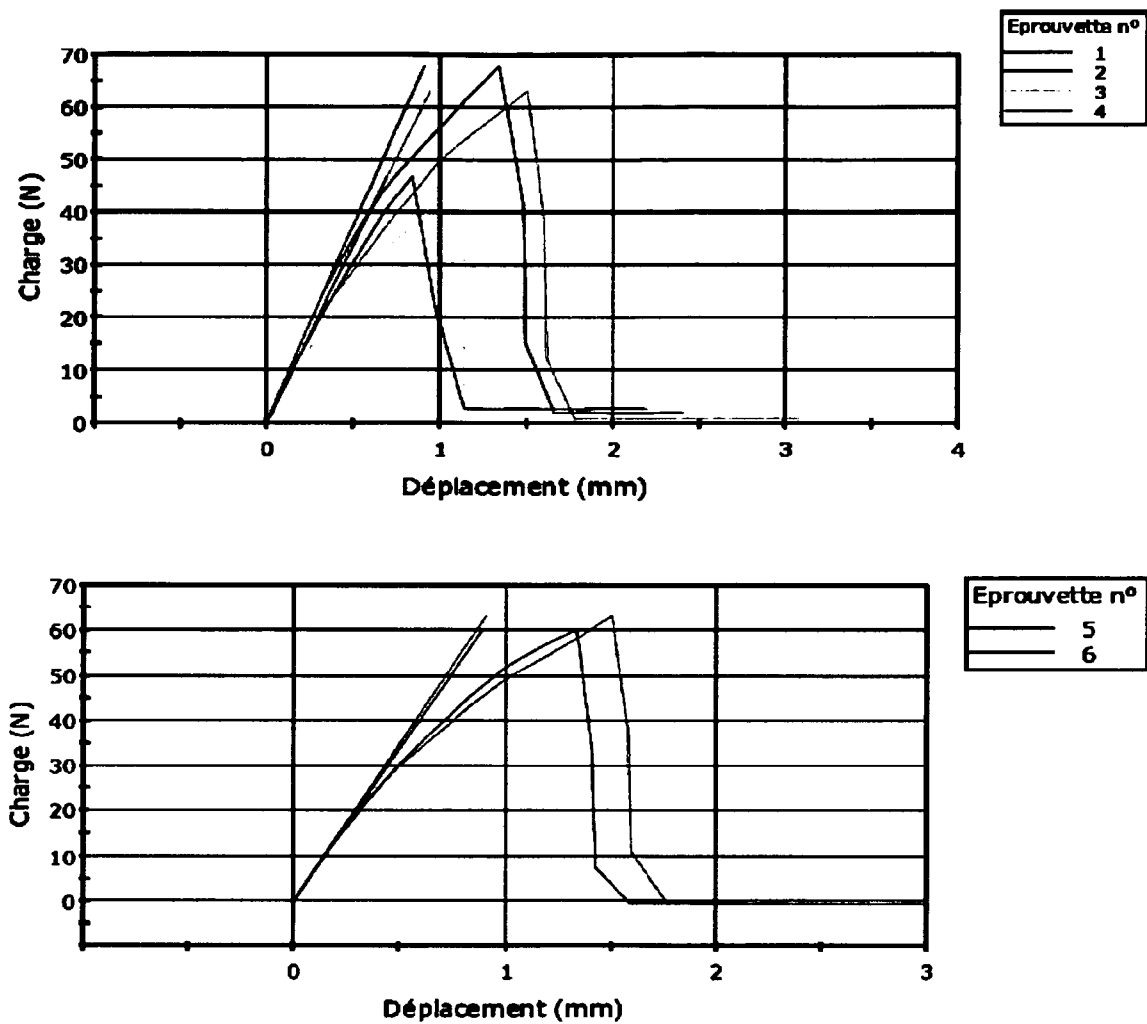


Figure 9 : Courbes de traction-allongement obtenues pour un PBS 70% NaCAS 30% Gly 10%

6/7

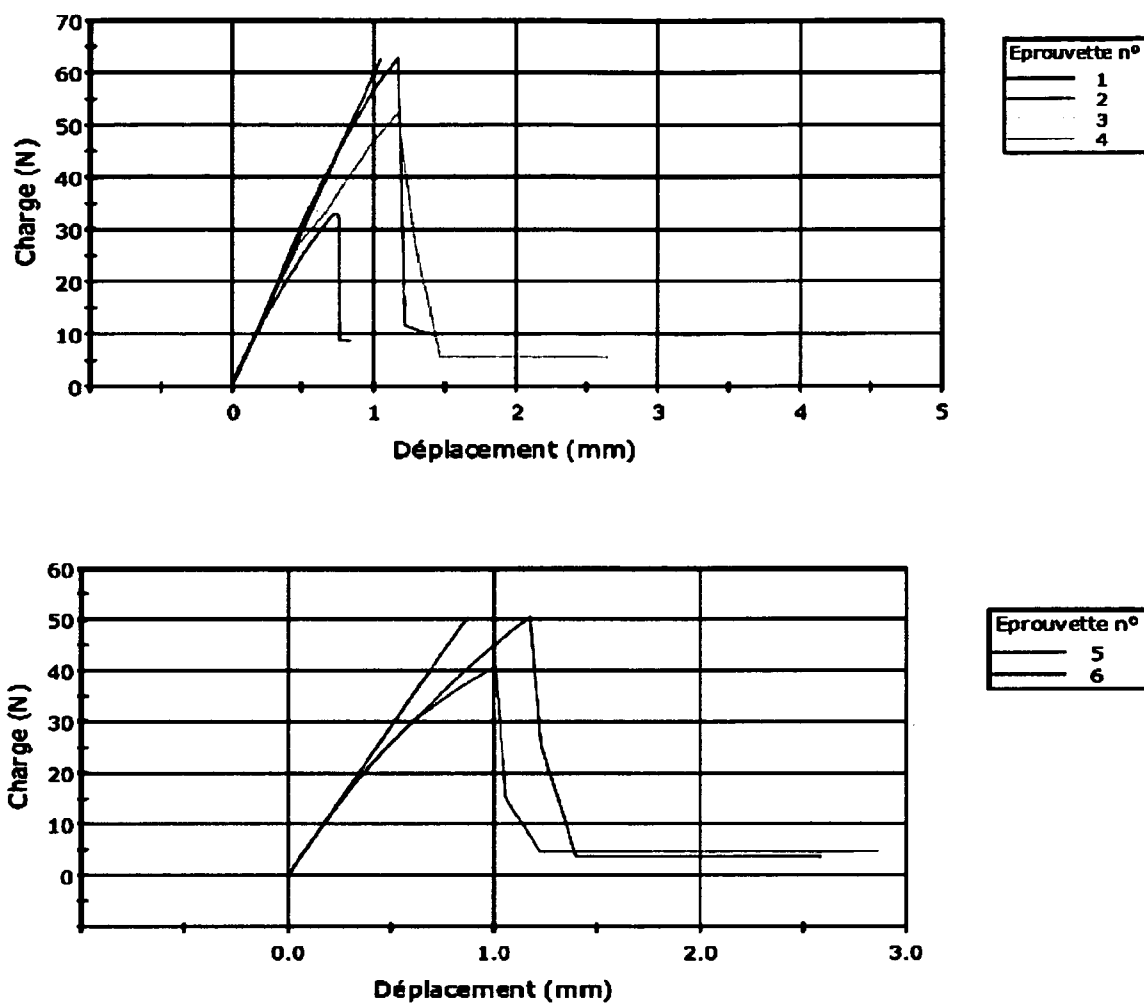


Figure 10 : Courbes de traction-allongement obtenues pour un PBS 70% NaCAS 30% Gly 20%

7/7

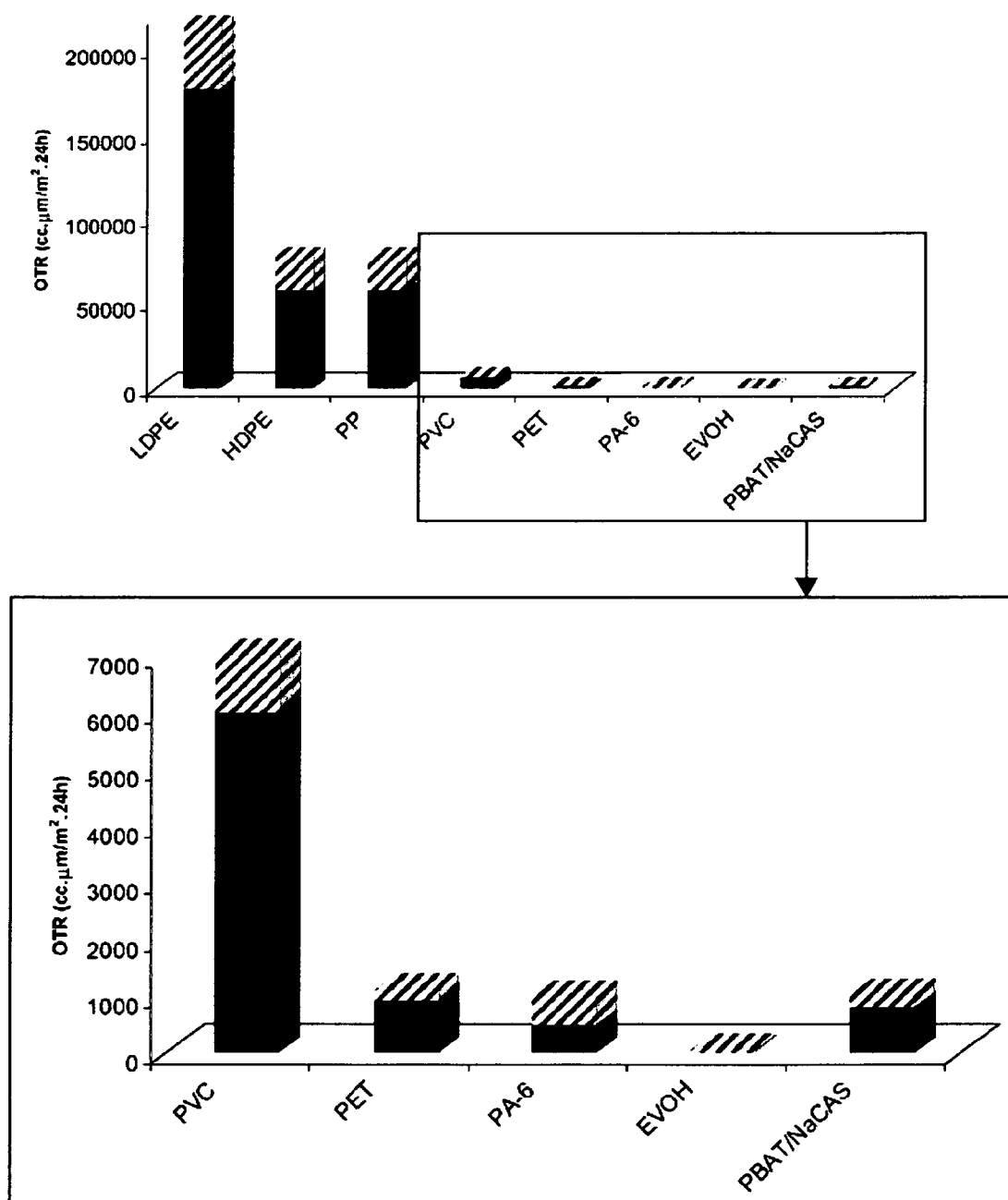


Figure 11 : perméabilité à l'oxygène de films PBAT/NaCAS en comparaison d'autres polymères commerciaux

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/060995

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08L67/02 C08L89/00 A01G13/02 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification System followed by classification symbols) C08L A01G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal , CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2008/274885 AI (MARTIN INGRID [DE] ET AL) 6 November 2008 (2008-11-06) exampl e 1 -----	1-6
X	US 2006/043629 AI (DRZAL LAWRENCE T [US] ET AL) 2 March 2006 (2006-03-02) cl aims 1,23 ,28; exampl es 1, 2, 4-6,8-11 , 16-18 -----	1, 2, 5-12
X,P	w0 2010/133560 AI (WACKER CHEMI E AG [DE] ; MENEBA B V [NL] ; TANGELDER ROBERT [NL] ; WEBER K) 25 November 2010 (2010-11-25) cl aims 2,4,8, 12; exampl es ----- -/- .	1, 2, 5-12
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Spécial catégories of cited documents :		
"A" document defining the général state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other spécial reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 23 September 2011		Date of mailing of the international search report 11/10/2011
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Lohner, Pi erre

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/060995

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	wo 2011/001128 AI (ULICE [FR] ; LIBE NADEGE [FR] ; RIGAL KAREINE [FR]) 6 January 2011 (2011-01-06) page 9; claims 1,7-12 ,14-17 page 10, line 21 - line 23 page 20, line 11 - page 21, line 3 -----	1, 2,5-12
A	wo 99/43497 AI (CAMPINA MELKUNI E B V KAASGROEP [NL] ; PUIJENBROEK ALEXANDER JOSEPHUS [N] 2 September 1999 (1999-09-02) -----	1-12
A	US 2007/037912 AI (MOHANTY AMAR K [US] ET AL) 15 February 2007 (2007-02-15) -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/060995

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date	
US 2008274885	A1	06-11-2008	AT	450146	T		15-12-2009
			CA	2631449	A1		05-07-2007
			EP	1965636	A2		10-09-2008
			WO	2007074042	A2		05-07-2007
			ES	2336491	T3		13-04-2010

US 2006043629	A1	02-03-2006	NONE				

WO 2010133560	A1	25-11-2010	NONE				

WO 2011001128	A1	06-01-2011	FR	2947557	A1		07-01-2011

WO 9943497	A1	02-09-1999	AU	2748699	A		15-09-1999
			NL	1008410	C2		26-08-1999

US 2007037912	A1	15-02-2007	US	2010076099	A1		25-03-2010

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2011/060995

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08L67/02 C08L89/00 A01G13/02 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08L A01G		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal , CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2008/274885 AI (MARTIN INGRID [DE] ET AL) 6 novembre 2008 (2008-11-06) exempl e 1	1-6
X	US 2006/043629 AI (DRZAL LAWRENCE T [US] ET AL) 2 mars 2006 (2006-03-02) revendi cati ons 1,23 ,28; exempl es 1,2 , 4-6,8-11 , 16-18	1,2,5-12
X,P	wo 2010/133560 AI (WACKER CHEMI E AG [DE] ; MENEBA B V [NL] ; TANGELDER ROBERT [NL] ; WEBER K) 25 novembre 2010 (2010-11-25) revendi cati ons 2,4,8, 12; exempl es	1,2,5-12
	-/-	
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 23 septembre 2011		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 11/10/2011
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Lohner, Pi erre

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X,P	wo 2011/001128 AI (ULICE [FR] ; LIBE NADEGE [FR] ; RIGAL KAREINE [FR]) 6 janvi er 2011 (2011-01-06) page 9; revendi cati ons 1,7-12 ,14-17 page 10, ligne 21 - ligne 23 page 20, ligne 11 - page 21, ligne 3 -----	1, 2 ,5-12
A	wo 99/43497 AI (CAMPINA MELKUNIE B V KAASGROEP [NL] ; PULJENBROEK ALEXANDER JOSEPHUS [N] 2 septembre 1999 (1999-09-02) -----	1-12
A	us 2007/037912 AI (MOHANTY AMAR K [US] ET AL) 15 févri er 2007 (2007-02-15) -----	1-12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2011/060995

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2008274885 A1	06-11-2008	AT 450146 T	15-12-2009
		CA 2631449 A1	05-07-2007
		EP 1965636 A2	10-09-2008
		WO 2007074042 A2	05-07-2007
		ES 2336491 T3	13-04-2010

US 2006043629 A1	02-03-2006	AUCUN	

WO 2010133560 A1	25-11-2010	AUCUN	

WO 2011001128 A1	06-01-2011	FR 2947557 A1	07-01-2011

WO 9943497 A1	02-09-1999	AU 2748699 A	15-09-1999
		NL 1008410 C2	26-08-1999

US 2007037912 A1	15-02-2007	US 2010076099 A1	25-03-2010
