

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

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2021/005205 A1**

(43) Date de la publication internationale  
14 janvier 2021 (14.01.2021)

(51) Classification internationale des brevets :  
C08L 67/02 (2006.01) C08L 67/04 (2006.01)

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

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2020/069540

(22) Date de dépôt international :  
10 juillet 2020 (10.07.2020)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
FR1907729 10 juillet 2019 (10.07.2019) FR

(71) Déposant : CARBIOLICE [FR/FR] ; rue André Messager  
ZAC de la Gravière, 63200 RIOM (FR).

(72) Inventeurs : ARNAULT, Clémentine ; 9T rue Lecuelle,  
63100 CLERMONT FERRAND (FR). DE BACKER, Ber-  
trand ; 125 Boulevard Saintelette, 7000 MONS (BE).  
CAYUELA, Julien ; 4 square Lamartine, 59880 SAINT-  
SAULVE (FR). DUBOIS, Philippe ; 1 Rue Grande, 4260  
CIPLET (BE).

(74) Mandataire : BE IP ; CABINET LTL SAS CS 52132,  
56 boulevard Niels Bohr, 69603 VILLEURBANNE Cedex  
(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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,  
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,  
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,  
HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP,  
KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,  
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,  
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :  
— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17(iv))

(54) Title: HIGH PLA CONTENT PLASTIC MATERIAL COMPRISING PPGDGE

(54) Titre : MATIERE PLASTIQUE À HAUTE TENEUR EN PLA COMPRENANT DU PPGDGE

(57) Abstract: The present invention relates to a plastic composition based on biodegradable and biosourced polyesters, in particular for preparing plastic films.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition de matière plastique à base de polyesters biodégradables et biosourcés, en particulier pour la préparation de films de matière plastique.



WO 2021/005205 A1

## MATIERE PLASTIQUE À HAUTE TENEUR EN PLA COMPRENANT DU PPGDGE

### DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne une composition de matière plastique à base de polyesters biodégradables et biosourcés, en particulier pour la préparation de films de matière plastique.

### ETAT DE LA TECHNIQUE

On connaît des films biosourcés et biodégradables, à base d'amidons ou de dérivés d'amidons et de polyesters, notamment des films monocouches ou multicouches, employés en particulier pour la fabrication de sacs de matière plastique. Ces sacs sont notamment employés pour l'emballage de produits alimentaires, en particulier les fruits et légumes.

On citera notamment les films décrits dans les brevets et demandes de brevets US 6,841,597, US 5,436,078, WO 2007/118828, WO 2002/059202, WO 2002/059199, WO 2002/059198, US 9,096,758, WO 2004/052646 et CN 106881929. Les matériaux biosourcés et/ou biodégradables employés pour conserver les propriétés mécaniques adaptées à leur utilisation restent onéreux.

L'augmentation de la teneur en PLA (acide polylactique) permet d'augmenter la teneur en matériaux biosourcés moins onéreux, comme par exemple dans des compositions de résines biodégradables (WO 2018/056539, US 7 807 773) ou de copolymères blocs (EP 2 844 685). Cette augmentation de la teneur en PLA nécessite généralement d'employer un agent compatibilisant pour permettre le mélange du PLA avec un autre polyester, comme le PBAT (polybutylène adipate téréphthalate). De tels compatibilisants sont connus pour cet usage, notamment les polyacrylates, comme les produits commercialisés sous les dénominations Joncryl® ADR (Dong & al., International Journal of Molecular Sciences, 2013, 14, 20189-20203 ; Ojijo & al., Polymer 2015, 80, 1-17; EP 1 699 872; EP 2 258 775; EP 2 679 633; WO 2013/164743; WO 2015/057694).

Toutefois, l'augmentation de la teneur en PLA se fait au détriment des propriétés mécaniques des produits préparés avec ces compositions polymères. Ainsi, les films obtenus avec de telles compositions à forte teneur en PLA et malgré l'ajout d'agent compatibilisant ont des propriétés mécaniques diminuées par rapport à des films avec moins de PLA, notamment en termes d'allongement à la rupture et de résistance au déchirement. De fait, augmenter la teneur en PLA dans les compositions de l'état de la technique ne permet pas de répondre au cahier des charges de la sacherie.

L'invention vient résoudre ce problème technique en choisissant un compatibilisant particulier à ajouter au mélange de polyesters.

### EXPOSE DE L'INVENTION

L'invention concerne une composition de matière plastique qui comprend

a. au moins 20% en poids de PLA (acide polylactique),

b. au moins 45 % en poids d'un polyester choisi parmi le PBAT (polybutylène adipate téréphthalate), les PHAs (polyhydroxyalkanoates), le PBS (polybutylène succinate), le PBSA (polybutylène succinate adipate) et leurs mélanges, et

5 c. du Poly (Propylene Glycol) DiGlycidyl Éther (PPGDGE) comme compatibilisant PLA/Polyester.

L'invention concerne aussi un film de matière plastique souple dont la composition comprend une composition selon l'invention, notamment obtenu par extrusion d'une composition selon l'invention.

10 L'invention concerne enfin un procédé de préparation d'une composition selon l'invention qui comprend au moins les étapes successives de mélange et de fusion avec

1. Le PLA et le compatibilisant, puis

2. Le polyester choisi parmi le PBAT (polybutylène adipate téréphthalate), les PHAs (polyhydroxyalkanoates), le PBS (polybutylène succinate), le PBSA (polybutylène succinate adipate) et leurs mélanges.

## 15 DESCRIPTION DETAILLÉE DE L'INVENTION

L'invention concerne une composition de matière plastique qui comprend

a. au moins 20% en poids de PLA (acide polylactique),

20 b. au moins 45 % en poids d'un polyester choisi parmi le PBAT (polybutylène adipate téréphthalate), les PHAs (polyhydroxyalkanoates), le PBS (polybutylène succinate), le PBSA (polybutylène succinate adipate) et leurs mélanges

c. du Poly (Propylene Glycol) DiGlycidyl Éther (PPGDGE) compatibilisant PLA/Polyester, et le cas échéant

d. un plastifiant en particulier choisi parmi les oligomères d'acide lactique (OLAs) et les esters de citrate.

25 Sauf indication contraire, les pourcentages sont donnés en poids par rapport au poids total de la composition à laquelle ils se réfèrent.

30 Les constituants de la composition selon l'invention sont bien connus de l'homme du métier, notamment décrits dans les publications, brevets et demandes de brevets cités plus haut, en particulier les polyesters et le PLA couramment employés dans l'industrie des matières plastiques biodégradables et/ou biosourcées, notamment pour la préparation de films biosourcés et biodégradables.

35 Le PLA est formé à partir de monomères d'acide lactique lévogyres (L) et/ou de monomères dextrogyres (D), le taux de monomères (L) et (D) pouvant être variable. Le PLA peut être un mélange de PLA lévogyre (PLLA), qui est formé à partir de monomères majoritairement (L), et de PLA dextrogyre (PDLA), qui est formé à partir de monomères majoritairement (D).

De manière avantageuse, le polyester b) est du PBAT. Lorsqu'il est employé en mélange avec d'autres polyesters comme les PHAs, le PBS ou le PBSA, le PBAT est en

proportion majoritaire dans le mélange de polyesters autres que le PLA, de préférence plus de 60% du mélange, plus préférentiellement plus de 70 % encore plus préférentiellement plus de 80% en poids. Selon un mode particulier et préféré de réalisation de l'invention, le polyester b) autre que le PLA est essentiellement du PBAT, plus préférentiellement est  
5 constitué du seul PBAT.

Les Poly (Propylene Glycol) DiGlycidyl Éther (PPGDGE) 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,  
10 commercialisée sous la référence « D.E.R.<sup>TM</sup> 732P », ou encore comme résine époxy aliphatique, de la société HEXION, commercialisée sous la référence « Epikote<sup>TM</sup> Resin 877 ».

La composition selon l'invention peut comprendre de manière optionnelle d'autres compatibilisants PLA/Polyesters associés au PPGDGE. De tels compatibilisants  
15 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-  
20 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.

De préférence, la composition selon l'invention comprend au moins 25 % de PLA,  
25 plus préférentiellement au moins 28% de PLA, encore plus préférentiellement au moins 30 % de PLA. Le compatibilisant PPGDGE permet d'obtenir des teneurs en PLA jusqu'à au moins 35%, voire au moins 40%, jusqu'à environ 50% de PLA.

La teneur en polyester b) est avantageusement d'au moins 50% du poids total de la composition. Selon un mode avantageux de réalisation de l'invention, la teneur en polyester  
30 b) est comprise entre 60 et 70%.

La teneur en PPGDGE comme compatibilisant c) dans la composition selon l'invention est avantageusement d'au moins 0,1%, de préférence de 0,5 à 2%, plus préférentiellement de 0,5 à 1,5%, avantageusement d'environ 1% en poids par rapport au poids total de la composition.

35 Si d'autres compatibilisants sont associés au PPGDGE, la teneur en compatibilisants autres que le PPGDGE sera comprise entre 0,2 et 2%.

La composition selon l'invention peut comprendre également des plastifiants. Ces plastifiants sont bien connus de l'homme du métier, comme par exemple les oligomères

d'acide lactique (OLAs) ou les esters de citrate.

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, 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. Le poids moléculaire des OLAs peut être mesuré par chromatographie d'exclusion stérique (CES) ou spectrométrie de masse couplant une source d'ionisation de désorption-ionisation laser assistée par matrice et un analyseur à temps de vol (MALDI-TOF) selon les méthodes usuelles de mesure de poids moléculaire de ces oligomères.

Les esters de citrate sont également 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 préférence le TBAC.

La teneur en plastifiant, en particulier OLAs ou esters de citrate dans la composition selon l'invention est avantageusement d'au moins 0,5 %, de préférence de 1 à 5%, plus préférentiellement de 2 à 4%, avantageusement d'environ 2,5%.

La composition selon l'invention peut comprendre d'autres additifs usuels entrant dans la composition de matières plastiques, en particulier pour la préparation de films, comme des charges minérales ou organiques, des fibres naturelles, des pigments ou des colorants, etc. Dans un exemple particulier, la composition selon l'invention peut comprendre du carbonate de calcium, en particulier jusqu'à 5% de carbonate de calcium.

Dans un cas particulier, la composition selon l'invention comprend par rapport au poids total de la composition

- a. au moins 25% en poids de PLA (acide polylactique), préférentiellement au moins 28%, plus préférentiellement au moins 30 % de PLA,
- b. au moins 60 % en poids d'un polyester choisi parmi le PBAT (polybutylène adipate téréphthalate), les PHAs (polyhydroxyalkanoates), le PBS (polybutylène succinate), le PBSA (polybutylène succinate adipate) et leurs mélanges, en particulier le PBAT,
- c. de 0,5 à 1,5% en poids de PPGDGE, et
- d. de 0 à 2% en poids d'un autre compatibilisant, plus préférentiellement de la famille

des polyacrylates

d. de 0 à 4% en poids d'un plastifiant.

En particulier la composition selon l'invention comprend

a. de 30 à 40% en poids de PLA (acide polylactique),

5 b. de 60 à 67% en poids d'un polyester choisi parmi le PBAT (polybutylène adipate téréphthalate), les PHAs (polyhydroxyalkanoates), le PBS (polybutylène succinate), le PBSA (polybutylène succinate adipate) et leurs mélanges, en particulier le PBAT,

c. de 0,5 à 1,5% en poids de PPGDGE,

d. de 0 à 4% en poids d'un plastifiant, en particulier de 2 à 4%, et

10 e. de 0 à 2% en poids d'un autre compatibilisant, plus préférentiellement de la famille des polyacrylates

f. de 0 à 5% en poids de carbonate de calcium.

Une composition particulière selon l'invention comprend

a. 25 à 35 % en poids de PLA (acide polylactique),

15 b. 69% en poids d'un polyester choisi parmi le PBAT (polybutylène adipate téréphthalate), les PHAs (polyhydroxyalkanoates), le PBS (polybutylène succinate), le PBSA (polybutylène succinate adipate) et leurs mélanges, en particulier le PBAT,

c. 1% en poids de PPGDGE.

La composition selon l'invention peut également comprendre des enzymes capables  
20 de dégrader les polyesters de manière à améliorer la biodégradabilité du film selon l'invention. Dans un mode particulier, la composition selon l'invention peut comprendre des enzymes capables de dégrader le PLA. De telles enzymes et leur mode d'incorporation dans les films 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  
25 2016/146540 et WO 2016/062695. Préférentiellement ces enzymes sont choisies parmi des protéases et sérines protéases. Dans un mode particulier, les sérines protéases sont choisies parmi la Proteinase K de *Tritirachium album*, ou les 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  
30 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.

Lorsque la composition selon l'invention comprend également des enzymes dégradant les polyesters, en particulier dégradant le PLA, la composition complétée d'enzymes est avantageusement la suivante :

35 De 80% à 98% en poids, préférentiellement de 90% à 98% en poids, de la composition riche en PLA précédemment définie et

De 2 à 20%, préférentiellement de 2% à 10%, d'une composition enzymatique comprenant de 0,0005 à 10% d'enzyme associée à 50 à 95% d'un polymère de bas point

de fusion et éventuellement associée à un stabilisant. Ce stabilisant peut être choisi parmi les polysaccharides, préférentiellement parmi les gommés naturelles comme la gomme arabique.

5 Ladite composition enzymatique peut être préparée via l'extrusion de 50 à 95%, préférentiellement de 70 à 90%, d'un polymère à bas point de fusion et de 5 à 50%, préférentiellement de 10 à 30%, d'une formulation enzymatique liquide comprenant de 0,01 à 35% d'enzymes, de 19 à 60% d'eau et de 15 à 70% de stabilisant.

10 De telles compositions enzymatiques et/ou formulations enzymatiques liquides appropriées pour la préparation de mélanges polymères riches en PLA sont notamment décrites dans la demande WO 2019/043134.

Une composition enzymatique préférée comprend en particulier, de 50 à 95 % d'un polymère de bas point de fusion, en particulier du polycaprolactone (PCL), préférentiellement de 70 à 90 %, de 0,001 à 10% d'enzymes, préférentiellement de 1 à 6%, et de 1,5 à 21% de gomme arabique, préférentiellement de 3 à 7%.

15 La composition complétée d'enzymes selon l'invention comprendra avantageusement

au moins 20% de PLA, avantageusement au moins 25% de PLA,

au moins 40% de PBAT,

20 au moins 0,08% de compatibilisant PLA/PBAT, avantageusement au moins 0,5 %, au moins 0,4 % de plastifiant,

au moins 0,002 % d'enzyme, avantageusement au moins 0,05% et

au moins 1,4% d'un polymère à bas point de fusion, avantageusement au moins 1,5%.

25 L'homme du métier saura adapter la teneur en enzymes, et par conséquent la teneur en polymère à bas point de fusion et autres additifs apportés par la composition enzymatique en fonction de ses objectifs de vitesse de dégradation des PLA par les enzymes.

L'invention concerne également un procédé de préparation de compositions selon l'invention, avec les composés décrits précédemment, avec leurs proportions, comprenant les étapes de

30 1. mélanger le PLA et le compatibilisant à une température où le PLA est partiellement ou totalement fondu, puis

35 2. ajouter du polyester choisi parmi le PBAT (polybutylène adipate téréphthalate), les PHAs (polyhydroxyalkanoates), le PBS (polybutylène succinate), le PBSA (polybutylène succinate adipate) et leurs mélanges à une température où le mélange préalablement obtenu est fondu.

Le plastifiant peut être ajouté à tout moment du procédé : au moment de l'étape 1 en même temps que le PLA et le comptabilisant, entre l'étape 1 et l'étape 2, au moment de l'étape 2 ou après l'étape 2.

Dans un cas particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'une composition selon l'invention comprenant les étapes de

1. mélanger au moins 25% en poids (par rapport au poids total de la composition de l'invention) de PLA et entre 0,5% et 1,5% en poids de compatibilisant à une température supérieure ou égale à 120°C, puis

2. ajouter au moins 60% du polyester choisi parmi le PBAT (polybutylène adipate téréphthalate), les PHAs (polyhydroxyalkanoates), le PBS (polybutylène succinate), le PBSA (polybutylène succinate adipate) et leurs mélanges à une température où le mélange préalablement obtenu est fondu,

l'ajout du plastifiant choisi parmi les OLAs ou les esters de citrate pouvant être réalisé à tout moment du procédé

La préparation de la composition se fait selon les méthodes usuelles de la technique, en particulier par extrusion. Le mélange fondu extrudé est ensuite refroidi pour former des granules puis est généralement transformé en un article final de forme particulière (films, pièces souples ou solides).

Lorsque les articles préparés avec la composition selon l'invention comprennent également des enzymes dégradant les polyesters telles que définis ci-dessus, ces dernières sont ajoutées soit au moment de la préparation de la composition, soit au moment de la préparation des articles finaux en mélangeant des granules de composition selon l'invention, et les enzymes sous une forme appropriée à leur incorporation et selon les méthodes usuelles connues de l'homme du métier.

Pour faciliter l'incorporation des enzymes à la composition selon l'invention, on emploiera avantageusement ces dernières sous forme d'une composition adaptée, qui permet à la fois la conservation et le transport des enzymes, mais également favorise leur incorporation en prévenant leur dégradation au cours de cette étape d'incorporation. De telles compositions sont connues de l'homme du métier, et notamment décrites dans la demande WO 2019/043134.

En particulier, l'ajout d'enzymes à la composition selon l'invention peut se faire avantageusement comme suit : mélange entre 80% et 98% d'une composition selon l'invention, avec entre 2% et 20% d'une composition comprenant une enzyme dégradant le polyester et en particulier le PLA, les pourcentages étant donnés en poids par rapport au poids de la composition finale.

L'invention concerne aussi tout article de matière plastique constitué ou comprenant des éléments constitués de la composition selon l'invention.

Selon un premier mode de réalisation, la composition est sous forme de granules préparés selon les techniques usuelles. Ces granules pourront être stockés, transportés, comme granules entrant dans la fabrication de produits en matière plastique, quelque soit leur forme et leur utilisation, que l'on peut appeler « articles finaux ». Il peut s'agir de films,

ou de pièces souples ou solides de formes et volumes adaptés à leurs usages.

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  
5 thermoformage, le moulage par injection, le moulage par compression, le rotomoulage, le revêtement, la stratification, l'expansion, la pultrusion, 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.).

10 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 directement en sortie de filière d'extrusion employée pour la préparation de la composition selon l'invention, ou encore à partir de granulés de composition selon  
15 l'invention qui sont fondus selon les techniques usuelles, en particulier par extrusion.

L'invention concerne donc également un film de composition telle que définie précédemment, avec ou sans enzymes. Les films selon l'invention 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.

20 En particulier 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. 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  
25 articles selon l'invention, plus particulièrement pour apporter des propriétés barrière 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.

30 La composition selon l'invention est particulièrement adaptée pour être associée avec des enzymes dégradant les polyesters pour la fabrication de films plastiques biodégradables.

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  
35 couches ou bien dans une seule des couches, par exemple dans les couches A et B ou seulement dans les couches 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 le

PPGDGE telle que définie plus haut, 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.

5 Les films plastiques, en particulier les films monocouches et les films multicouches, de compositions telles que définie précédemment, ont à la fois une forte teneur en PLA et conservent des propriétés mécaniques telles que recherchées pour la préparation de sacs biodégradables et biosourcés, notamment pour les films de paillage, le conditionnement, l'emballage de produits non alimentaires et de produits alimentaires, notamment pour  
10 l'emballage de produits alimentaires.

A cet effet, les constituants de la composition selon l'invention seront préférentiellement choisis parmi les produits compatibles avec un usage alimentaire.

Les films selon l'invention ont avantageusement une épaisseur inférieure à 100  $\mu\text{m}$ , plus avantageusement inférieure à 50  $\mu\text{m}$ , 40  $\mu\text{m}$  ou 30  $\mu\text{m}$ , préférentiellement inférieure à  
15 20  $\mu\text{m}$ , plus préférentiellement de 6 à 20  $\mu\text{m}$ , notamment 10  $\mu\text{m}$ .

Les films plastiques obtenus avec la composition selon l'invention ont avantageusement des propriétés suivantes,

- un allongement à la rupture supérieur à 120%, en sens longitudinal et supérieur à 180 en sens transversal, mesuré selon la norme EN ISO 527-3, et/ou
- 20 – une résistance à la déchirure supérieure à 20 N/mm dans le sens transversal du film, mesurée selon la norme EN ISO 6383-1, notamment supérieure à 30 N/mm et ce tout en ayant une forte teneur en PLA.

L'allongement à la rupture du film plastique obtenu avec la composition selon l'invention est avantageusement d'au moins 120% en sens longitudinal, de préférence d'au  
25 moins 180%.

La résistance à la déchirure du film plastique obtenu avec la composition selon l'invention est avantageusement d'au moins 18 N/mm dans le sens transversal du film, de préférence d'au moins 20 N/mm, notamment d'au moins 35 N/mm

Dans un mode particulier, les films plastiques obtenus avec la composition selon  
30 l'invention ont également les propriétés suivantes,

1. un module élastique supérieur à 700 MPa en sens longitudinal et supérieur à 210 MPa en sens transversal, mesuré selon la norme EN ISO 527-3 et/ou
2. une contrainte maximum supérieure à 20 MPa en sens longitudinal et supérieur à 13 MPa en sens transversal, mesurée selon la norme EN ISO 527-3

35 La composition selon l'invention peut également être utilisée pour la réalisation de produits plastiques rigides tels que des emballages alimentaires.

## EXEMPLES

### Exemple 1

**Matières utilisées :**

Le Poly-L-lactide (PLA) utilisé est le grade PLA 4032D vendu par NatureWorks. Sa masse molaire moyenne en nombre est d'environ 111 000 g/mol (équivalent PS) et sa dispersité est de 2,06.

5 Le poly (butylène adipate-co-téréphtalate) (PBAT) utilisé est le grade Solpol 1000N vendu par GioSoltech, de masse molaire moyenne en nombre environ de 46 000 g/mol (équivalent PS) et de dispersité de 3,17. Sa microstructure chimique déterminée par analyse RMN <sup>1</sup>H fait apparaître des pourcentages molaires de séquences butylène adipate et de séquences butylène téréphtalate respectivement de 51,2% et 48,8%.

10 Le poly(propylène glycol)diglycidyl éther utilisé est vendu par Sigma Aldrich. Il a une masse molaire moyenne en nombre de 640 g/mol (donnée du fournisseur).

Préparation des compounds :

Les essais ont été conduits dans une extrudeuse bi-vis corotative de marque Leistritz, avec un diamètre du fourreau D de 18 mm et un rapport L/D de 50. L'extrudeuse comprend  
15 10 zones de chauffage indépendantes. La vitesse de rotation des vis est de 120 tours/min. Les températures de consigne des fourreaux (de 1 à 10) sont reportées dans le tableau 1. La température de la filière est de 190 °C.

[Tableaux 1]

Zone	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Température	3	195	195	195	195	195	90	90	90	90

20 Le PLA et le PBAT ont été séchés dans une étuve ventilée à 60 °C avant d'être extrudés.

Le PLA et le PBAT sont introduits dans le fourreau 1 selon des débits respectifs de 0,36 kg/h et 0,83 kg/h, en utilisant des feeders à granulés indépendants. Le PPGDGE est introduit dans le fourreau 4, selon un débit de 12,0 g/h, en utilisant une pompe à piston.

25 Le jonc extrudé est refroidi dans un bain d'eau puis granulé.

Deux compounds ont été produits. Le premier de composition 30% PLA 4032D + 70% PBAT Solpol 1000N et servant de compound témoin. Ce compound est référencé C réf. Le second de composition 99,0% (30% PLA 4032D + 70% PBAT Solpol 1000N) + 1,0% PPGDGE. Ce compound est référencé C.

30 Les compounds ont été, dans un second temps, introduits dans une extrudeuse mono-vis équipé d'un dispositif de soufflage de gaine. Le film produit à partir du compound C réf est référencé F réf. Le film produit à partir du compound C est référencé F.

**Mesures et tests utilisés :****Microscopie Electronique à Balayage (MEB) sur les compounds produits**

35 Préparation des échantillons

Un jonc du compound est cryofracturé puis recouvert d'une couche de carbone sur la

zone de fracture afin de rendre l'échantillon conducteur.

#### Mesures

Les observations sont réalisées sur un appareil MEB-FEG Hitachi SU8020. La tension d'accélération est de 5 kV. Le détecteur d'électrons secondaires est utilisé.

#### 5 **DSC (calorimétrie différentielle à balayage) sur les films produits par extrusion-gonflage**

Les températures de fusion ( $T_f$ ) et de cristallisation ( $T_c$ ), les enthalpies de fusion ( $\Delta H_f$ ) et de cristallisation ( $\Delta H_c$ ), les températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) et les variations de capacité calorifique ( $\Delta C_p$ ) des polymères sont mesurées au moyen d'un calorimètre différentiel (" differential scanning calorimeter ") TA Instrument (DSC Q200). Les conditions opératoires sont les suivantes : isotherme à -80 °C pendant 5 min, 1<sup>er</sup> chauffage de - 80 °C à 195 °C (10 °C/min), isotherme pendant 2 min, refroidissement de 195 °C à - 80 °C (10 °C/min), isotherme pendant 5 min, 2<sup>ème</sup> chauffage de - 80 °C à 195 °C (10 °C/min).

Les températures de fusion et de cristallisation sont déterminées en prenant les températures au pic des endothermes et des exothermes. Les températures de transition vitreuse sont déterminées en considérant le point d'inflexion.

Les cristallinités du PBAT et du PLA sont déterminées en considérant une enthalpie de 114 J/g pour un PBAT 100 % cristallin et une enthalpie de 93 J/g pour un PLA 100% cristallin.

#### 20 **Tests de déchirement sur les films produits par extrusion-gonflage**

Les films ont été caractérisés mécaniquement en déchirure, dans le sens longitudinal (MD) et dans le sens transversal (TD), à l'aide d'une machine d'essai Lloyd LS5 équipé d'un capteur de 20 N et en utilisant la norme EN ISO 6383-1. Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau 2.

25 [Tableaux 2]

Test	Dimensions de l'échantillon (mm*mm)	Ecartement entre mâchoires (mm)	Vitesse de la traverse (mm/min)
Déchirement	50*150	75	200

#### **Tests de traction sur les films produits par extrusion-gonflage**

##### Préparation des éprouvettes

Les éprouvettes de traction sont obtenues en découpant des rectangles (150 mm x 15 mm) dans les films. Le découpage est réalisé à l'aide d'une presse sur laquelle est montée un couteau de découpe. Le découpage a lieu dans le sens longitudinal et dans le sens transversal.

##### Test de traction

Le Module d'Young (MPa), la contrainte à la rupture (MPa) et l'allongement à la rupture (%) sont mesurés par des essais de traction sur une machine Lloyd LR10k. Toutes

les mesures sont réalisées dans des conditions normales de température ( $23 \pm 2$  °C) et d'hygrométrie ( $50 \pm 5$  % d'humidité relative). L'écartement entre les mors est fixé à 80 mm. Les mesures sont réalisées à une vitesse de 100 mm/min. La déformation est mesurée en suivant le déplacement de la traverse. Le Module d'Young est mesuré en considérant la

5 pente au début du graphe.

### Résultats :

#### MEB sur les compounds

Les images obtenues au MEB montrent des domaines de PLA dispersés dans la matrice PBAT. La taille des domaines de PLA est réduite dans le compound C

10 comparativement au compound C réf. Cette meilleure dispersion et homogénéité est le signe que le PPGDGE joue un rôle de compatibilisant dans le compound C.

#### DSC sur les films

Les résultats de DSC montrent deux Tg pour les films produits (tableau 4) : une à basse température, proche de - 30 °C et équivalente à celle du PBAT pur ; une à plus haute

15 température, proche de 60 °C et équivalente à celle du PLA pur. L'observation de ces 2 Tg témoigne de l'immiscibilité du PLA et du PBAT et confirme le résultat des observations au MEB, à savoir la présence d'une phase dispersée de PLA dans du PBAT.

Les résultats de DSC montrent que les matériaux issus de l'invention diffèrent dans leurs propriétés de ceux du brevet EP 2 844 685 B1. En effet, dans ce dernier, les matériaux

20 sont amorphes et monophasiques (une seule Tg observée).

#### Déchirement sur les films

Les résultats de déchirement sur les films sont donnés dans le tableau 3.

[Tableaux 3]

	Sens testé	Résistance au déchirement (N/mm)
F réf	MD	42,6 (-16,2 ; +12,4)
	TD	32,8 (-12,3 +18,7)
F	MD	56,4 (-28,6 ; +13,0)
	TD	62,7 (-4,8 ; +6,6)

25 Les résultats de déchirement sur les films montrent une meilleure résistance au déchirement pour le film contenant du PPGDGE. Ils témoignent une nouvelle fois de l'effet compatibilisant du PPGDGE.

La propriété discriminante du film pour répondre au cahier des charges de la sacherie est la résistance à la déchirure. Le cahier des charges de la sacherie demande que les

30 films atteignent la valeur suivante : résistance à la déchirure de 30 N/mm en sens transversal selon les conditions de la norme DIN EN ISO 6383-1 à 200 mm/min. En



Le mélange des composants arrive à l'état fondu dans la dernière zone de la bivi (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 quatre compositions, une composition 1 correspondant à l'état de la technique comprenant 30% de PLA et 70% de PBAT, une composition 2 selon l'invention comprenant 30% de PLA, 69,5% de PBAT et 0,5% de PPGDGE, une composition 3 selon l'invention comprenant 30% de PLA, 69% de PBAT et 1% de PPGDGE, et une composition 4 selon l'invention comprenant 30% de PLA, 68,5% de PBAT et 1,5% de PPGDGE (% en poids par rapport au poids total de la composition).

#### 10 **Production du film avec les compositions décrites dans A)**

Les compositions 1 à 4 préparées dans A) ont été utilisées pour la préparation de films. Pour l'extrusion gonflage, une ligne de laboratoire Labtech LF-250, laize 20mm, vis de 30 L/D type LBE20-30/C a été utilisée. La vitesse de vis était de 60 tpm. Le taux de gonflage était d'environ 5.

15 Les réglages des températures d'extrusion gonflage sont détaillées dans le tableau 6.

[Tableaux 6]

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

Les films 1, 2, 3 et 4 de compositions 1, 2, 3 et 4 ont une épaisseur moyenne de 15µm. Les épaisseurs ont été mesurées avec un micromètre.

20 Ces films sont transparents, sans rugosité et aucun défaut passant n'a été identifié. Pour chaque gonflage, la bulle était stable.

#### **Caractérisation des propriétés mécaniques en traction simple et en déchirement**

25 Les films ont ensuite été caractérisés mécaniquement en traction simple et en déchirure à l'aide d'une machine d'essai Lloyd LS5 équipé d'un capteur de 20 N et en utilisant les normes EN ISO 527-3 et EN ISO 6383-1 respectivement. Les conditions expérimentales par type d'essai sont résumées dans le tableau 7.

[Tableaux 7]

Test	Dimensions de l'échantillon (mm*mm)	Ecartement entre mâchoires (mm)	Vitesse de la traverse (mm/min)
Traction simple	15*150	80	100
Déchirement	50*150	75	200

30 Les propriétés discriminantes du film pour répondre au cahier des charges de la sacherie sont l'allongement à la rupture et la résistance à la déchirure.

Les caractéristiques d'allongement à la rupture et de déchirement de la composition sont données dans le tableau 8 (MD = Sens Longitudinal, TD = Sens Transversal).

[Tableaux 8]

Film	Direction du test	Allongement à la rupture (%)	Résistance à la déchirure (N/mm)
Film 1	MD	180	18,2
	TD	167	20,2
Film 2	MD	148	19,8
	TD	141	18,5
Film 3	MD	215	23
	TD	183	21,3
Film 4	MD	221	20,7
	TD	210	19

5 On rappelle que le cahier des charges de la sacherie demande que les films atteignent les valeurs suivantes :

L'allongement à la rupture, qui mesure la capacité d'un matériau à s'allonger sous charge avant sa rupture :

120 % en Sens Longitudinal

10 180 % en Sens Transversal

Résistance à la déchirure :

Equivalente ou supérieure aux valeurs obtenues pour le film de référence (film 1) soit 18 N/mm dans le sens longitudinal et 20 N/mm dans le sens transversal. selon les conditions de la norme DIN EN ISO 6383-1 à 200 mm/min

15 Les films 3 et 4 comportant les compositions décrites dans l'invention avec 1% de PPGDGE dans la composition du film 3 et 1,5% de PPGDGE dans la composition du film 4 permettent d'atteindre l'allongement à la rupture ciblée dans le cahier des charges de la sacherie dans les deux sens de mesure. La résistance à la déchirure est améliorée par rapport au film 1 correspondant à la technique. D'une manière générale, les propriétés en  
20 allongement à la rupture et en déchirure sont supérieures au film 1 correspondant à l'état de la technique.

L'ajout de 0,5% de PPGDGE dans la formulation ne suffit pas pour atteindre les propriétés recherchées. Les valeurs d'allongement à la rupture et de résistance à la déchirure sont inférieures à celles du film de la technique.

25 Les caractéristiques de module élastique et de contrainte maximale des films sont données dans le tableau 9.

[Tableaux 9]

Film	Direction du test	Module élastique (MPa)	Contrainte maximale (MPa)
Film 1	MD	1040	21,7
	TD	267	16,4
Film 2	MD	1202	27,9
	TD	336	15,6
Film 3	MD	1086	32
	TD	261	14,8
Film 4	MD	1226	35,33
	TD	284	19,4

On rappelle que le cahier des charges de la sacherie exige que les films atteignent les valeurs suivantes :

- 5           Module élastique :     700 MPa en Sens Longitudinal  
               210 MPa en Sens Transversal  
               Contrainte maximale : 20 MPa en Sens Longitudinal  
               13 MPa en Sens Transversal

Tous les films issus de l'invention présentent des propriétés de module élastique et de contrainte maximale demandées par le cahier des charges.

- 10           Le module élastique du film 1 dont la composition ne rentre pas dans l'invention est inférieur à celui des films 2, 3 et 4 issus de l'invention.

Le film 1 dont la composition ne rentre pas dans l'invention a une contrainte maximale en sens longitudinal inférieure aux films dont les compositions sont décrites dans l'invention.

- 15           **Exemple 3 :**

#### **Production des compounds**

- Les granulés ont été produits sur bi-vis co-rotative Cleextral Evolum 25 HT. Pour introduire les polymères (PLA Ingeo 4043D de Natureworks et PBAT A400 de Kingfa) un doseur gravimétrique a été utilisé et pour doser le PPGDGE liquide de référence DER™  
 20 732P EPOXY RESIN et commercialisé par Olin, une pompe PCM a été utilisée.

Le mélange PLA et PBAT a été introduit via un doseur en début de vis en présence du PPGDGE et charge minérale si présente dans la formulation. Le mélange est fondu et amené dans la zone de granulation.

- Les granulés ont été préparés dans les mêmes conditions, avec une vitesse de vis de  
 25 650 tpm et à un débit de 40 kg/h.

Les paramètres utilisés pour l'extrusion des granulés sont présentés dans le tableau 10.

[Tableaux 10]

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 dernière zone de la bivis (Z11) et est immédiatement granulé avec un système de coupe sous eau pour obtenir des granules en demi-lune de diamètre inférieur à 3 mm.

On prépare trois compositions, une composition 5 selon l'invention comprenant 30% de PLA, 69% de PBAT et 1% de PPGDGE, une composition 6 selon l'invention comprenant 35% de PLA, 64% de PBAT et 1% de PPGDGE, et une composition 7 selon l'invention comprenant 35% de PLA, 62% de PBAT, 2% de CaCO<sub>3</sub> et 1,5% de PPGDGE (% en poids par rapport au poids total de la composition).

#### **Production du film avec les compositions décrites dans A)**

Les compositions 1 à 4 préparées dans A) ont été utilisées pour la préparation de films. Pour l'extrusion gonflage, une ligne de laboratoire Labtech LF-250, laize 20mm, vis de 30 L/D type LBE20-30/C a été utilisée. La vitesse de vis était de 60 tpm. Le taux de gonflage était d'environ 5.

Les réglages des températures d'extrusion gonflage sont détaillés dans le tableau 11.

[Tableaux 11]

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

Le film 5 de composition 5 a une épaisseur moyenne de 15 µm. Le film 6 de composition 6 a une épaisseur moyenne de 15,5 µm. Le film 7 de composition 7 a une épaisseur moyenne de 14,8 µm Les épaisseurs ont été mesurées avec un micromètre.

Ces films sont transparents, sans rugosité et aucun défaut passant n'a été identifié. Pour chaque gonflage, la bulle était stable.

#### **Caractérisation des propriétés mécaniques en traction simple et en déchirement.**

Les films ont ensuite été caractérisés mécaniquement en traction simple et en déchirure à l'aide d'une machine d'essai Lloyd LS5 équipé d'un capteur de 20 N et en utilisant les normes EN ISO 527-3 et EN ISO 6383-1 respectivement. Les conditions expérimentales par type d'essai sont résumées dans le tableau 12.

[Tableaux 12]

Test	Dimensions de l'échantillon (mm*mm)	Ecartement entre mâchoires (mm)	Vitesse de la traverse (mm/min)
Traction simple	15*150	80	100
Déchirement	50*150	75	200

Les propriétés discriminantes du film pour répondre au cahier des charges de la sacherie sont l'allongement à la rupture et la résistance à la déchirure.

Les caractéristiques d'allongement à la rupture et de déchirement de la composition  
5 sont données dans le tableau 13.

[Tableaux 13]

Film	Direction du test	Allongement à la rupture (%)	Résistance à la déchirure (N/mm)
Film 5	MD	215	23
	TD	183	21,3
Film 6	MD	147	13,6
	TD	272	15,7
Film 7	MD	130	15,1
	TD	333	15,7

On rappelle que le cahier des charges de la sacherie demande que les films atteignent les valeurs suivantes :

10 L'allongement à la rupture, qui mesure la capacité d'un matériau à s'allonger sous charge avant sa rupture :

120 % en Sens Longitudinal

180 % en Sens Transversal

Résistance à la déchirure :

15 Equivalente ou supérieure aux valeurs obtenues pour le film de référence (film 1) soit 18 N/mm dans le sens longitudinal et 20 N/mm dans le sens transversal selon les conditions de la norme DIN EN ISO 6383-1 à 200 mm/min

20 Les films 5 et 6 comportant les compositions décrites dans l'invention avec 30% de PLA et 1% de PPGDGE dans la composition du film 5 et 35% de PLA et 1% de PPGDGE dans la composition du film 6 permettent d'atteindre le cahier des charges de la sacherie en allongement à la rupture. L'augmentation du taux de PLA permet d'obtenir un meilleur allongement à la rupture dans le sens transversal.

25 Les films 6 et 7 comportant les compositions décrites dans l'invention avec 35% de PLA et 1% de PPGDGE dans la composition du film 6 et 35% de PLA, 2% de CaCO<sub>3</sub> et 1% de PPGDGE dans la composition du film 7 permettent d'atteindre le cahier des charges de la sacherie en allongement à la rupture. L'ajout de CaCO<sub>3</sub> dans la formulation permet d'obtenir un meilleur allongement à la rupture dans le sens transversal et d'améliorer la résistance à la déchirure dans le sens longitudinal.

Les caractéristiques de module élastique et de contrainte maximale des films sont

données dans le tableau 14.

[Tableaux 14]

Film	Direction du test	Module élastique (MPa)	Contrainte maximale (MPa)
Film 5	MD	1086	32
	TD	261	14,8
Film 6	MD	1361	29
	TD	442	22
Film 7	MD	1324	27
	TD	377	26

On rappelle que le cahier des charges de la sacherie exige que les films atteignent  
5 les valeurs suivantes :

Module élastique : 700 MPa en Sens Longitudinal

210 MPa en Sens Transversal

Contrainte maximale : 20 MPa en Sens Longitudinal

13 MPa en Sens Transversal

10 Tous les films issus de l'invention présentent des propriétés de module élastique et de contrainte maximale demandées par le cahier des charges.

Les films 5 et 6 comportant les compositions décrites dans l'invention avec 30% de PLA et 1% de PPGDGE dans la composition du film 5 et 35% de PLA et 1% de PPGDGE dans la composition du film 6 permettent d'atteindre le cahier des charges de la sacherie.

15 L'augmentation du taux de PLA améliore le module élastique ainsi que la contrainte maximale.

20 Les films 6 et 7 comportant les compositions décrites dans l'invention avec 35% de PLA et 1% de PPGDGE dans la composition du film 6 et 35% de PLA, 2% de CaCO<sub>3</sub> et 1% de PPGDGE dans la composition du film 7 permettent d'atteindre le cahier des charges de la sacherie. L'ajout de CaCO<sub>3</sub> dans la formulation permet d'obtenir de meilleures propriétés dans le sens transversal.

#### Exemple 4 :

##### Production des compounds

25 Les granulés ont été produits sur bi-vis co-rotative Clextral Evolum 25 HT. Pour introduire les polymères (PLA Ingeo 4043D de Natureworks et PBAT A400 de Kingfa) un doseur gravimétrique a été utilisé et pour doser le PPGDGE liquide de référence DER™ 732P EPOXY RESIN et commercialisé par Olin, une pompe PCM a été utilisée.

Le mélange PLA et PBAT a été introduit via un doseur en début de vis en présence du PPGDGE et du plastifiant TBAC. Le mélange est fondu et amené dans la zone de

granulation.

Les granulés ont été préparés dans les mêmes conditions, avec une vitesse de vis de 650 tpm et à un débit de 40 kg/h.

Les paramètres utilisés pour l'extrusion des granulés sont présentés dans le tableau 5 15.

[Tableau 15]

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

On prépare deux compositions, une composition 8 selon l'invention comprenant 35% de PLA, 64% de PBAT, et 1% de PPGDGE ainsi qu'une composition 9 selon l'invention 10 comprenant 35% de PLA, 61,35% de PBAT, 2,5% de TBAC et 1,15% de PPGDGE (% en poids par rapport au poids total de la composition).

#### **Production du film avec les compositions décrites dans A)**

Les compositions 1 à 4 préparées dans A) ont été utilisées pour la préparation de films. Pour l'extrusion gonflage, une ligne de laboratoire Labtech LF-250, laize 20mm, vis 15 de 30 L/D type LBE20-30/C a été utilisée. La vitesse de vis était de 60 tpm. Le taux de gonflage était d'environ 5.

Les réglages des températures d'extrusion gonflage sont détaillées dans le tableau 16.

[Tableaux 16]

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

20

Les films 8 et 9 de composition 8 et 9 ont une épaisseur moyenne de 15,5 µm. Les épaisseurs ont été mesurées avec un micromètre.

Ces films sont transparents, sans rugosité et aucun défaut passant n'a été identifié. Pour chaque gonflage, la bulle était stable.

25 **Caractérisation des propriétés mécaniques en traction simple et en déchirement.**

Les films ont ensuite été caractérisés mécaniquement en traction simple et en déchirure à l'aide d'une machine d'essai Lloyd LS5 équipé d'un capteur de 20 N et en utilisant les normes EN ISO 527-3 et EN ISO 6383-1 respectivement. Les conditions 30 expérimentales par type d'essai sont résumées dans le tableau 17.

[Tableaux 17]

Test	Dimensions de l'échantillon (mm*mm)	Ecartement entre mâchoires (mm)	Vitesse de la traverse (mm/min)
Traction simple	15*150	80	100
Déchirement	50*150	75	200

Les propriétés discriminantes du film pour répondre au cahier des charges de la sacherie sont l'allongement à la rupture et la résistance à la déchirure.

- 5 Les caractéristiques d'allongement à la rupture et de déchirement de la composition sont données dans le tableau 18.

[Tableaux 18]

Film	Direction du test	Allongement à la rupture (%)	Résistance à la déchirure (N/mm)
Film 8	MD	147	13,6
	TD	272	15,7
Film 9	MD	198	15,4
	TD	191	18,2

- 10 On rappelle que le cahier des charges de la sacherie demande que les films atteignent les valeurs suivantes :

L'allongement à la rupture, qui mesure la capacité d'un matériau à s'allonger sous charge avant sa rupture :

120 % en Sens Longitudinal

180 % en Sens Transversal

- 15 Résistance à la déchirure :

Equivalente ou supérieure aux valeurs obtenues pour le film de référence (film 1) soit 18 N/mm dans le sens longitudinal et 20 N/mm dans le sens transversal selon les conditions de la norme DIN EN ISO 6383-1 à 200 mm/min.

- 20 Les films 8 et 9 comportant les compositions décrites dans l'invention avec 1% de PPGDGE dans la composition du film 8 et 1,15% de PPGDGE + 2,5% de TBAC dans la composition du film 9 permettent d'atteindre le cahier des charges de la sacherie en allongement à la rupture. L'ajout de plastifiant permet d'améliorer les propriétés en allongement à la rupture ainsi que la résistance à la déchirure des films.

- 25 Les caractéristiques de module élastique et de contrainte maximale des films sont données dans le tableau 19.

[Tableaux 19]

Film	Direction du test	Module élastique (MPa)	Contrainte maximale (MPa)
Film 5	MD	1361	29
	TD	442	22
Film 6	MD	1330	29,4
	TD	314	14,2

On rappelle que le cahier des charges de la sacherie exige que les films atteignent les valeurs suivantes :

5        Module élastique :    700 MPa en Sens Longitudinal ; 210 MPa en Sens Transversal

          Contrainte maximale : 20 MPa en Sens Longitudinal ; 13 MPa en Sens Transversal

          Tous les films issus de l'invention présentent des propriétés de module élastique et de contrainte maximale demandées par le cahier des charges.

10

**REVENDEICATIONS**

1. Composition de matière plastique qui comprend
  - a. au moins 20% en poids de PLA (acide polylactique),
  - 5 b. au moins 45 % en poids d'un polyester choisi parmi le PBAT (polybutylène adipate téréphthalate), les PHAs (polyhydroxyalkanoates), le PBS (polybutylène succinate), le PBSA (polybutylène succinate adipate) et leurs mélanges,
  - c. du Poly (Propylene Glycol) DiGlycidyl Éther (PPGDGE) PLA/Polyester, et éventuellement
  - 10 d. un plastifiant.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polyester b) est du PBAT.
3. Composition selon l'une des revendications 1 à 2, caractérisée en ce que la composition selon l'invention comprend au moins 25 % de PLA.
- 15 4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la teneur en polyester b) est d'au moins 50% du poids total de la composition.
5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la teneur en compatibilisant c) est de 0,5 à 2% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 20 6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre des enzymes dégradant les polyesters.
7. Film plastique, en particulier film monocouche, de composition telle que définie selon l'une des revendications 1 à 6.
8. Procédé de préparation de compositions selon l'une des revendications 1 à 25 7, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de
  1. mélanger le PLA a) et le compatibilisant c) choisi parmi les polyacrylates à une température où le PLA est partiellement ou totalement fondu, puis
  2. ajouter du polyester b) choisi parmi le PBAT (polybutylène adipate téréphthalate), les PHAs (polyhydroxyalkanoates), le PBS (polybutylène succinate), le PBSA (polybutylène succinate adipate) et leurs mélanges à une température où le mélange 30 préalablement obtenu est fondu.
9. Film plastique, en particulier film monocouche, de composition telle que définie selon l'une des revendications 1 à 7.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/EP2020/069540**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>C08L 67/02</i> (2006.01)i; <i>C08L 67/04</i> (2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>  Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2018056539 A1 (LOTTE FINE CHEMICAL CO LTD [KR]) 29 March 2018 (2018-03-29) paragraphs [0001], [0006], [0007], [0015], [0019], [0071], [0074]; claims 1,7; examples 1-4	1-9
Y	EP 2844685 B1 (UNIV PISA [IT]) 22 June 2016 (2016-06-22) paragraphs [0019], [0030], [0057]; claims 1,8	1-9
Y	US 7807773 B2 (UNITIKA LTD [JP]) 05 October 2010 (2010-10-05) column 5, lines 13-20; examples 11-13 column 8, lines 19-39	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>18 August 2020</b>		Date of mailing of the international search report <b>27 August 2020</b>
Name and mailing address of the ISA/EP <b>European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands</b> Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer <b>Bezard, Stéphane</b>  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/EP2020/069540**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2018056539	A1	29 March 2018	KR	20180032896	A	02 April 2018
				WO	2018056539	A1	29 March 2018
EP	2844685	B1	22 June 2016	EP	2844685	A1	11 March 2015
				ES	2583809	T3	22 September 2016
				WO	2013164743	A1	07 November 2013
US	7807773	B2	05 October 2010	CN	1918232	A	21 February 2007
				EP	1721935	A1	15 November 2006
				JP	4063856	B2	19 March 2008
				JP	WO2005085346	A1	30 August 2007
				US	2007179253	A1	02 August 2007
				WO	2005085346	A1	15 September 2005

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2020/069540

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08L67/02 C08L67/04 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		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 2018/056539 A1 (LOTTE FINE CHEMICAL CO LTD [KR]) 29 mars 2018 (2018-03-29) alinéas [0001], [0006], [0007], [0015], [0019], [0071], [0074]; revendications 1,7; exemples 1-4 -----	1-9
Y	EP 2 844 685 B1 (UNIV PISA [IT]) 22 juin 2016 (2016-06-22) alinéas [0019], [0030], [0057]; revendications 1,8 -----	1-9
Y	US 7 807 773 B2 (UNITIKA LTD [JP]) 5 octobre 2010 (2010-10-05) colonne 5, lignes 13-20; exemples 11-13 colonne 8, lignes 19-39 -----	1-9
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> 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 18 août 2020		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 27/08/2020
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 Bezard, Stéphane

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2020/069540

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2018056539	A1	29-03-2018	KR 20180032896 A WO 2018056539 A1	02-04-2018 29-03-2018
-----				
EP 2844685	B1	22-06-2016	EP 2844685 A1 ES 2583809 T3 WO 2013164743 A1	11-03-2015 22-09-2016 07-11-2013
-----				
US 7807773	B2	05-10-2010	CN 1918232 A EP 1721935 A1 JP 4063856 B2 JP W02005085346 A1 US 2007179253 A1 WO 2005085346 A1	21-02-2007 15-11-2006 19-03-2008 30-08-2007 02-08-2007 15-09-2005
-----				