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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
24 juillet 2014 (24.07.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/111665 A2

(51) Classification internationale des brevets : *B65D 1/02* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2014/050093

(22) Date de dépôt international : 17 janvier 2014 (17.01.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1350464 18 janvier 2013 (18.01.2013) FR

(71) Déposants : **VEGETAL AND MINERAL WATER** [FR/FR]; 1 rue du Souvenir français, F-52400 Bourbonne les Bains (FR). **URCA - UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE ARDENNE** [FR/FR]; 9 boulevard de la Paix, F-51097 Reims (FR).

(72) Inventeurs : **NGUYEN TIGHZERT, Lan**; 7 rue de la Gare, F-51110 Heutregiville (FR). **LENORMAND VROMAN, Isabelle**; 11 rue Romain, F-51170 Baslieux les Fismes (FR). **DONY, Philippe**; 4 rue du Progrès, F-51100 Reims (FR). **BASTIEN, Pascal**; 52 rue du Pont, F-51460 Courtisols (FR).

(74) Mandataire : **CABINET GUIU - JURISPATENT**; 10 rue Paul Thénard, F-21000 Dijon (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (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).

Publiée :

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2.g))*

WO 2014/111665 A2

(54) **Title** : COMPOSITION FOR PRODUCING BIODEGRADABLE BOTTLES

(54) **Titre** : COMPOSITION POUR LA PRODUCTION DE BOUTEILLES BIODEGRADABLES

(57) **Abstract** : The present invention concerns, in particular, a composition for producing highly biodegradable containers and, more particularly, highly biodegradable bottles. More particularly, the composition according to the invention can be used to produce bottles capable of containing the carbon dioxide gas present in carbonated beverages. Therefore, the present invention concerns, in particular, a composition that is remarkable in that it comprises from 70% to 95% by weight of polylactic acid (PLA), 3% to 8% by weight of naturally occurring plasticisers, 2% to 7% by weight of lamellar nanofillers, 1% to 5% by weight of a second biopolymer, 0.4% to 1% by weight of antioxidants, 0.2% to 0.6% by weight of nucleating agent, 1% to 4% by weight of demoulding agent and 1% to 1.5% by weight of an organic-inorganic hybrid compound in the form of a coating.

(57) **Abrégé** : La présente invention concerne notamment une composition permettant la production de récipients et plus particulièrement de bouteilles fortement biodégradables. Plus particulièrement, la composition selon l'invention permet la production de bouteilles ayant la capacité de contenir le gaz carbonique présent dans les boissons gazeuses. Ainsi la présente invention concerne notamment une composition remarquable en ce qu'elle comprend entre 70 et 95 % en masse d'acide polylactique (PLA), 3% à 8% en masse de plastifiants d'origine naturelle, de 2% à 7% en masse de nanocharges lamellaires, de 1 à 5% en masse d'un second biopolymère, de 0.4% à 1% en masse d'antioxydants, de 0.2% à 0.6% en masse d'agent nucléant, de 1% à 4% en masse d'agent démoulant et de 1% à 1.5% en masse de composé hybride organique-inorganique sous forme de revêtement.

COMPOSITION POUR LA PRODUCTION DE BOUTEILLES BIODEGRADABLES

Domaine technique

La présente invention concerne notamment une composition permettant la production de récipients et plus particulièrement de bouteilles totalement biodégradables. Plus particulièrement, la composition selon l'invention permet la production de bouteilles ayant la capacité de contenir le gaz carbonique présent dans les boissons gazeuses.

Technique antérieure

Pour des raisons de coûts et d'encombrement les bouteilles en verres ont été progressivement remplacées par les bouteilles en matières plastiques et le plus souvent en polyéthylène téréphtalate (PET). En effet, le plastique est léger et peut être transporté, avant utilisation, sous une forme réduite peu encombrante (appelée préforme). Tous ces avantages permettent une réduction drastique des coûts liés au transport et à la manipulation des bouteilles en plastique.

Toutefois, ces plastiques posent de nombreux problèmes notamment au niveau de leur production ou de leur recyclage. Tout d'abord, les produits entrant dans la composition de ces plastiques sont majoritairement issus du pétrole qui est une ressource faiblement renouvelable dont les réserves sont limitées. Ensuite, les plastiques, à la différence des polymères naturels, sont peu biodégradables et certains de leurs additifs sont non biodégradables. Rien qu'en 2001, la production totale du PET était d'environ 18 millions de tonnes. Le recyclage du PET est limité, et pour l'instant la grande majorité des bouteilles en plastique sont mises en décharges ou incinérées.

Depuis quelques années, de nouveaux matériaux issus de produits renouvelables et recyclables sont apparus. Ces

bioplastiques permettent de diminuer les problèmes liés à l'impact écologique des bouteilles en plastique issus de la filière pétrochimique. Toutefois, la plupart de ces bioplastiques ne sont pas totalement dégradables et ne possèdent pas toutes les propriétés des bouteilles en PET. Parmi ces propriétés, on peut citer notamment la résistance mécanique, la transparence et l'esthétique.

La présente invention propose de nouvelles compositions permettant la production des bouteilles en bioplastiques ayant à la fois les avantages écologiques des bioplastiques de l'art antérieur et les propriétés esthétiques et mécaniques des plastiques tels que le PET. De plus, la présente invention propose des compositions permettant la production de bioplastiques résistant au passage du gaz carbonique dissous dans les boissons gazeuses.

Résumé de l'invention

Ainsi la présente invention concerne notamment une composition remarquable en ce qu'elle comprend entre 70 et 95 % en masse d'acide polylactique (PLA), 3% à 8% en masse de plastifiants d'origine naturelle, de 2% à 7% en masse de nanocharges lamellaires, de 1 à 5% en masse d'un second biopolymère, de 0.4% à 1% en masse d'antioxydants, de 0.2% à 0.6% en masse d'agent nucléant et de 1% à 4% en masse d'agent démoulant.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, ladite composition est remarquable en ce qu'elle comprend entre 86 et 88 % en masse d'acide polylactique (PLA), 5% à 7% en masse de plastifiant d'origine naturelle, de 3% à 4% en masse de nanocharges lamellaires, de 1% à 3% en masse d'un second biopolymère, de 0.6% à 0.8% en masse d'antioxydants, de 0.4% à 0.5% en masse d'agent nucléant et de 1% à 2% en masse d'agent démoulant.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, ledit plastifiant d'origine naturelle est choisi dans le groupe comprenant les composés obtenus par la fermentation de végétaux, les composés produits par les microorganismes, les huiles animales et leurs dérivés, les huiles végétales et leurs dérivés et les citrates et leurs dérivés.

Selon un mode de réalisation encore plus préféré de l'invention, ledit plastifiant d'origine naturelle est choisi dans le groupe comprenant le triéthyl citrate, l'acétyl tributylcitrate et les huiles végétales anhydrées ou époxydées.

Selon un autre mode de réalisation encore plus préféré de l'invention ledit plastifiant d'origine naturelle est choisi dans le groupe comprenant l'huile de ricin, l'huile de colza, l'huile de lin et l'huile de tournesol.

L'utilisation du plastifiant dans les compositions selon l'invention permet de diminuer la contrainte à la rupture et d'augmenter l'allongement à la rupture des bio-plastiques obtenus. Par ailleurs, l'utilisation de plastifiant permet également la diminution de la température de transition vitreuse desdites compositions.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, ledit agent nucléant est choisi dans le groupe comprenant des substances minérales, des oxydes métalliques, des composés organiques tels que des acides mono- ou polycarboxyliques et leurs sels. Selon un mode de réalisation encore plus préféré ledit agent nucléant est choisi dans le groupe comprenant les substances minérales composées de silicates et les composés organiques tels que le sorbitol et ses dérivés. Les agents nucléants permettent l'augmentation du taux de cristallinité et des propriétés barrière et évite la cristallisation froide du PLA lors du soufflage des bouteilles.

Selon un mode de réalisation encore plus préféré de l'invention, ledit agent nucléant est choisi dans le groupe comprenant le talc et le sorbitol et ses dérivés tels que le 1,3:2,4-bis-(3',4'-diméthylbenzylidène)sorbitol, le 1,3:2,4-di(para-méthyldibenzylidène)sorbitol et le 1,3:2,4-di(benzylidène)sorbitol.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, ledit antioxydant est choisi dans le groupe comprenant les antioxydants phénoliques et les organophosphites. L'utilisation d'anti-oxydant permet de limiter la dégradation thermique du PLA lors de l'extrusion et l'injection des bio-plastiques préparés à partir des compositions selon l'invention.

Selon un mode de réalisation encore plus préféré de l'invention, ledit antioxydant phénolique est choisi dans le groupe comprenant le 2,6-di-tertiobutyl-4méthylphénol, la vitamine E, l'acrylate de 2-tertiobutyl-6-(3'-tertiobutyl-5'-méthyl-2'-hydroxybenzyl)-4-méthylphényle, le 2,2'-méthylène-bis-(4-méthyl-6-tertiobutylphénol), le 2,2'-méthylène-bis-(4-éthyl-6-tertiobutylphénol), le 2,2'-méthylène-bis(6-cyclohexyl-4-méthylphénol), le 1,6-hexanediol-bis-([3-(3,5-ditertiobutyl-[4-hydroxyphényl])]propionate, le pentaérythritoltétrakis[3-(3,5-di- tertiobutyl-4-hydroxyphényl)]-propionate, le 2,4-diméthyl-6-butylphénol, le 4,4'-méthylène-bis(2,6-di-tert-butylphénol), le 2,6-di-tertbutylphénol, le 2,4,6-tri-tertbutylphénol, le 2,6-diisopropylphénol, le 2,4-diméthyl-6-tertbutylphénol, le 4-(N,N-diméthylaminométhyl)-2,8-di-tertbutylphénol et le 4-éthyl-2,6-di-tertbutylphénol.

Selon un mode de réalisation encore plus préféré de l'invention, ledit antioxydant est choisi dans le groupe comprenant les composés de formule $(RO)_3P$ où R est indépendamment un alkyle ou un aryle.

Dans le cadre de la présente invention, le terme "alkyle" entend désigner un radical constitué d'une chaine aliphatique saturée, comprenant notamment les alkyles à chaine linéaire ou ramifiée et les cyclo-alkyles.

Dans le cadre de la présente invention, le terme "aryle" entend désigner les radicaux comprenant au moins un cycle insaturé constitué de 6 carbones et qui peuvent être substitués sur au moins un des carbones dudit cycle.

Selon un mode de réalisation tout à fait préféré de l'invention, ledit anti-oxydant est choisi dans le groupe comprenant le 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol, le tri (2,4-di-t-butylphényl)phosphite et le tri -(nonyl et/ ou dinonyl) phényl phosphite

Sous le terme « nanocharge lamellaire », on entend designer toute structure minérale en nanofeuillets séparables (exfoliables) notamment par modification chimique ou insertion d'ammoniums quaternaires entre ces feuillets, sous forme de lamelles d'épaisseur nanométrique d'ordinaire comprise entre 0,1 et 50 nanomètres et plus classiquement comprise entre 0,5 et 10 nanomètres ; les largeurs et les longueurs variables de ces lamelles pouvant atteindre plusieurs microns.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, ladite nanocharge lamellaire est choisie dans le groupe comprenant les silicates lamellaires et les hydroxydes doubles lamellaires et encore plus préférentiellement dans le groupe comprenant la montmorillonite, bentonite, saponite, hydrotalcite, hectorite, fluorohectorite, beidellite, nontronite, vermiculite, stevensite, manasséite, pyroaurite, sjogrénite, stichtite, barbertonite, takovite, désaultelsite, motukoréaite, honéssite, mountkeithite, wermlandite et glimmer . L'utilisation de nanocharges lamellaires permet d'améliorer le taux de cristallinité, l'imperméabilité à l'oxygène et

le module d'élasticité des bio-plastiques préparés à partir des compositions selon l'invention.

Selon un mode de réalisation tout à fait préféré de l'invention, ladite nanocharge lamellaire est la montmorillonite.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, ledit agent démoulant est choisi dans le groupe comprenant les copolymères acryliques, et l'érucamide et ses dérivés.

Selon un mode de réalisation tout à fait préféré de l'invention, ledit agent démoulant est un mélange de 97 % à 99 % en masse d'acide 2-propénoïque et ses esters (butyl 2-propénoate, méthyl 2-propénoate) et de 1 à 3 % de glycine.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, ledit second biopolymère est choisi dans le groupe comprenant le polycaprolactone, le polybutylène succinate, le polybutylène succinate adipate et le polyéthylène succinate. L'utilisation d'un second biopolymère permet de favoriser la cristallisation du PLA.

Selon un mode de réalisation tout à fait préféré de l'invention, ledit second biopolymère est le polybutylène succinate.

Afin d'améliorer les propriétés esthétiques des bioplastiques obtenus avec les compositions selon l'invention, lesdites compositions peuvent comprendre en outre des pigments et/ou des azurants optiques.

Selon un mode de réalisation préféré, les compositions selon l'invention peuvent comprendre en outre des précurseurs organosiloxanes capables de former, après traitement au plasma, une couche mince.

Le dépôt de ladite couche mince de nature hybride organique-inorganique permet d'améliorer les propriétés barrière des bio-plastiques obtenus avec la composition selon l'invention. Cette couche mince possède à la fois la

dureté du verre inorganique et la souplesse du polymère organique et présente une bonne résistance à la fissuration.

Selon un mode de réalisation tout à fait préféré de l'invention, ledit précurseur organosiloxane est de la famille des ormosils et avantageusement choisi dans le groupe comprenant le triéthoxysilane (TEOS), le vinytriacétoxysilane (VTAS), le glycidyloxypropyl triméthoxysilane (GPMTS), le 3-aminopropyl triméthoxysilane (APMTS) et le dodécyl triéthoxysilane (DTES).

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, ledit précurseur organosiloxane est un mélange binaire ou ternaire des composés cités ci-dessus.

Les compositions selon l'invention peuvent comprendre d'autres composés. Toutefois, selon un mode de réalisation préféré de l'invention, les compositions selon l'invention consistent uniquement en les composés décrits à défaut de tout autre.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, ladite composition est remarquable en ce qu'elle comprend entre 98,5 et 99 % en masse de la formulation de base d'acide polylactique (PLA) et de différents additifs précités, 0,5% à 0,75% en masse de TEOS, de 05% à 0,75% en masse de VTAS, de 0,5 à 0,75% en masse de GPTMS, de 0.5% à 0,75% en masse de APTMS et de 0.5% à 0.75% en masse de DTES. Selon cas les organosilanes sont utilisés en mélanges binaires ou ternaires.

La présente invention concerne également un récipient remarquable en ce qu'il est constitué en tout ou partie d'une composition selon l'invention.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, ledit récipient est une bouteille.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, ladite bouteille comprend en outre un bouchon constitué en

tout ou partie d'amidon de pomme de terre ou de polybutylène succinate.

La présente invention concerne également un procédé de préparation d'une composition selon l'invention caractérisé en ce que les différents composés de ladite composition sont traités par compoundage par une extrudeuse bi-vis corotative.

Selon un mode de réalisation préféré, le procédé de préparation selon l'invention est précédé par une étape de séchage du PLA destiné à être utilisé dans la composition selon l'invention.

Description des modes de réalisation

Des compositions comprenant 86.49g d'acide polylactique (PLA), 6.12g de plastifiants d'origine naturelle, 3.5g de nanocharges lamellaires, 1g d'un second biopolymère, 0.7g d'antioxydants (0.35g de phénolique et 0.35g de phosphites), 0.44 g d'agent nucléant et 1.75g d'agent démoulant on été préparées.

Les formulations ont été obtenues par compoundage sur une extrudeuse bi-vis corotative (L/D :36) munie d'un système de pompe à vide avec une vitesse de vis de 190 tr/min.

Les éléments de vis sont composés de blocs d'éléments convoyeurs et malaxeurs bilobes positionnés de façon à favoriser la dispersion et l'exfoliation des nanocharges lamellaires.

Le profil de température utilisé est un profil croissant allant de 170°C à 180°C. Avant le compoundage, le PLA a été séché pendant 4 heures à 60°C afin d'éviter les réactions d'hydrolyse lors de la mise en oeuvre.

A partir de ces compositions, des plaques échantillons ont été préparées sous presse. Les plaques échantillons obtenues ont été analysées par des analyses mécaniques et thermiques.

Les résultats obtenus indiquent que les plaques obtenues avec les compositions selon l'invention présentent un module d'élasticité de 1845 MPa, une contrainte à la rupture de 61 MPa et un allongement à la rupture de 107%. Les températures de la transition vitreuse et de la fusion sont respectivement de 44.1°C et de 165.8°C. En outre, la cristallisation froide est absente lors de l'analyse en montée de température. Par ailleurs avec les formulations classiques cette cristallisation froide se produit entre 95-105°C lors du chauffage, par exemple lors du chauffage des préformes, ce qui provoque l'opacification de certaines zones de la bouteille.

REVENDICATIONS

1 - Composition **caractérisée** en ce qu'elle comprend entre 70 et 95 % en masse d'acide polylactique (PLA), 3% à 8% en masse de plastifiants d'origine naturelle, de 2% à 7% en masse de nanocharges lamellaires, de 1 à 5% en masse d'un second biopolymère, de 0.4% à 1% en masse d'antioxydants, de 0.2% à 0.6% en masse d'agent nucléant et de 1% à 4% en masse d'agent démoulant.

2 - Composition selon la revendication précédente **caractérisée** en ce que ledit plastifiant d'origine naturelle est choisi dans le groupe comprenant les composés obtenus par la fermentation de végétaux, les composés produits par les microorganismes, les huiles animales et leurs dérivés, les huiles végétales et leurs dérivés et les citrates et leurs dérivés.

3 - Composition selon la revendication précédente **caractérisée** en ce que ledit plastifiant d'origine naturelle est choisi dans le groupe comprenant le triéthyl citrate, l'acétyl tributylcitrate et les huiles végétales anhydrées ou époxydées.

4 - Composition selon l'une des revendications précédentes **caractérisée** en ce que ledit agent nucléant est choisi dans le groupe comprenant les substances minérales composées de silicates et les composés organiques tels que le sorbitol et ses dérivés.

5 - Composition selon la revendication précédente **caractérisée** en ce que ledit agent nucléant est choisi dans le groupe comprenant le talc et le sorbitol et ses dérivés.

6 – Composition selon l'une des revendications précédentes **caractérisée** en ce que ledit antioxydant est choisi dans le groupe comprenant les antioxydants phénoliques et les organophosphites.

7 – Composition selon la revendication précédente **caractérisée** en ce que ledit antioxydant est choisi dans le groupe comprenant le 2,6-di-tertiobutyl-4méthylphénol, la vitamine E, l'acrylate de 2 tertiobutyl-6-(3'-tertiobutyl-5'-méthyl-2'-hydroxybenzyl)-4-méthylphényle, le 2,2'-méthylène-bis-(4-méthyl-6-tertiobutylphénol), le 2,2'-méthylène-bis-(4-éthyl-6-tertiobutylphénol), le 2,2'-méthylène-bis(6-cyclohexyl-4-méthylphénol), le 1,6-hexanediol-bis-([3-(3,5-ditertiobutyl-[4-hydroxyphényl])]propionate, le pentaérythritoltétrakis[3-(3,5-di- tertiobutyl-4-hydroxyphényl)]-propionate, le 2,4-diméthyl-6-butylphénol, le 4,4'-méthylène-bis(2,6-di-tert-butylphénol), le 2,6-di-tertbutylphénol, le 2,4,6-tri-tertbutylphénol, le 2,6-diisopropylphénol, le 2,4-diméthyl-6-tertbutylphénol, le 4-(N,N-diméthylaminométhyl)-2,8-di-tertbutylphénol et le 4-éthyl-2,6-di-tertbutylphénol.

8 – Composition selon l'une des revendications précédentes **caractérisée** en ce que ledit antioxydant est choisi dans le groupe comprenant les composés de formule (RO)3P où R est indépendamment un alkyl ou un aryle.

9 – Composition selon l'une des revendications précédentes **caractérisée** en ce que ladite nanocharge lamellaire est choisie dans le groupe comprenant la montmorillonite, bentonite, saponite, hydrotalcite, hectorite, fluorohectorite, beidellite, nontronite, vermiculite, stevensite, manasséite, pyroaurite, sjogrénite, stichtite, barbertonite, takovite,

désaultelsite, motukoréaite, honéssite, mountkeithite, wermlandite et glimmer .

10 - Composition selon l'une des revendications précédentes **caractérisée** en ce que ledit agent démoulant est choisi dans le groupe comprenant les copolymères acryliques, et l'érucamide et ses dérivés.

11 - Composition selon l'une des revendications précédentes **caractérisée** en ce que ledit second biopolymère est choisi dans le groupe comprenant le polycaprolactone, le polybutylène succinate, le polybutylène succinate adipate et le polyethylène succinate.

12 - Composition selon l'une des revendications précédentes **caractérisée** en ce qu'elle comprend en outre des précurseurs organosiloxanes capables de former, après traitement au plasma, une couche mince.

13 - Récipient **caractérisé** en ce qu'il est constitué en tout ou partie d'une composition selon l'une des revendications précédentes.

14 - Un récipient selon la revendication précédente **caractérisé** en ce que ledit récipient est une bouteille.

15 - Un récipient selon la revendication précédente **caractérisé** en ce que ladite bouteille comprend en outre un bouchon constitué en tout ou partie d'amidon de pomme de terre ou de polybutylène succinate.

16 - Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications précédentes **caractérisé** en ce que

les différents composés de ladite composition sont traités par compoundage par une extrudeuse bi-vis corotative.