

(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  
1 février 2001 (01.02.2001)

PCT

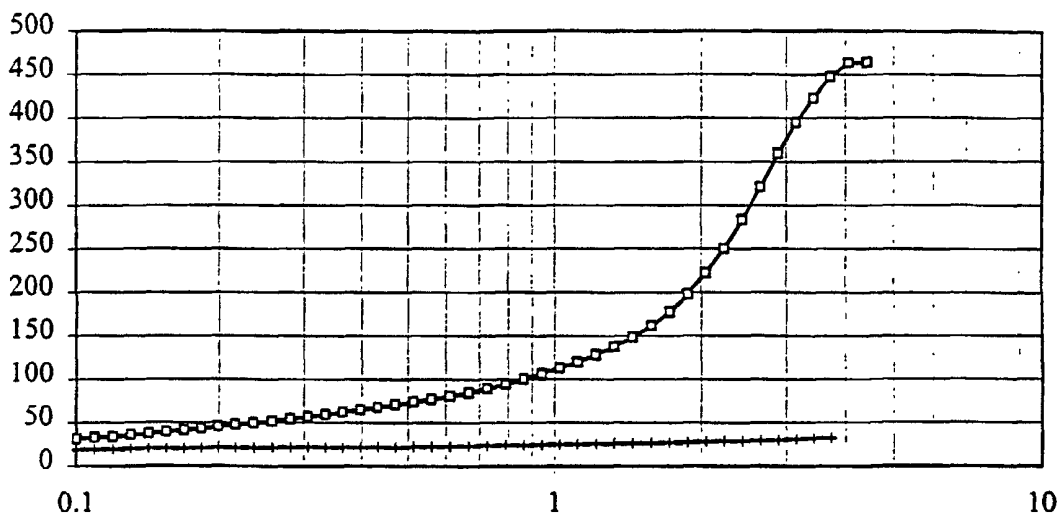
(10) Numéro de publication internationale  
WO 01/07512 A1

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: C08K 5/14, C08L 67/04 // (C08L 67/04, 67:04)
- (72) Inventeurs; et  
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): CLAEYS, Ivan [BE/BE]; L. Van Beethovenlaan 7, B-3191 Boortmeerbeek (BE). WAUTIER, Henri [BE/BE]; 19, rue Louis Catala, B-7090 Braine-Le-Comte (BE). MANFREDI, Dino [BE/BE]; Wittebroodhof 30, B-9052 Zwijnaarde (BE).
- (21) Numéro de la demande internationale:  
PCT/EP00/07274
- (22) Date de dépôt international: 25 juillet 2000 (25.07.2000)
- (25) Langue de dépôt: français
- (26) Langue de publication: français
- (30) Données relatives à la priorité:  
9900510 27 juillet 1999 (27.07.1999) BE
- (74) Mandataires: DUFASNE, Eugène etc.; Solvay (Société Anonyme), Département de la Propriété Intellectuelle, 310, rue de Ransbeek, B-1120 Bruxelles (BE).
- (81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: THERMOPLASTIC ALIPHATIC POLYESTER COMPOSITIONS, PREPARATION METHOD AND USES THEREOF

(54) Titre: COMPOSITIONS DE POLYESTERS ALIPHATIQUES THERMOPLASTIQUES, PROCÉDE POUR LEUR PRÉPARATION ET UTILISATION DE CELLES-CI



(57) Abstract: The invention concerns thermoplastic aliphatic polyester compositions characterised by a melt flow index ratio (RMFI) ranging between 1.1 and 2.5. The invention also concerns a method for preparing said compositions which are used for making films, foams, flasks or thermoformed products. The resulting films obtained from said compositions are used for making litter bags, films for agricultural use, packaging films, shrouds, diaper drawers and adhesive films.

(57) Abrégé: Compositions de polyesters aliphatiques thermoplastiques caractérisées par une valeur de RMFI comprise entre 1,1 et 2,5. Procédé de préparation de ces compositions qui sont utilisées pour la fabrication de films, de mousses, de flacons ou de produits thermoformés. Les films obtenus au départ de ces compositions sont utilisés pour la fabrication de sacs poubelles, de films pour l'agriculture, de films pour l'emballage, de linceuls, de couches-culottes et de films adhésifs.

WO 01/07512 A1



NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée:**

- Avec rapport de recherche internationale.
- Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

Compositions de polyesters aliphatiques thermoplastiques, procédé pour leur  
préparation et utilisation de celles-ci

L'invention concerne des compositions de polyesters aliphatiques thermoplastiques, un procédé pour leur préparation, leur utilisation pour la fabrication de films, de mousses, de flacons ou de produits thermoformés, les films, mousses, flacons et produits thermoformés obtenus et l'utilisation des  
5 films obtenus.

Les polyesters aliphatiques thermoplastiques et en particulier les polymères de l' $\epsilon$ -caprolactone, ont un grand nombre de propriétés désirables, incluant une bonne biodégradabilité et une bonne résistance à la traction. Ces propriétés rendent les polyesters aliphatiques thermoplastiques et en particulier les  
10 polymères de l' $\epsilon$ -caprolactone, particulièrement attractifs dans l'industrie des polymères.

Pour beaucoup d'applications potentielles des polyesters aliphatiques thermoplastiques, et en particulier des polymères de l' $\epsilon$ -caprolactone, il est néanmoins nécessaire que ces polymères se caractérisent par un comportement  
15 de durcissement sous élévation à l'état fondu. On peut citer parmi ces applications, les films utilisés par exemple pour la réalisation de sacs poubelles, de films pour l'agriculture, de films pour l'emballage, de linéaux, de couches-culottes ou de films adhésifs ; les mousses, les flacons et les produits thermoformés dont par exemple les pots pour jeunes plantés.

20 Malheureusement, les polyesters thermoplastiques et en particulier les polymères de l' $\epsilon$ -caprolactone, ne présentent pas de manière naturelle ce comportement de durcissement sous élévation à l'état fondu.

Il est connu d'augmenter la thermorésistance des polymères de l' $\epsilon$ -caprolactone en provoquant leur réticulation par réaction avec des peroxydes organiques ou par irradiation avec des rayonnements gamma. Néanmoins, dans  
25 ces cas, les polymères obtenus se caractérisent par un taux de gel (taux de polymères insolubles) très élevé ayant pour conséquence l'apparition de zones hétérogènes dans les films qu'ils forment et dès lors une mauvaise qualité de surface de ces films. Par ailleurs, on constate très souvent une crevaisson de la  
30 bulle que l'on obtient lors du soufflage, rendant impossible l'obtention d'un film.

Par ailleurs, il est aussi connu d'ajouter de l'amidon aux polymères de l' $\epsilon$ -caprolactone pour que les compositions obtenues présentent les propriétés requises pour donner lieu à la fabrication de films (C. Bastioli, Macromol. Symp., 135, 193-204 (1998)). Malheureusement, les polymères d' $\epsilon$ -caprolactone  
5 présents dans ces compositions se caractérisent de manière désavantageuse par une vitesse de cristallisation trop faible, lorsque la température extérieure est trop élevée, que pour assurer un rendement de production suffisant des films formés.

La présente invention a pour objet des compositions de polyesters aliphatiques thermoplastiques, en particulier de polymères de l' $\epsilon$ -caprolactone,  
10 qui ne présentent pas les inconvénients précités.

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation de ces compositions.

L'invention a également pour objet l'utilisation de ces compositions pour la fabrication de films, de mousses, de flacons ou de produits thermoformés ainsi  
15 que les films, mousses, flacons et produits thermoformés obtenus et l'utilisation des films obtenus pour fabriquer des sacs poubelles, des films pour l'agriculture, des films pour l'emballage, des linceuls, des couches-culottes et des films adhésifs.

A cet effet, l'invention concerne tout d'abord des compositions de  
20 polyesters aliphatiques thermoplastiques caractérisées par une valeur de RMFI comprise entre 1,1 et 2,5.

Par RMFI, on entend désigner, aux fins de la présente invention, le rapport entre deux MFI mesurés à la même température, à savoir le rapport entre le MFI<sub>8/2</sub> obtenu avec une filière cylindrique (hauteur 8 mm +/- 0,025, diamètre  
25 2,095 mm +/- 0,003) et le MFI<sub>0,3/1</sub> obtenu avec une filière conique telle que représentée à la figure 1. La filière conique est caractérisée par un angle du cône de 60° +/- 0,5, un diamètre extérieur de 9,48 mm, un diamètre intérieur de 1,0 mm +/- 0,025, une hauteur totale de 2,55 mm +/- 0,025 et une hauteur de la section cylindrique de 0,3 mm +/- 0,025.

30 Les deux MFI sont obtenus en mesurant la quantité de polymère passant au travers d'une filière calibrée, dont les caractéristiques sont reprises ci-dessus, sous un poids de 5 kg et à une même température. La température de mesure est en général supérieure de 20 à 40 °C à la température de fusion du polyester aliphatique thermoplastique, en particulier supérieure de 20 à 40 °C à la  
35 température de fusion des polymères de l' $\epsilon$ -caprolactone. De préférence, la température de mesure est supérieure de 40 °C à la température de fusion du

polyester aliphatique thermoplastique, en particulier supérieure de 40 °C à la température de fusion des polymères de l' $\epsilon$ -caprolactone. La température de mesure est habituellement de 100 °C pour les homopolymères de l' $\epsilon$ -caprolactone. Les MFI s'expriment en dg/min.

5 La valeur du RMFI est une indication du taux de branchements dans les compositions selon l'invention. Une valeur de RMFI comprise entre 1,1 et 2,5 correspond généralement à un taux de branchements faible mais non nul.

Les compositions selon l'invention se caractérisent habituellement par une valeur de RMFI supérieure ou égale à 1,1, de préférence supérieure ou égale à  
10 1,2, de manière particulièrement préférée supérieure ou égale à 1,3.

Les compositions selon l'invention se caractérisent habituellement par une valeur de RMFI inférieure ou égale à 2,5, de préférence inférieure ou égale à 2, de manière particulièrement préférée inférieure ou égale à 1,8.

Les compositions selon l'invention présentent également un taux de gel  
15 inférieur ou égal à 0,5 %.

Par taux de gel, on entend désigner, aux fins de la présente invention, le taux de polymères insolubles dans le chloroforme extraits au moyen d'un soxhlet après 8 heures.

Les compositions selon l'invention se caractérisent habituellement par un  
20 taux de gel inférieur ou égal à 0,5 %, de préférence égal à zéro.

Les compositions selon l'invention présentent également un comportement de durcissement sous élongation à l'état fondu caractérisé par une augmentation exponentielle de la viscosité élongationnelle en fonction du temps.

Par viscosité élongationnelle, on entend désigner la viscosité  
25 élongationnelle telle que déterminée au moyen d'un rhéomètre, à une température supérieure de 20 à 40 °C à la température de fusion du polyester aliphatique thermoplastique, en particulier à une température supérieure de 20 à 40 °C à la température de fusion des polymères de l' $\epsilon$ -caprolactone (la température est habituellement de 80 °C pour les homopolymères de l' $\epsilon$ -  
30 caprolactone), pour un gradient d'élongation de  $1 \text{ s}^{-1}$ , sur un échantillon obtenu par extrusion et soumis à une relaxation des contraintes internes avant les mesures.

Les compositions selon l'invention se caractérisent de plus en ce que le point d'inflexion correspondant à l'augmentation exponentielle de la viscosité  
35 élongationnelle en fonction du temps est en général inférieur à 3 secondes, de préférence inférieur à 2 secondes.

Par polyesters aliphatiques thermoplastiques, on entend désigner, aux fins de la présente invention, les polyesters et copolyesters aliphatiques dans lesquels les fonctions ester sont séparées par un enchaînement d'au moins 2 atomes de carbone, éventuellement substitués.

5 A titre de tels polyesters ou copolyesters, on peut notamment citer ceux dérivés des hydroxyalcanoates, en particulier du 3-hydroxybutyrate, du 3-hydroxyvalérate et du 3-hydroxypropionate, mais aussi le polybutylène succinate et les polymères de l' $\epsilon$ -caprolactone.

Les polymères de l' $\epsilon$ -caprolactone sont tout particulièrement préférés.

10 Les polyesters aliphatiques thermoplastiques des compositions selon l'invention sont donc de préférence des polymères de l' $\epsilon$ -caprolactone.

Par polymères de l' $\epsilon$ -caprolactone, on entend désigner aussi bien les homopolymères de l' $\epsilon$ -caprolactone que les copolymères à teneur prépondérante en  $\epsilon$ -caprolactone, par exemple au moins 50 % en poids, avec d'autres  
15 monomères, de préférence avec d'autres lactones cycliques. Parmi ces lactones cycliques, on peut citer par exemple la  $\beta$ -propiolactone, la  $\gamma$ -butyrolactone, la  $\delta$ -valérolactone, la 1,4-dioxane-2-one, la 1,4-dioxépane-2-one, la 1,5-dioxépane-2-one, le glycolide (1,4-dioxane-2,5-dione) et leurs dérivés substitués ainsi que le L-lactide, le D-lactide, le DL-lactide.

20 Les polymères de l' $\epsilon$ -caprolactone sont de préférence des homopolymères de l' $\epsilon$ -caprolactone.

Les compositions de polyesters aliphatiques thermoplastiques, en particulier de polymères de l' $\epsilon$ -caprolactone, se caractérisent également généralement par une relation quasi linéaire (absence d'un plateau Newtonien)  
25 entre la viscosité dynamique et la fréquence lorsque celles-ci sont portées en graphique logarithmique.

La viscosité dynamique est habituellement mesurée à une température supérieure de 20 à 40 °C à la température de fusion du polyester aliphatique thermoplastique, en particulier à une température supérieure de 20 à 40 °C à la  
30 température de fusion des polymères de l' $\epsilon$ -caprolactone (la température est habituellement de 80 °C pour les homopolymères de l' $\epsilon$ -caprolactone), entre 0,1 et 100 rad/s, au moyen d'un rhéogoniomètre à déformation imposée sur un échantillon d'un diamètre de 25 mm et d'une épaisseur de 2 mm coupé dans une plaque pressée, placé entre deux plateaux parallèles et soumis à une déformation.

35 Les compositions selon l'invention se caractérisent en outre habituellement par une valeur de  $\tan \delta$ , à une température supérieure de 20 à 40 °C à la

température de fusion du polyester aliphatique thermoplastique, en particulier à une température supérieure de 20 à 40 °C à la température de fusion des polymères de l' $\epsilon$ -caprolactone (la température est en général de 80 °C pour les homopolymères de l' $\epsilon$ -caprolactone) et 0,1 rad/sec, inférieure ou égale à 5, de préférence inférieure ou égale à 2,5.

Par  $\tan \delta$ , on entend désigner, aux fins de la présente invention, le rapport entre le module de perte  $G''$  et le module élastique  $G'$ , mesurés à une même température supérieure de 20 à 40 °C à la température de fusion du polyester aliphatique thermoplastique, en particulier à une même température supérieure de 20 à 40 °C à la température de fusion des polymères de l' $\epsilon$ -caprolactone (la température est en général de 80 °C pour les homopolymères de l' $\epsilon$ -caprolactone), au moyen d'un rhéogoniomètre à déformation imposée sur un échantillon, placé entre 2 plateaux parallèles et soumis à une déformation, d'un diamètre de 25 mm et d'une épaisseur de 2 mm, coupé dans un plaque pressée.

Les compositions selon l'invention se caractérisent en outre habituellement par une cristallisation plus rapide que les compositions correspondantes caractérisées par une valeur de RMFI comprise entre 0,85 et 1,05.

Ainsi, les compositions selon l'invention présentent habituellement une température de cristallisation, mesurée par analyse thermique différentielle, au premier passage de refroidissement, après avoir effacer l'histoire thermique de celles-ci et avec une vitesse de balayage de 10 °K/min, au moins 1 °C plus élevée que celle des compositions correspondantes caractérisées par une valeur de RMFI comprise entre 0,85 et 1,05.

Par compositions correspondantes caractérisées par une valeur de RMFI comprise entre 0,85 et 1,05, on entend désigner, aux fins de la présente invention, les compositions correspondant à tout point de vue aux compositions selon l'invention, mais qui se caractérisent par une valeur de RMFI comprise entre 0,85 et 1,05. Une telle valeur de RMFI comprise entre 0,85 et 1,05 correspond généralement à un taux de branchement nul.

De façon alternative, la cinétique de cristallisation peut être mise en évidence par des mesures de la viscosité dynamique en fonction du temps, pour une fréquence de déformation et un traitement thermique donnés. Les compositions selon l'invention présentent ainsi une vitesse de cristallisation telle que le rapport entre cette vitesse de cristallisation et la vitesse de cristallisation des compositions correspondantes caractérisées par une valeur de RMFI comprise entre 0,85 et 1,05, mesurées à la même température, est supérieur à 1.

Par vitesse de cristallisation, on entend désigner, aux fins de la présente invention, la vitesse à laquelle les cristaux croissent dans les compositions selon l'invention.

La vitesse de cristallisation peut être déterminée au moyen d'un  
5 rhéogoniomètre à déformation imposée. Des mesures de la viscosité dynamique en fonction du temps, pour une fréquence de déformation donnée, sont réalisées sur un échantillon soumis à un traitement thermique déterminé de manière à  
10 suivre l'évolution de cette propriété rhéologique tout au long du processus de cristallisation. La pente de la courbe observée lorsque la viscosité dynamique augmente lors de la cristallisation est une mesure de la vitesse de cristallisation.

Les compositions selon l'invention présentent de préférence une vitesse de cristallisation telle que le rapport entre cette vitesse de cristallisation et la vitesse de cristallisation des compositions correspondantes caractérisées par une valeur de RMFI comprise entre 0,85 et 1,05, mesurées à la même température, est  
15 supérieur à 1,25, de manière particulièrement préférée supérieur à 1,5.

Les compositions selon l'invention présentent également un temps d'induction pour la cristallisation tel que le rapport entre ce temps d'induction et le temps d'induction des compositions correspondantes caractérisées par une valeur de RMFI comprise entre 0,85 et 1,05, mesurés à la même température, est  
20 inférieur à 1.

Par temps d'induction pour la cristallisation, on entend désigner, aux fins de la présente invention, le temps nécessaire pour que la nucléation se produise dans les compositions selon l'invention.

Le temps d'induction pour la cristallisation correspond au temps pendant  
25 lequel la viscosité dynamique reste constante avant d'augmenter significativement lors des mesures de viscosité dynamique en fonction du temps explicitées ci-dessus.

Les compositions selon l'invention présentent de préférence un temps d'induction pour la cristallisation tel que le rapport entre ce temps d'induction et le temps d'induction des compositions correspondantes caractérisées par une  
30 valeur de RMFI comprise entre 0,85 et 1,05, mesurés à la même température, est inférieur à 0,85, de manière particulièrement préférée inférieur à 0,7.

Les compositions selon l'invention comprennent de préférence un polyester aliphatique thermoplastique, en particulier un polymère de  
35 l' $\epsilon$ -caprolactone, dont la masse moléculaire moyenne en nombre, mesurée par chromatographie par perméation de gel, est supérieure ou égale à 10 000 g/mole.

La masse moléculaire moyenne en nombre du polyester aliphatique thermoplastique, en particulier du polymère de l' $\epsilon$ -caprolactone, est de préférence supérieure ou égale à 10 000, de manière particulièrement préférée supérieure ou égale à 25 000, de manière tout particulièrement préférée supérieure ou égale à 40 000 g/mole.

De préférence, les compositions selon l'invention comprennent un polyester aliphatique thermoplastique, en particulier un polymère de l' $\epsilon$ -caprolactone, dont la masse moléculaire moyenne en nombre, mesurée par chromatographie par perméation de gel, est inférieure ou égale à 200 000 g/mole.

La masse moléculaire moyenne en nombre du polyester aliphatique thermoplastique, en particulier du polymère de l' $\epsilon$ -caprolactone, est de préférence inférieure ou égale à 200 000, de manière particulièrement préférée inférieure ou égale à 175 000, de manière tout particulièrement préférée inférieure ou égale à 150 000 g/mole.

Par masse moléculaire moyenne en nombre mesurée par chromatographie par perméation de gel, on entend désigner la masse moléculaire moyenne en nombre mesurée par chromatographie par perméation de gel, au moyen d'une colonne de type Polymer Laboratories Mix-C et d'un réfractomètre de type Waters Differential Refractometer R401. La concentration de l'échantillon est de 20 mg/ml et le débit de 1 ml/min. Les standards utilisés sont des standards polystyrène. Dans le cas particulier des polymères de l' $\epsilon$ -caprolactone, le solvant utilisé est le chloroforme et le facteur de conversion utilisé est de 0,6.

Le polyester aliphatique thermoplastique, en particulier le polymère de l' $\epsilon$ -caprolactone, des compositions selon l'invention consiste généralement en un polymère unique.

Le polyester aliphatique thermoplastique des compositions selon l'invention peut également résulter du mélange d'au moins deux polyesters aliphatiques thermoplastiques. En particulier, le polymère de l' $\epsilon$ -caprolactone des compositions selon l'invention peut également résulter du mélange d'au moins deux polymères de l' $\epsilon$ -caprolactone.

Le polyester aliphatique thermoplastique, en particulier le polymère de l' $\epsilon$ -caprolactone, peut résulter du mélange d'au moins deux polyesters aliphatiques thermoplastiques, en particulier d'au moins deux polymères de l' $\epsilon$ -caprolactone, de masses moléculaires moyennes en nombre différentes mais telles que le polyester aliphatique thermoplastique, en particulier le polymère de

l' $\epsilon$ -caprolactone, des compositions selon l'invention se caractérise par une masse moléculaire moyenne en nombre telle que définie ci-dessus.

De préférence, le polyester aliphatique thermoplastique, en particulier le polymère de l' $\epsilon$ -caprolactone, des compositions selon l'invention résulte du mélange de 0,1 à 99,9 % en poids de la quantité totale de polymères, d'un polyester aliphatique thermoplastique, en particulier d'un polymère de l' $\epsilon$ -caprolactone, de faible masse moléculaire et de 99,9 à 0,1 % en poids de la quantité totale de polymères, d'un polyester aliphatique thermoplastique, en particulier d'un polymère de l' $\epsilon$ -caprolactone, de masse moléculaire élevée.

De manière particulièrement préférée, le polyester aliphatique thermoplastique, en particulier le polymère de l' $\epsilon$ -caprolactone, des compositions selon l'invention résulte du mélange de 0,1 à 80 % en poids de la quantité totale de polymères, d'un polyester aliphatique thermoplastique, en particulier d'un polymère de l' $\epsilon$ -caprolactone, de faible masse moléculaire et de 99,9 à 20 % en poids de la quantité totale de polymères, d'un polyester aliphatique thermoplastique, en particulier d'un polymère de l' $\epsilon$ -caprolactone, de masse moléculaire élevée.

De manière tout particulièrement préférée, le polyester aliphatique thermoplastique, en particulier le polymère de l' $\epsilon$ -caprolactone, des compositions selon l'invention résulte du mélange de 0,1 à 70 % en poids de la quantité totale de polymères, d'un polyester aliphatique thermoplastique, en particulier d'un polymère de l' $\epsilon$ -caprolactone, de faible masse moléculaire et de 99,9 à 30 % en poids de la quantité totale de polymères, d'un polyester aliphatique thermoplastique, en particulier d'un polymère de l' $\epsilon$ -caprolactone, de masse moléculaire élevée.

De manière vraiment préférée, le polyester aliphatique thermoplastique, en particulier le polymère de l' $\epsilon$ -caprolactone, des compositions selon l'invention résulte du mélange de 10 à 60 % en poids de la quantité totale de polymères, d'un polyester aliphatique thermoplastique, en particulier d'un polymère de l' $\epsilon$ -caprolactone, de faible masse moléculaire et de 90 à 40 % en poids de la quantité totale de polymères, d'un polyester aliphatique thermoplastique, en particulier d'un polymère de l' $\epsilon$ -caprolactone, de masse moléculaire élevée.

Le polyester aliphatique thermoplastique, en particulier le polymère de l' $\epsilon$ -caprolactone, de faible masse moléculaire a habituellement une masse moléculaire moyenne en nombre, mesurée par chromatographie par perméation de gel, supérieure ou égale à 10 000 g/mole et inférieure ou égale à 60 000

g/mole et le polyester aliphatique thermoplastique, en particulier le polymère de l' $\epsilon$ -caprolactone, de masse moléculaire élevée a habituellement une masse moléculaire moyenne en nombre, mesurée par chromatographie par perméation de gel, supérieure à 60 000 g/mole et inférieure ou égale à 200 000 g/mole.

5 Le polyester aliphatique thermoplastique, en particulier le polymère de l' $\epsilon$ -caprolactone, de faible masse moléculaire a habituellement une masse moléculaire moyenne en nombre, mesurée par chromatographie par perméation de gel, inférieure ou égale à 60 000 g/mole.

10 Le polyester aliphatique thermoplastique, en particulier le polymère de l' $\epsilon$ -caprolactone, de faible masse moléculaire a habituellement une masse moléculaire moyenne en nombre, mesurée par chromatographie par perméation de gel, supérieure ou égale à 10 000, de préférence supérieure ou égale à 25 000, de manière particulièrement préférée supérieure ou égale à 40 000 g/mole.

15 Le polyester aliphatique thermoplastique, en particulier le polymère de l' $\epsilon$ -caprolactone, de masse moléculaire élevée a habituellement une masse moléculaire moyenne en nombre, mesurée par chromatographie par perméation de gel, supérieure à 60 000 g/mole.

20 Le polyester aliphatique thermoplastique, en particulier le polymère de l' $\epsilon$ -caprolactone, de masse moléculaire élevée a habituellement une masse moléculaire moyenne en nombre mesurée par chromatographie par perméation de gel inférieure ou égale à 200 000, de préférence inférieure ou égale à 175 000, de manière particulièrement préférée inférieure ou égale à 150 000 g/mole.

25 Les compositions selon l'invention peuvent en outre comprendre une certaine quantité d'autres polymères biodégradables tels que par exemple l'acide polylactique, l'amidon natif ou thermoplastique et la cellulose modifiée ou non modifiée.

30 Les compositions selon l'invention peuvent en outre comprendre un ou plusieurs additifs usuels des polyesters aliphatiques thermoplastiques, en particulier des polymères de l' $\epsilon$ -caprolactone, tels que par exemple des agents stabilisants, des additifs anti-oxydants, des agents antistatiques, des colorants organiques ou minéraux, des agents anti-blocking, des agents nucléants et des matières de charge, etc.

De préférence, les compositions selon l'invention comprennent en outre au moins une matière de charge.

35 Toute matière de charge habituelle des polyesters aliphatiques thermoplastiques, en particulier des polymères de l' $\epsilon$ -caprolactone, peut être

utilisée. Parmi celles-ci, on peut citer par exemple les noirs de carbone neutres ou basiques, les oxydes métalliques (en particulier l'oxyde de fer), la silice, le kaolin, le mica, le talc, les zéolites, les fibres de verre, les fibres naturelles (lin, bois, sisal), les matières de charge biodégradables (papier recyclé, amidon natif) et le carbonate de calcium. Les matières de charge peuvent également être traitées en surface pour faciliter leur dispersion dans les compositions selon l'invention.

Une matière de charges particulièrement préférée est le carbonate de calcium.

Les compositions selon l'invention comprennent habituellement jusqu'à 80 % en poids, de préférence jusqu'à 60 % en poids, de manière particulièrement préférée jusqu'à 50 % en poids, de manière tout particulièrement préférée jusqu'à 40 % en poids d'au moins une matière de charge.

Les compositions selon l'invention peuvent aussi comprendre également au moins un agent stabilisant.

Tout les agents stabilisants des polyesters aliphatiques thermoplastiques, en particulier des polymères de l' $\epsilon$ -caprolactone, peuvent être utilisés. Des agents stabilisants particulièrement préférés sont les composés comprenant un groupement phénol stériquement encombré, les composés phosphorés et leurs mélanges. Il s'agit par exemple de composés, tels que le 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-t-butyl-4-hydroxybenzyl)benzène, le pentaérythrityle tétrakis-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphénylpropionate), le tris-(2,4-di-t-butylphényl)phosphite ou le mélange de pentaérythrityle tétrakis-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphénylpropionate) et de tris-(2,4-di-t-butylphényl)phosphite, de préférence en quantités égales. Un agent stabilisant qui convient bien est le 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-t-butyl-4-hydroxybenzyl)benzène.

Les compositions selon l'invention peuvent être obtenues par n'importe quel procédé. De bons résultats sont obtenus si elles sont préparées au moyen du procédé selon l'invention.

L'invention concerne également un procédé de préparation de compositions de polyesters aliphatiques thermoplastiques selon lequel on fait réagir en masse fondue dans une extrudeuse, un polyester aliphatique thermoplastique avec un générateur de radicaux en une quantité comprise entre 0,01 et 0,2 % en poids par rapport au polyester aliphatique thermoplastique.

Les polyesters aliphatiques thermoplastiques sont définis ci-dessus et sont de préférence des polymères de l' $\epsilon$ -caprolactone.

Le générateur de radicaux est en général mis en œuvre dans le procédé selon l'invention en une quantité suffisante pour permettre la réaction entre le générateur de radicaux et le polyester aliphatique thermoplastique, en particulier le polymère de l' $\epsilon$ -caprolactone. Par ailleurs, il est souhaitable que la quantité ne  
5 dépasse pas la quantité nécessaire car tout excès de générateur de radicaux peut entraîner une réticulation des polymères présents.

La quantité de générateur de radicaux est généralement comprise entre 0,01 et 0,2 % en poids par rapport au polyester aliphatique thermoplastique, en particulier par rapport au polymère de l' $\epsilon$ -caprolactone.

10 La quantité est habituellement au moins égale à 0,01, de préférence au moins égale à 0,025, de manière particulièrement préférée d'au moins 0,05 % en poids par rapport au polyester aliphatique thermoplastique, en particulier par rapport au polymère de l' $\epsilon$ -caprolactone. En général, la quantité est d'au plus 0,2, de préférence elle est d'au plus 0,15, de manière particulièrement préférée elle  
15 est d'au plus 0,125 % en poids par rapport au polyester aliphatique thermoplastique, en particulier par rapport au polymère de l' $\epsilon$ -caprolactone.

A titre de générateur de radicaux, on utilise de préférence un peroxyde organique, et plus particulièrement un alkylperoxyde. Parmi ceux-ci, on peut citer le peroxyde de t-butylcumyle, le 1,3-di(2-t-butylperoxyisopropyl)benzène,  
20 le 2,5-diméthyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane, le di(t-butyl)peroxyde et le 2,5-diméthyl-2,5-di(t-butylperoxy)-3-hexyne. Le 2,5-diméthyl-2,5-di-t-butylperoxy-hexane (DHBP) est particulièrement préféré.

Le générateur de radicaux peut être introduit de quelque manière que ce soit pour autant qu'il soit introduit de manière continue dans le temps et qu'il  
25 soit bien dispersé dans la matière en fusion. Ainsi, par exemple, le générateur de radicaux peut être introduit par pulvérisation par exemple au moyen d'un injecteur de type spray ou d'un vaporisateur.

De préférence, le générateur de radicaux est introduit dans l'extrudeuse en mélange avec le dioxyde de carbone, par le biais d'un polyester aliphatique  
30 thermoplastique le contenant ou par le biais d'une matière de charge le contenant.

Selon un premier mode préféré de l'invention, le générateur de radicaux est introduit dans l'extrudeuse en mélange avec le dioxyde de carbone. Tout dispositif permettant le mélange du générateur de radicaux et du dioxyde de  
35 carbone et l'introduction de ce mélange dans l'extrudeuse peut être utilisé à cette

fin. Selon les conditions de température et de pression, le dioxyde de carbone peut être à l'état liquide, gazeux ou supercritique.

Selon un deuxième mode préféré de l'invention, le générateur de radicaux est introduit dans l'extrudeuse par le biais d'un polyester aliphatique thermoplastique, de préférence un polymère de l' $\epsilon$ -caprolactone, contenant le  
5 générateur de radicaux.

Selon une première variante, le générateur de radicaux, de préférence le DHBP, est introduit dans l'extrudeuse sous la forme d'un mélange d'un polyester aliphatique thermoplastique, de préférence d'un polymère de l' $\epsilon$ -  
10 caprolactone, à l'état solide avec le générateur de radicaux, de préférence le DHBP, également à l'état solide. De manière particulièrement préférée, le polymère de l' $\epsilon$ -caprolactone se présente sous la forme d'une poudre dont les particules ont une taille inférieure ou égale à 100  $\mu\text{m}$ . De manière particulièrement préférée, le DHBP se présente sous la forme d'une poudre de  
15 talc imprégnée avec le DHBP.

Selon une seconde variante, le générateur de radicaux, de préférence le DHBP, est introduit dans l'extrudeuse par le biais d'un polyester aliphatique thermoplastique, de préférence un polymère de l' $\epsilon$ -caprolactone, préalablement imprégné avec le générateur de radicaux, de préférence le DHBP, lors d'un  
20 prétraitement.

Selon un troisième mode préféré de l'invention, le générateur de radicaux est introduit dans l'extrudeuse par le biais d'une matière de charge contenant le générateur de radicaux. De manière particulièrement préférée, le DHBP est introduit sous la forme d'un mélange de carbonate de calcium à l'état solide et de  
25 DHBP à l'état solide, par exemple sous la forme d'une poudre de talc imprégnée avec le DHBP.

Par réaction en masse fondue, on entend désigner aux fins de la présente invention, toute réaction en l'absence substantielle de solvant ou de diluant et à une température au moins égale à la température de fusion des polyesters  
30 aliphatiques thermoplastiques, en particulier des polymères de l' $\epsilon$ -caprolactone.

Par extrudeuse, on entend désigner tout dispositif continu comprenant au moins une zone d'alimentation et, à sa sortie, une zone d'évacuation précédée d'une zone de compression, cette dernière forçant la masse fondue à passer au travers de la zone d'évacuation. La zone d'évacuation peut en outre être suivie  
35 d'un dispositif de granulation ou d'un dispositif donnant à la matière extrudée une forme profilée, telle qu'un film ou une paraison de flacon. Avantageusement, il

sera fait appel à des extrudeuses connues basées sur le travail de deux vis, qu'elles soient co- ou contra-rotatives.

De préférence, l'extrudeuse utilisée dans le procédé selon la présente invention est aménagée de manière à ce qu'elle comprenne successivement une zone d'alimentation, une zone de fusion de la matière, une zone  
5 d'homogénéisation, une zone de réaction, facultativement une zone d'introduction d'additifs, facultativement une zone de dégazage et une zone d'évacuation précédée d'une zone de compression. Chacune de ces zones a une fonction bien spécifique et se trouve à une température bien spécifique.

10 La zone d'alimentation a pour fonction d'assurer l'alimentation du ou des polymères. Elle se trouve habituellement à une température inférieure ou égale à 20 °C.

La zone de fusion de la matière a pour fonction d'assurer la mise en fusion de la matière.

15 La zone d'homogénéisation a pour fonction d'homogénéiser la matière en fusion.

La zone de réaction a pour fonction d'assurer la réaction.

La température dans la zone de fusion et dans la zone d'homogénéisation de la matière est habituellement supérieure ou égale à la température de fusion  
20 du polymère et inférieure ou égale à la température à laquelle le temps de demi-vie du générateur de radicaux est dix fois supérieur au temps de résidence de la matière dans la zone.

La température dans la zone de réaction est habituellement supérieure ou égale à la température à laquelle le temps de demi-vie du générateur de radicaux  
25 est inférieur ou égal au temps de séjour de la matière dans cette zone.

La zone d'introduction d'additifs, a pour fonction d'assurer l'introduction d'additifs lorsque ceux-ci sont ajoutés. La température de cette zone est habituellement la même que celle de la zone de réaction ou est légèrement plus élevée.

30 La zone de dégazage a pour fonction de permettre l'élimination des produits de décomposition volatils du générateur de radicaux. La température de cette zone est la habituellement même que celle de la zone de réaction ou est légèrement inférieure.

La zone de compression a pour fonction de compresser la matière afin de la  
35 forcer au travers de la zone d'évacuation. La température dans la zone de compression est habituellement fonction de la viscosité de la matière à évacuer.

La zone d'évacuation a pour fonction d'assurer l'évacuation de la matière. La température dans la zone d'évacuation est habituellement fonction de la viscosité de la matière à évacuer.

5 Lorsque le générateur de radicaux est introduit dans l'extrudeuse en mélange avec le dioxyde de carbone, il est de préférence introduit dans la zone de fusion de la matière de l'extrudeuse.

10 Lorsque le générateur de radicaux est introduit dans l'extrudeuse par le biais d'un polyester aliphatique thermoplastique, en particulier d'un polymère de l' $\epsilon$ -caprolactone, il est de préférence introduit dans la zone d'alimentation de l'extrudeuse.

Lorsque le générateur de radicaux est introduit dans l'extrudeuse par le biais d'une matière de charge contenant le générateur de radicaux, il est introduit de préférence dans la zone d'alimentation de l'extrudeuse.

15 Au cours du procédé, on peut incorporer à un endroit quelconque, un ou plusieurs additifs usuels des polyesters aliphatiques thermoplastiques, en particulier des polymères de l' $\epsilon$ -caprolactone, tels que ceux décrits ci-dessus.

Dans une forme préférée du procédé, au moins une matière de charge est ajoutée pendant le procédé.

20 Les matières de charge préférées sont celles décrites ci-dessus. Une matière de charge tout particulièrement préférée est le carbonate de calcium.

Dans le procédé selon l'invention, on ajoute habituellement jusqu'à 80 % en poids, de préférence jusqu'à 60 % en poids, de manière particulièrement préférée jusqu'à 50 % en poids, de manière tout particulièrement préférée jusqu'à 40 % en poids d'au moins une matière de charge.

25 Dans le procédé selon l'invention, on peut aussi ajouter par exemple au moins un agent stabilisant.

Les agents stabilisants préférés sont ceux décrits ci-dessus. Un agent stabilisant qui convient bien est le 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-t-butyl-4-hydroxybenzyl)benzène.

30 Lorsqu'un agent stabilisant est ajouté, il l'est de préférence en même temps que la matière de charge. Ceux-ci sont alors de préférence introduits dans la zone d'introduction des additifs.

35 L'invention concerne en outre les compositions de polyesters aliphatiques thermoplastiques, en particulier les polymères de l' $\epsilon$ -caprolactone, résultant du procédé selon l'invention.

La présente invention concerne également l'utilisation des compositions selon l'invention pour la fabrication de films, de mousses, de flacons ou de produits thermoformés.

5 L'invention concerne également les films obtenus au départ des compositions selon l'invention. De préférence, les films obtenus sont produits par extrusion soufflage.

L'invention concerne également l'utilisation des films obtenus pour la fabrication de sacs poubelles, de films pour l'agriculture, de films pour l'emballage, de linceuls, de couches-culottes et de films adhésifs.

10 L'invention concerne également les mousses obtenues au départ des compositions selon l'invention.

L'invention concerne également les flacons obtenus au départ des compositions selon l'invention.

15 L'invention concerne également les produits thermoformés obtenus au départ des compositions selon l'invention.

Les compositions de polyesters aliphatiques thermoplastiques, en particulier de polymères de l' $\epsilon$ -caprolactone, selon l'invention se caractérisent donc de manière avantageuse par un comportement rhéologique (viscosité élongationnelle,  $\tan \delta$ , viscosité dynamique) tel qu'elles se caractérisent par une  
20 augmentation de la résistance à la déformation lors du soufflage, d'où un procédé de soufflage extrêmement stable et la formation de bulles extrêmement stables et d'épaisseur homogène.

Les compositions selon l'invention se caractérise en outre par un taux de gel (taux de polymères insolubles) très faible, voire nul, donnant lieu à des films  
25 ne présentant pas ou très peu de zones hétérogènes et présentant dès lors une très bonne qualité de surface et une transparence adaptée aux applications visées.

Les compositions selon l'invention se caractérisent en outre par une vitesse de cristallisation plus grande que les compositions correspondantes selon l'art  
30 antérieur. Grâce à cela, le rendement de production des films réalisés est moins sensible au refroidissement et à la température ambiante.

Les films, mousses, flacons ou produits thermoformés obtenus au départ des compositions selon l'invention sont de plus biodégradables. Enfin, les films obtenus se caractérisent également par une très bonne imprimabilité.

35 Les exemples qui suivent servent à illustrer la présente invention sans pour autant en limiter la portée.

Poly-ε-caprolactones

Les poly-ε-caprolactones utilisées sont les poly-ε-caprolactones commerciales CAPA<sup>®</sup>650 et CAPA<sup>®</sup>680 vendues par SOLVAY INTEROX.

Elles sont caractérisées par :

- 5 - Une masse moléculaire moyenne en nombre de 44 000 g/mole pour les poly-ε-caprolactones CAPA<sup>®</sup>650 et de 70 000 g/mole pour la poly-ε-caprolactone CAPA<sup>®</sup>680. La masse moléculaire moyenne en nombre est mesurée par chromatographie par perméation de gel, en utilisant le chloroforme comme solvant, au moyen d'une colonne de type Polymer Laboratories Mix-C et d'un
- 10 réfractomètre de type Waters Differential Refractometer R401. La concentration de l'échantillon est de 20 mg/ml et le débit de 1 ml/min. Les standards utilisés sont des standards polystyrène et le facteur de conversion utilisé est de 0,6.
- Une température de fusion de 58-60 °C pour les poly-ε-caprolactones CAPA<sup>®</sup>650 et pour la poly-ε-caprolactone CAPA<sup>®</sup>680. La température de
- 15 fusion est mesurée par analyse thermique différentielle, au deuxième passage et avec une vitesse de balayage de 10 °K/min.

La poly-ε-caprolactone CAPA<sup>®</sup> 65100 vendue par SOLVAY INTEROX a également été utilisée. Cette poly-ε-caprolactone est chimiquement identique à la

20 poly-ε-caprolactone CAPA<sup>®</sup> 650 mais est fournie sous la forme d'une poudre dont les particules ont une taille inférieure ou égale à 100 µm.

Générateur de radicaux

Le générateur de radicaux utilisé est le 2,5-diméthyl-2,5-di-t-butylperoxyhexane (DHBP) vendu sous la marque LUPERSOL<sup>®</sup> 101 par

25 PEROXID CHEMIE ou le 2,5-diméthyl-2,5-di-t-butylperoxyhexane (DHBP) absorbé sur du talc, vendu sous la dénomination DHBP-45-IC par PEROXID CHEMIE.

Matière de charge

La matière de charge, lorsqu'elle est utilisée, est le carbonate de calcium

30 vendu sous la marque OMYA BLH<sup>TM</sup> par OMYA Bénélux.

Agent stabilisant

L'agent stabilisant, lorsqu'il est utilisé, est le 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-t-butyl-4-hydroxybenzyl)benzène vendu sous la marque IRGANOX<sup>®</sup>1330 par CIBA.

### Extrudeuses

Une première extrudeuse utilisée est l'extrudeuse double vis co-rotative WERNER & PFLEIDERER ZSK<sup>®</sup> 40. Le diamètre des vis est de 40 mm et leur longueur est de 1360 mm. La vitesse de rotation des vis est de 200 rpm  
5 (rotations par minute).

L'extrudeuse est aménagée de manière à ce qu'elle comprenne successivement une zone d'alimentation, une zone de fusion de la matière, une zone d'homogénéisation, une zone de réaction, facultativement une zone d'introduction d'additifs et une zone d'évacuation précédée d'une zone de  
10 compression. Chacune de ces zones se trouve à une température bien spécifique.

La zone d'alimentation en polymères de l' $\epsilon$ -caprolactone se trouve à une température inférieure ou égale à 20 °C.

La zone de fusion de la matière se trouve à une température de 130 °C. Le DHBP est introduit dans cette zone en mélange avec le dioxyde de carbone au  
15 moyen du dispositif d'introduction décrit ci-dessous.

La zone d'homogénéisation se trouve à une température de 130 °C.

La zone de réaction se trouve à une température de 180 °C.

La zone d'introduction des additifs (matière de charge et agent stabilisant), lorsqu'ils sont ajoutés, se trouve à une température de 180 °C.

20 La zone de compression est à une température de 180 °C

La zone d'évacuation est à une température de 180 °C.

Une seconde extrudeuse utilisée est l'extrudeuse double vis co-rotative WERNER & PFLEIDERER ZSK<sup>®</sup> 58. Le diamètre des vis est de 58 mm et leur longueur est de 2160 mm. La vitesse de rotation des vis est de 200 rpm  
25 (rotations par minute).

L'extrudeuse est aménagée de manière à ce qu'elle comprenne successivement une zone d'alimentation, une zone de fusion de la matière, une zone d'homogénéisation, une zone de réaction, facultativement une zone d'introduction d'additifs et une zone de compression-évacuation précédée d'une  
30 zone de dégazage. Chacune de ces zones se trouve à une température bien spécifique.

La zone d'alimentation en polymères de l' $\epsilon$ -caprolactone se trouve à une température inférieure ou égale à 20 °C. le DHBP est introduit dans cette zone sous la forme d'un mélange avec un polymère de l' $\epsilon$ -caprolactone.

35 La zone de fusion de la matière se trouve à une température de 120 °C.

La zone d'homogénéisation se trouve à une température de 120 °C.

La zone de réaction se trouve à une température de 180 °C.

La zone de dégazage est à une température de 160 °C

La zone de compression-évacuation est à une température de 120 °C.

Dispositif d'introduction du DHBP LUPERSOL<sup>®</sup> 101 en mélange avec le  
5 dioxyde de carbone

Le dispositif d'introduction du peroxyde organique en mélange avec le dioxyde de carbone est schématiquement représenté à la figure 2.

10 Le DHBP LUPERSOL<sup>®</sup> 101 contenu dans le réservoir 6 est alimenté à la chambre de mélange 2 par l'intermédiaire de la pompe 1. Le dioxyde de carbone liquide contenu dans le réservoir 4 est refroidi à -10 °C dans le cryothermostat 3 avant d'être alimenté dans la chambre de mélange 2 par l'intermédiaire d'une pompe 1'. Le mélange du DHBP et du dioxyde de carbone liquide réalisé dans la chambre de mélange est ensuite évacué dans l'injecteur 7 dont la pression est

15 Le réservoir de dioxyde de carbone liquide 4 est une bonbonne sous pression de dioxyde de carbone.

Les pompes 1 et 1' sont des pompes du type GILSON 305 ou 306. La tête de la pompe 1' prévue pour le dioxyde de carbone est équipée d'un thermostat kit 5/10/25SG de GILSON qui permet de refroidir la tête à -10°C. Le liquide  
20 refroidissant est l'isopropanol refroidi dans un cryo-thermostat type JUBALO F30.

Ce même cryo-thermostat est utilisé pour refroidir le dioxyde de carbone liquide (cryo-thermostat 3)

25 La chambre de mélange 2 est un mélangeur analytique muni d'une hélice du type GILSON 811C.

L'injecteur 7 est un injecteur permettant de travailler sous haute pression (supérieure à 74 bar).

30 Un capteur de pression 5 du type GILSON 806 est placé entre la pompe 1' et la chambre de mélange 2 afin de relever la pression dans l'injecteur (entre 90 et 120 bar).

L'injecteur du dispositif d'introduction est disposé perpendiculairement au fourreau de l'extrudeuse et débouche tangentiellement au filet de la vis d'extrusion. Il est précisément disposé perpendiculairement à la zone de fusion de l'extrudeuse. Le dioxyde de carbone se trouve généralement à l'état  
35 supercritique au niveau de l'injecteur.

### Réalisation du mélange du DHBP-45-IC avec la poly- $\epsilon$ -caprolactone CAPA<sup>®</sup> 65100

Le 2,5-diméthyl-2,5-di-t-butylperoxyhexane DHBP-45-IC a été mélangé avec la poly- $\epsilon$ -caprolactone CAPA<sup>®</sup> 65100 dans un mélangeur agité à vitesse  
5 lente, à raison de 30 g de DHBP-45-IC par kg de poly- $\epsilon$ -caprolactone CAPA<sup>®</sup> 65100.

### Caractérisation des compositions obtenues

Les compositions obtenues sont caractérisés par :

- les mesures des MFI pour la détermination du RMFI,
- 10 - la mesure du taux de gel,
- la mesure de la masse moléculaire moyenne en nombre,
- la mesure de leur température de cristallisation,
- les mesures de rhéométrie dynamique (ARES) pour la détermination de la vitesse de cristallisation et du temps d'induction, d'une part, et pour la  
15 détermination des propriétés viscoélastiques (viscosité dynamique,  $\tan \delta$ ) en fonction de la fréquence, d'autre part,
- les mesures de rhéométrie élongationnelle (RME) pour la détermination de la viscosité élongationnelle.

### Détermination du RMFI

20 Le RMFI est obtenu en calculant le rapport entre le MFI<sub>8/2</sub> obtenu avec une filière cylindrique (hauteur 8 mm +/- 0,025, diamètre 2,095 mm +/- 0,003) et le MFI<sub>0,3/1</sub> obtenu avec une filière conique telle que représentée à la figure 1. La filière conique est caractérisée par un angle du cône de 60° +/- 0,5, un diamètre extérieur de 9,48 mm, un diamètre intérieur de 1,0 mm +/- 0,025, une  
25 hauteur totale de 2,55 mm +/- 0,025 et une hauteur de la section cylindrique de 0,3 mm +/- 0,025. Les deux MFI sont obtenus en mesurant la quantité de polymère passant au travers d'une filière calibrée, dont les caractéristiques sont reprises ci-dessus, à une température de 100 °C et sous l'action d'une masse de 5 kg et à une même température. Les MFI s'expriment en dg/min.

### Mesure du taux de gel

Le taux de gel est le taux de polymères insolubles dans le chloroforme extraits au moyen d'un soxhlet après 8 heures.

### Mesure de la masse moléculaire moyenne en nombre

35 La masse moléculaire moyenne en nombre est mesurée par chromatographie par perméation de gel, en utilisant le chloroforme comme solvant, au moyen d'une colonne de type Polymer Laboratories Mix-C et d'un

réfractomètre de type Waters Differential Refractometer R401. La concentration de l'échantillon est de 20 mg/ml et le débit de 1 ml/min. Les standards utilisés sont des standards polystyrène et le facteur de conversion utilisé est de 0,6.

#### Mesure de la température de cristallisation

5 La température de cristallisation des compositions est mesurée par analyse thermique différentielle, au premier passage de refroidissement, après avoir effacer l'histoire thermique de celles-ci et avec une vitesse de balayage de 10 K/min.

10 Ainsi, l'échantillon, après avoir été maintenu à  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 5 minutes, est porté à une température de  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  avec une vitesse de balayage constante de  $10\text{ }^{\circ}\text{K}/\text{min}$ . Après avoir été maintenu pendant 5 minutes à  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , l'échantillon est soumis à un refroidissement avec une vitesse de balayage de  $10\text{ }^{\circ}\text{K}/\text{min}$ . et c'est lors de ce refroidissement qu'est mesurée la température de cristallisation.

#### Mesures de rhéométrie dynamique

15 Les mesures de rhéométrie dynamique sont réalisées au moyen d'un rhéogoniomètre à déformation imposée, commercialisé par RHEOMETRICS sous la dénomination ADVANCED RHEOLOGICAL EXPANSION SYSTEM (ARES). Les mesures sont réalisées sur l'échantillon, placé entre 2 plateaux parallèles et soumis à une déformation périodique appliquée par le mouvement  
20 d'un plateau par rapport à l'autre, d'un diamètre de 25 mm et d'une épaisseur de 2 mm coupé dans une plaque pressée.

Pour la détermination de la vitesse de cristallisation et du temps d'induction, l'échantillon est soumis à un traitement thermique déterminé de manière à suivre l'évolution de la viscosité dynamique, à une fréquence de  
25 déformation déterminée, en fonction du temps, tout au long du processus de cristallisation. Le traitement thermique consiste à chauffer l'échantillon jusqu'à  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  avec une vitesse de  $24\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , de le maintenir à  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 10 minutes, de le refroidir jusqu'à  $47\text{ }^{\circ}\text{C}$  avec une vitesse de  $24\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  et ensuite jusqu'à  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$  avec une vitesse de  $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . L'évolution de la viscosité  
30 dynamique à  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ , en fonction du temps, à une fréquence de 1 rad/s, est portée en graphique.

La pente de la courbe observée lorsque la viscosité dynamique augmente lors de la cristallisation est une mesure de la vitesse de cristallisation.

35 Le temps d'induction pour la cristallisation correspond au temps pendant lequel la viscosité dynamique reste constante avant d'augmenter

significativement lors de la nucléation dans les polymères de l' $\epsilon$ -caprolactone, le temps zéro correspondant à l'arrivée à la température de 45 °C.

Pour la détermination des propriétés viscoélastiques (viscosité dynamique,  $\tan \delta$ ) en fonction de la fréquence, l'échantillon est soumis à une déformation à une température constante de 80 °C. Le résultat de la mesure (diagramme ARES) est exprimé par la variation, à 80 °C, de la viscosité dynamique exprimée en Pa.s ou des modules  $G''$  (module de perte) et  $G'$  (module élastique), exprimés en Pa, en fonction de la fréquence exprimée en rad/s.  $\tan \delta$  est le rapport entre les modules  $G''$  et  $G'$ .

#### 10 Mesures de rhéométrie élongationnelle

Les mesures de rhéométrie élongationnelle sont réalisées au moyen d'un rhéomètre commercialisé par RHEOMETRICS sous la dénomination RME (RHEOMETRICS ELONGATIONAL RHEOMETER FOR MELTS). L'échantillon (52 x 7 x 1,5 mm) est obtenu par extrusion et est soumis à une procédure de relaxation des contraintes internes avant les mesures.

Le résultat de la mesure (diagramme RME) est exprimé par la variation, à 80 °C de la viscosité élongationnelle à l'état fondu (exprimée en kPa.s) en fonction du temps (exprimé en s) pour un gradient d'élongation (exprimé en  $s^{-1}$ ) de 1.

#### 20 Films

Des films ont été réalisés par extrusion soufflage au départ des compositions obtenues, lorsque cela était possible, au moyen d'une extrudeuse du type DOLCI 20. Cette extrudeuse monovis est utilisée pour porter la matière à l'état fondu (75 – 150 °C) avant de la forcer à travers une filière annulaire de 30 mm de diamètre et de 0,75 mm d'entrefer (noyau de 28,5 mm), orientée perpendiculairement à l'axe de l'extrudeuse, de manière à ce que le produit sorte verticalement vers le haut. Le débit de matière est réglé en changeant la vitesse de rotation de la vis. La paraison tubulaire est alors gonflée par une pression d'air intérieur et refroidie extérieurement par un flux d'air réparti uniformément autour de la bulle ainsi formée à quelques centimètres au dessus de la filière. L'air peut être réfrigéré, mais est avantageusement à température ambiante. Le taux de gonflement (défini comme égal au rapport du périmètre du film sur le périmètre de la filière) est réglé en ajustant la pression d'air intérieur. La bulle est ensuite aplatie progressivement par 2 guides, puis pincée entre 2 rouleaux, dont au moins un est caoutchouté et au moins un est entraîné. La paraison tubulaire est donc également étirée dans le sens axial par les deux rouleaux

pinceurs. Le taux d'étirage (défini comme égal au rapport de la vitesse du film à l'enroulement sur la vitesse du film à la filière) est ajusté en faisant varier la vitesse des rouleaux pinceurs. L'épaisseur finale du film est fonction de l'entrefer de la filière, du taux de gonflement et du taux d'étirage.

#### 5 Caractérisation des films obtenus

Des mesures de traction, de résistance à l'impact et de résistance à la déchirure ont été réalisées sur les films obtenus.

##### Mesures de traction

Les mesures de traction sont effectuées selon la norme ISO 527-3 (1993) sur des éprouvettes de 50 x 15 mm<sup>2</sup>, à 23 °C et 50 % d'humidité relative et avec une vitesse de 100 mm/min (machine de traction INSTRON).

On détermine la contrainte nominale (rapport de la force de traction sur la section initiale) et l'allongement (rapport de la longueur après traction sur la longueur initiale, soit 50 mm) dans le sens de l'extrusion ou dans le sens perpendiculaire à l'extrusion.

La contrainte nominale s'exprime en MPa et l'allongement en %.

##### Mesures de résistance à l'impact

La résistance à l'impact est mesurée selon la norme ISO 7765-1 (1998) (méthode A). Le poids ainsi déterminé est rapporté à l'épaisseur de l'échantillon pour exprimer le résultat en g/μm.

##### Mesures de résistance à la propagation d'une déchirure

La résistance à la propagation d'une déchirure est mesurée selon la technique "Elmendorf" décrite dans la norme ASTM-D1922 sur des éprouvettes à rayon constant, à 23 °C et 50 % d'humidité relative avec un pendule de 1,6 kgf. Dans le cas de films présentant une faible résistance au déchirement, plusieurs échantillons ont été superposés comme le précise la norme. Pour éviter qu'ils ne se soudent lors de l'impact, les différentes couches ont alors été séparées par un très fin intercalaire, pour lequel il a été vérifié qu'il ne perturbe pas la mesure.

On détermine la résistance à la propagation d'une déchirure dans le sens de l'extrusion ou dans le sens perpendiculaire à l'extrusion.

La résistance à la propagation d'une déchirure s'exprime en N.

##### Exemple 1

La poly-ε-caprolactone CAPA<sup>®</sup>680 a été introduite dans la zone d'alimentation de l'extrudeuse WERNER & PFLEIDERER ZSK<sup>®</sup> 40 avec un débit de 30 kg/h et s'est propagée au travers des différentes zones de l'extrudeuse.

Dans la zone de fusion de l'extrudeuse, le DHBP LUPERSOL<sup>®</sup> 101, en mélange avec le dioxyde de carbone, a été pulvérisé sur la poly- $\epsilon$ -caprolactone au moyen du dispositif d'introduction décrit ci-dessus. Le DHBP LUPERSOL<sup>®</sup> 101 a été introduit à raison de 1 g par kg de poly- $\epsilon$ -caprolactone CAPA<sup>®</sup>680 et à  
5 raison de 570  $\mu$ l de DHBP dans 5 ml de dioxyde de carbone par minute.

Les valeurs du RMFI, du taux de gel, de la masse moléculaire moyenne en nombre, de la température de cristallisation ( $T_c$ ) et de  $\tan \delta$  mesurées sur la composition obtenue sont reprises au tableau I.

La variation de la viscosité élongationnelle (exprimée en kPa.s), à 80 °C, en fonction du temps (exprimé en s) pour un gradient d'élongation (exprimé en  $s^{-1}$ ) de 1 est illustrée à la figure 3 (symbole  $\circ$ ).  
10

La variation de la viscosité dynamique (exprimée en Pa.s) en fonction de la fréquence (exprimée en rad/s) à 80 °C est illustrée à la figure 4 (symbole  $\circ$ ).

Deux films (N° 1.1, 1.2) ont été réalisés au départ de la composition selon l'exemple 1 de la manière décrite ci-dessus et avec les conditions reprises  
15 ci-dessous.

N° film	Débit, kg/h	Vitesse, m/min	Epaisseur, $\mu$ m	Taux d'étirage	Taux de gonflement
1.1	2,3	1,7	48	3	4,4
1.2	2,3	3,5	19	6,3	4,4

Les deux films se caractérisent par une résistance à l'impact respectivement de 1,2 et 2,3 g/ $\mu$ m. Le film N° 1.1 se caractérise par une résistance à la propagation d'une déchirure de 0,3 N dans le sens de l'extrusion et de 0,65 N dans le sens perpendiculaire à l'extrusion.  
20

#### Exemple 2 (comparatif)

L'exemple 1 a été reproduit en l'absence de DHBP.

Les valeurs du RMFI, du taux de gel, de la masse moléculaire moyenne en nombre, de la température de cristallisation ( $T_c$ ) et de  $\tan \delta$  mesurées sur la composition obtenue sont reprises au tableau I.  
25

La variation de la viscosité élongationnelle (exprimée en kPa.s), à 80 °C, en fonction du temps (exprimé en s) pour un gradient d'élongation (exprimé en  $s^{-1}$ ) de 1 est illustrée à la figure 3 (symbole  $\diamond$ ).

La variation de la viscosité dynamique (exprimée en Pa.s) en fonction de la fréquence (exprimée en rad/s) à 80 °C est illustrée à la figure 4 (symbole  $\diamond$ ).  
30

Il n'a pas été possible d'obtenir un film par extrusion soufflage de la composition selon l'exemple 2.

### Exemple 3

L'exemple 1 a été reproduit en remplaçant la poly- $\epsilon$ -caprolactone CAPA<sup>®</sup>680 par un mélange de 40 % en poids de la poly- $\epsilon$ -caprolactone CAPA<sup>®</sup>680 et de 60 % en poids de la poly- $\epsilon$ -caprolactone CAPA<sup>®</sup>650. La masse moléculaire moyenne en nombre, mesurée par chromatographie par perméation de gel est de 55 000 g/mole.

Les valeurs du RMFI, du taux de gel, de la masse moléculaire moyenne en nombre, de la température de cristallisation ( $T_c$ ) et de  $\tan \delta$  mesurées sur la composition obtenue sont reprises au tableau I.

La variation de la viscosité élongationnelle (exprimée en kPa.s), à 80 °C, en fonction du temps (exprimé en s) pour un gradient d'élongation (exprimé en  $s^{-1}$ ) de 1 est illustrée à la figure 5 (symbole  $\square$ ).

La variation de la viscosité dynamique (exprimée en Pa.s) en fonction de la fréquence (exprimée en rad/s) à 80 °C est illustrée à la figure 6 (symbole  $\square$ ).

Un film a été réalisé au départ de la composition selon l'exemple 3 de la manière décrite ci-dessus et avec les conditions reprises ci-dessous.

N° film	Débit, kg/h	Vitesse, m/min	Epaisseur, $\mu\text{m}$	Taux d'étirage	Taux de gonflement
3.1	2,1	1,3	59	2,5	4,5

Les mesures de traction réalisées sur ce film donnent les résultats suivants : la contrainte nominale dans le sens de l'extrusion est de 46 MPa, l'allongement dans le sens de l'extrusion est de 1000 %, la contrainte nominale dans le sens perpendiculaire à l'extrusion est de 48 MPa et l'allongement dans le sens perpendiculaire à l'extrusion est de 950 %.

Le film se caractérise par une résistance à l'impact de 0,9 g/ $\mu\text{m}$ .

Le film se caractérise également par une résistance à la propagation d'une déchirure de 0,7 N dans le sens de l'extrusion et de 0,95 N dans le sens perpendiculaire à l'extrusion.

### Exemple 4 (comparatif)

L'exemple 3 a été reproduit en l'absence de DHBP.

Les valeurs du RMFI, du taux de gel, de la masse moléculaire moyenne en nombre, de la température de cristallisation ( $T_c$ ) et de  $\tan \delta$  mesurées sur la composition obtenue sont reprises au tableau I.

La variation de la viscosité élongationnelle (exprimée en kPa.s), à 80 °C, en fonction du temps (exprimé en s) pour un gradient d'élongation (exprimé en  $s^{-1}$ ) de 1 est illustrée à la figure 5 (symbole +).

La variation de la viscosité dynamique (exprimée en Pa.s) en fonction de la fréquence (exprimée en rad/s) à 80 °C est illustrée à la figure 6 (symbole +).

Il n'a pas été possible d'obtenir un film par extrusion soufflage de la composition selon l'exemple 4.

Le rapport entre la vitesse de cristallisation de la composition selon l'invention (exemple 3) et la vitesse de cristallisation de la composition correspondante (exemple 4 comparatif) est égal à 3,45.

Le rapport entre le temps d'induction de la composition selon l'invention (exemple 3) et le temps d'induction de la composition correspondante (exemple 4 comparatif) est égal à 0,65.

#### Exemple 5

L'exemple 3 a été reproduit en ajoutant 30 % en poids, par rapport à la composition finale, de carbonate de calcium OMYA BLH<sup>TM</sup> et 3,5 g de l'agent stabilisant IRGANOX<sup>®</sup>1330 par kg de poly-ε-caprolactone.

Les valeurs du RMFI, du taux de gel, de la masse moléculaire moyenne en nombre, de la température de cristallisation ( $T_c$ ) et de  $\tan \delta$  mesurées sur la composition obtenue sont reprises au tableau I.

La variation de la viscosité élongationnelle (exprimée en kPa.s), à 80 °C, en fonction du temps (exprimé en s) pour un gradient d'élongation (exprimé en  $s^{-1}$ ) de 1 est illustrée à la figure 7 (symbole Δ).

La variation de la viscosité dynamique (exprimée en Pa.s) en fonction de la fréquence (exprimée en rad/s) à 80 °C est illustrée à la figure 8 (symbole Δ).

Un film (N° 5.1) a été réalisé au départ de la composition selon l'exemple 5 de la manière décrite ci-dessus et avec les conditions reprises ci-dessous.

N° film	Débit, kg/h	Vitesse, m/min	Epaisseur, μm	Taux d'étirage	Taux de gonflement
5.1	3	1,4	50	2,4	4,6

Le film N° 5.1 se caractérise par une résistance à l'impact inférieure à 0,8 g/μm.

#### Exemple 6 (comparatif)

L'exemple 5 a été reproduit en l'absence de DHBP.

Les valeurs du RMFI, du taux de gel, de la masse moléculaire moyenne en nombre, de la température de cristallisation ( $T_C$ ) et de  $\tan \delta$  mesurées sur la composition obtenue sont reprises au tableau I.

La variation de la viscosité élongationnelle (exprimée en kPa.s), à 80 °C, en fonction du temps (exprimé en s) pour un gradient d'élongation (exprimé en  $s^{-1}$ ) de 1 est illustrée à la figure 7 (symbole \*).

La variation de la viscosité dynamique (exprimée en Pa.s) en fonction de la fréquence (exprimée en rad/s) à 80 °C est illustrée à la figure 8 (symbole \*).

Il n'a pas été possible d'obtenir un film par extrusion soufflage de la composition selon l'exemple 6.

#### Exemple 7

Un mélange de 40% en poids de la poly- $\epsilon$ -caprolactone CAPA<sup>®</sup> 680 et de 60% en poids de la poly- $\epsilon$ -caprolactone CAPA<sup>®</sup> 650 a été introduit dans la zone d'alimentation de l'extrudeuse WERNER & PFLEIDERER ZSK<sup>®</sup> 58 et s'est propagée au travers des différentes zones de l'extrudeuse.

Dans la zone d'alimentation de l'extrudeuse, on a également introduit le DHBP sous la forme d'un mélange du DHBP-45-IC avec la poly- $\epsilon$ -caprolactone CAPA<sup>®</sup> 65100 tel que décrit ci-avant. Le débit total des poly- $\epsilon$ -caprolactones est de 150 kg/h et la quantité de DHBP est de 1 g/kg du mélange des poly- $\epsilon$ -caprolactones.

Les valeurs du RMFI, du taux de gel, de la masse moléculaire moyenne en nombre, de la température de cristallisation ( $T_C$ ) et de  $\tan \delta$  mesurées sur la composition obtenue sont reprises au tableau I.

La variation de la viscosité élongationnelle (exprimée en kPa.s), à 80 °C, en fonction du temps (exprimé en s) pour un gradient d'élongation (exprimé en  $s^{-1}$ ) de 1 est illustrée à la figure 9 (symbole ■).

La variation de la viscosité dynamique (exprimée en Pa.s) en fonction de la fréquence (exprimée en rad/s) à 80 °C est illustrée à la figure 10 (symbole ■).

Un film a été réalisé au départ de la composition selon l'exemple 7 de la manière décrite ci-dessus et avec des conditions similaires à celles utilisées pour le film réalisé au départ de la composition selon l'exemple 3.

Le film obtenu se caractérise par une épaisseur homogène et par des caractéristiques similaires à celui obtenu au départ de la composition selon l'exemple 3.

#### Exemple 8 (comparatif)

L'exemple 7 a été reproduit en l'absence de DHBP.

Les valeurs du RMFI, du taux de gel, de la masse moléculaire moyenne en nombre, de la température de cristallisation ( $T_c$ ) et de  $\tan \delta$  mesurées sur la composition obtenue sont reprises au tableau I.

La variation de la viscosité élongationnelle (exprimée en kPa.s), à 80 °C, en fonction du temps (exprimé en s) pour un gradient d'élongation (exprimé en  $s^{-1}$ ) de 1 est illustrée à la figure 9 (symbole ▲).

La variation de la viscosité dynamique (exprimée en Pa.s) en fonction de la fréquence (exprimée en rad/s) à 80 °C est illustrée à la figure 10 (symbole ▲).

Il n'a pas été possible d'obtenir un film par extrusion soufflage de la composition selon l'exemple 8.

Tableau I

Exemple	RMFI	Taux de gel (%)	Masse moléculaire moyenne en nombre (g/mole)	$T_c$ (°C)	$\tan \delta$
1	1,31	0	80 000	35	1,15
2 (comparatif)	0,96	0	70 000	32	8,18
3	1,61	0	64 000	36	1,64
4 (comparatif)	0,90	0	55 000	32	27,2
5	1,31	0	64 000	36	1,62
6 (comparatif)	0,98	0	55 000	35	37,9
7	1,7	0	59 000	34	1,47
8 (comparatif)	0,90	0	55 000	32	27,2

De l'analyse des résultats du tableau I, il apparaît que les compositions selon l'invention se caractérisent par une température de cristallisation ( $T_c$ ) qui est au moins 1 °C plus élevée que celles observées pour les compositions correspondantes. Par ailleurs, on constate que la vitesse de cristallisation des compositions selon l'invention est beaucoup plus grande que celle des compositions correspondantes.

Les compositions selon l'invention se caractérisent par ailleurs par une valeur de  $\tan \delta$  nettement plus faible que celles mesurées pour les compositions correspondantes.

De l'examen des figures 3, 5, 7 et 9, il apparaît que les compositions selon l'invention se caractérisent par ailleurs par une augmentation exponentielle de la

viscosité élongationnelle en fonction du temps, caractéristique d'un durcissement structural sous contrainte, contrairement aux compositions correspondantes.

De plus, le point d'inflexion correspondant à l'augmentation exponentielle de la viscosité élongationnelle en fonction du temps est inférieur à 3 secondes,  
5 contrairement aux compositions correspondantes.

De l'examen des figures 4, 6, 8 et 10 (graphiques logarithmiques), il apparaît que les compositions selon l'invention se caractérisent par ailleurs par une relation quasi linéaire entre la viscosité dynamique et la fréquence. Les compositions correspondantes se caractérisent quant à elles par une évolution de  
10 la viscosité dynamique vers les fréquences décroissantes sous la forme d'un plateau Newtonien.

De l'examen des résultats relatifs aux films obtenus, il apparaît que les compositions selon l'invention permettent d'obtenir des films. Ces films sont résistants à la traction, à l'impact et à la déchirure. Par contre, les compositions  
15 correspondantes ne permettent pas d'obtenir des films par extrusion soufflage.

REVENDICATIONS

- 1 - Compositions de polyesters aliphatiques thermoplastiques caractérisées par une valeur de RMFI comprise entre 1,1 et 2,5.
- 2 - Compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles  
5 présentent un taux de gel inférieur ou égal à 0,5 %.
- 3 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisées en ce qu'elles présentent un comportement de durcissement sous élongation à l'état fondu caractérisé par une augmentation exponentielle de la viscosité élongationnelle en fonction du temps.
- 10 4 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisées en ce qu'elles comprennent un polyester aliphatique thermoplastique dont la masse moléculaire moyenne en nombre, mesurée par chromatographie par perméation de gel, est supérieure ou égale à 10 000 g/mole.
- 15 5 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisées en ce qu'elles comprennent un polyester aliphatique thermoplastique dont la masse moléculaire moyenne en nombre, mesurée par chromatographie par perméation de gel, est inférieure ou égale à 200 000 g/mole.
- 20 6 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 4 à 5, caractérisées en ce que le polyester aliphatique thermoplastique consiste en un polymère unique.
- 7 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 4 à 5, caractérisées en ce que le polyester aliphatique thermoplastique résulte du mélange d'au moins deux polyesters aliphatiques thermoplastiques.
- 25 8 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisées en ce qu'elles comprennent en outre au moins une matière de charge.
- 9 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisées en ce que les polyesters aliphatiques thermoplastiques sont des polymères de l' $\epsilon$ -caprolactone.

10 - Procédé de préparation de compositions de polyesters aliphatiques thermoplastiques, caractérisés en ce qu'on fait réagir en masse fondue dans une extrudeuse, un polyester aliphatique thermoplastique avec un générateur de radicaux en une quantité comprise entre 0,01 et 0,2 % en poids par rapport au polyester aliphatique thermoplastique.

11 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que les polyesters aliphatiques thermoplastiques sont des polymères de l' $\epsilon$ -caprolactone.

12 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 11, caractérisé en ce que le générateur de radicaux est introduit dans l'extrudeuse en mélange avec le dioxyde de carbone.

13 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 11, caractérisé en ce que le générateur de radicaux est introduit dans l'extrudeuse par le biais d'un polyester aliphatique thermoplastique contenant le générateur de radicaux.

14 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 11, caractérisé en ce que le générateur de radicaux est introduit dans l'extrudeuse par le biais d'une matière de charge contenant le générateur de radicaux.

15 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, caractérisé en ce qu'on ajoute au moins une matière de charge.

16 - Utilisation des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 ou obtenues par un procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 15, pour la fabrication de films, de mousses, de flacons ou de produits thermoformés.

17 - Films obtenus au départ des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 ou des compositions obtenues par un procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 15.

18 - Films selon la revendication 17, caractérisés en ce qu'ils sont produits par extrusion soufflage.

19 - Utilisation des films selon l'une quelconque des revendications 17 à 18 pour la fabrication de sacs poubelles, de films pour l'agriculture, de films pour l'emballage, de linceuls, de couches-culottes et de films adhésifs.

20 - Mousses obtenues au départ des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 ou des compositions obtenues par un procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 15.

21 - Flacons obtenus au départ des compositions selon l'une quelconque  
5 des revendications 1 à 9 ou des compositions obtenues par un procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 15.

22 - Produits thermoformés obtenus au départ des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 ou des compositions obtenues par un procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 15.

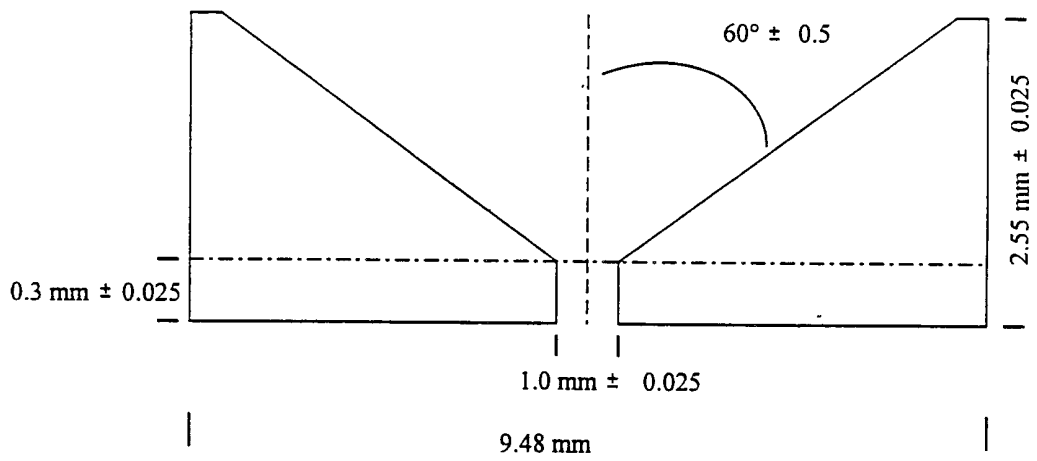
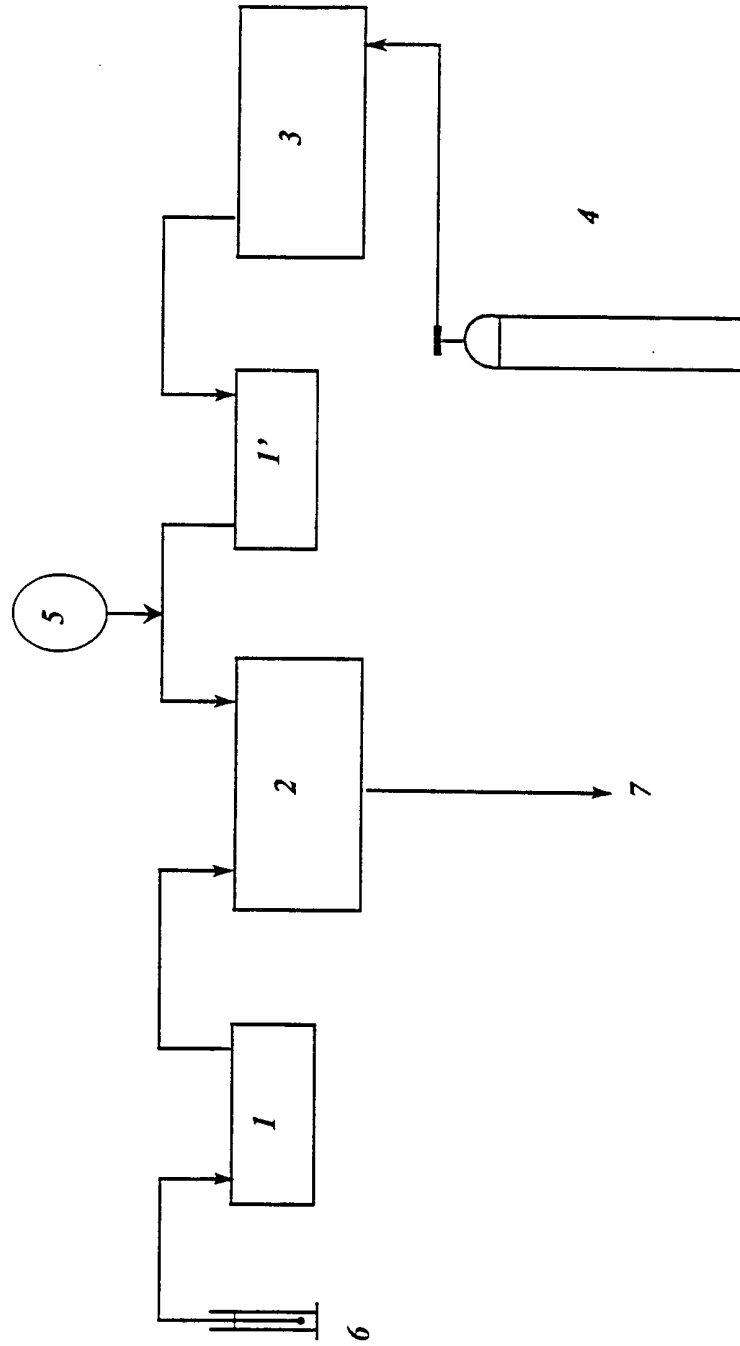


FIG. 1

FIG. 2



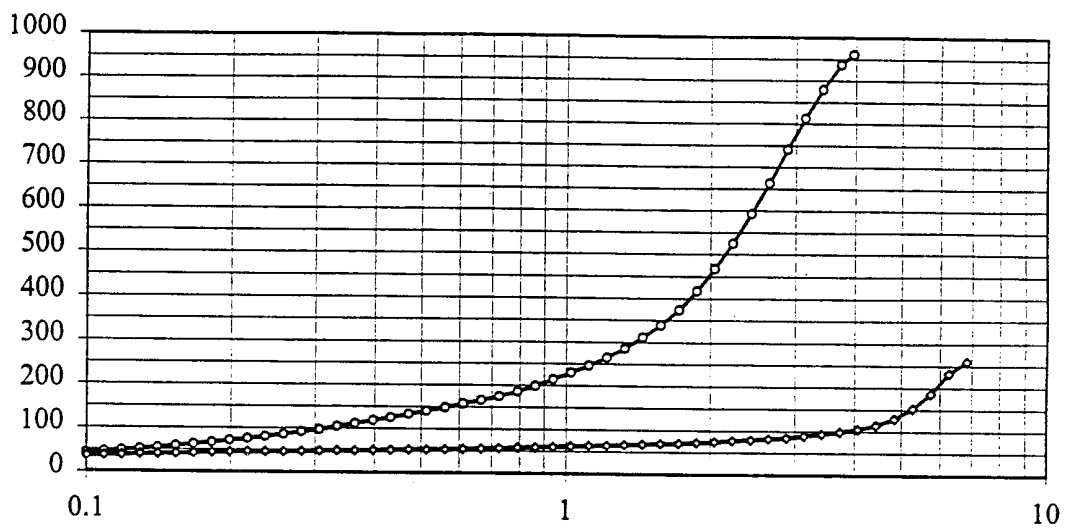


FIG. 3

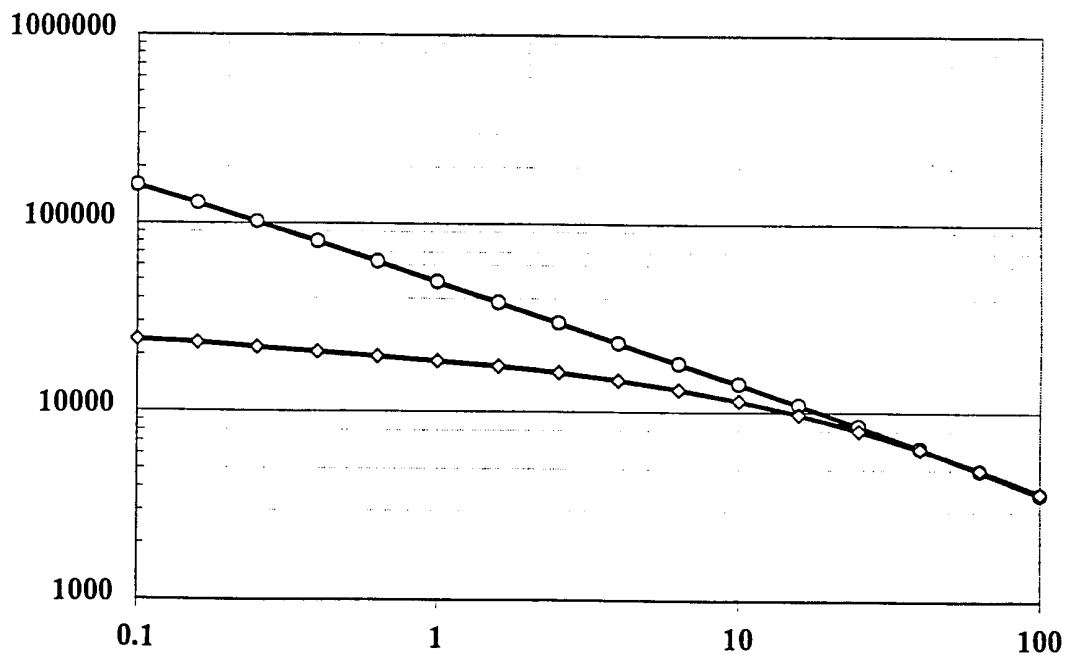


FIG. 4

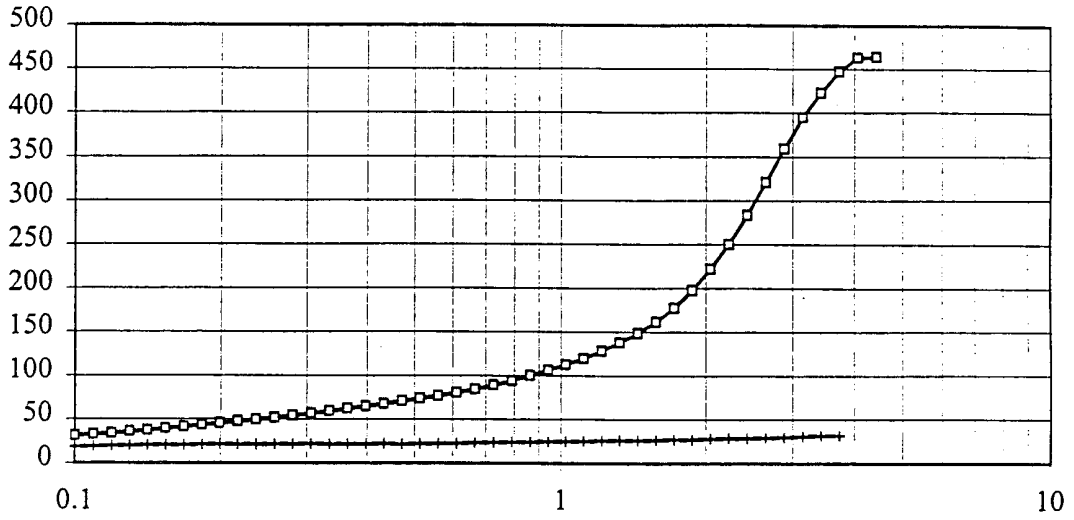


FIG. 5

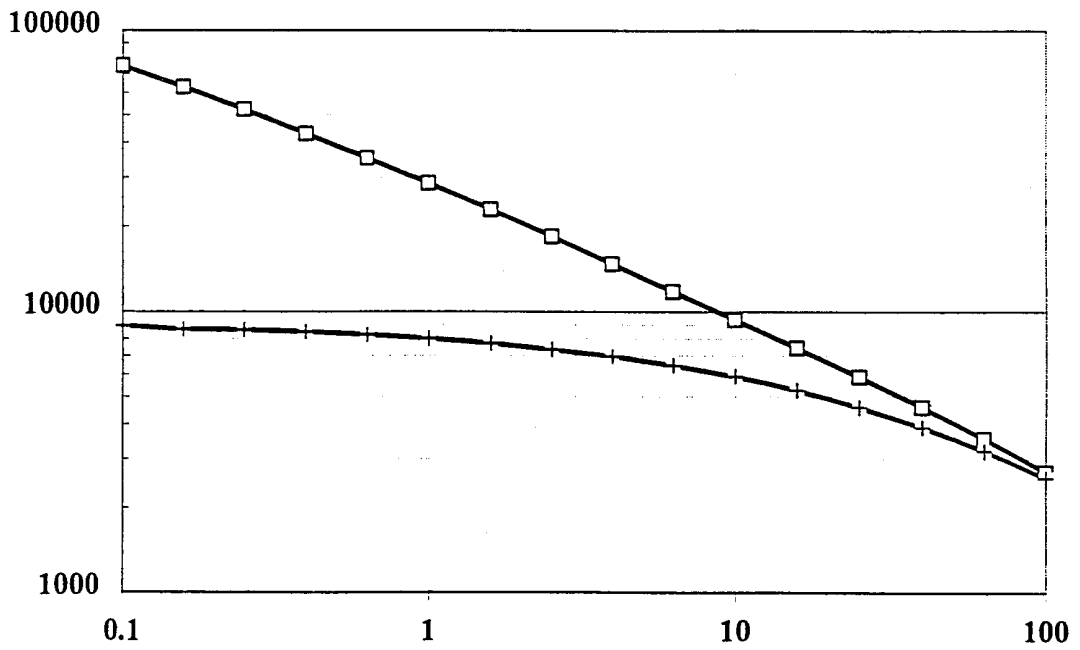


FIG. 6

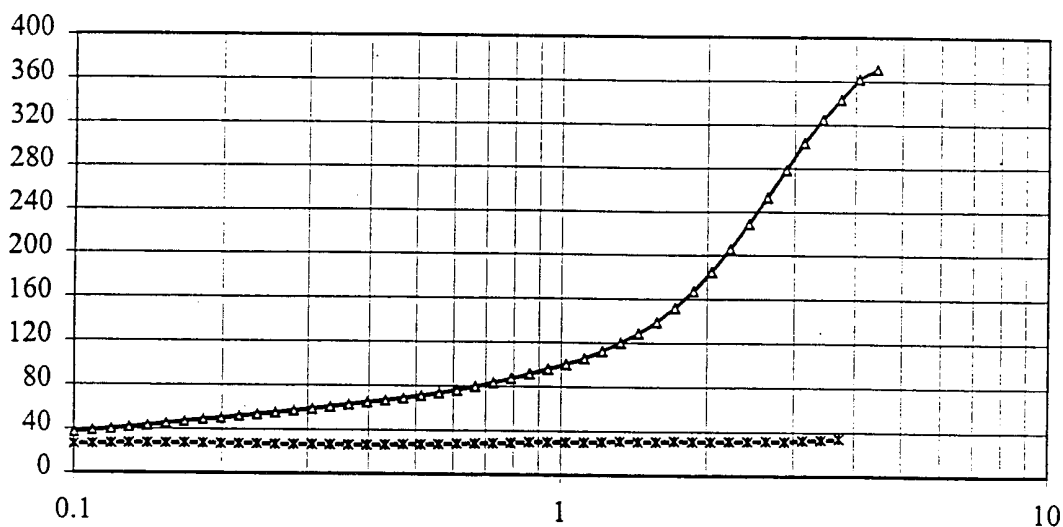


FIG. 7

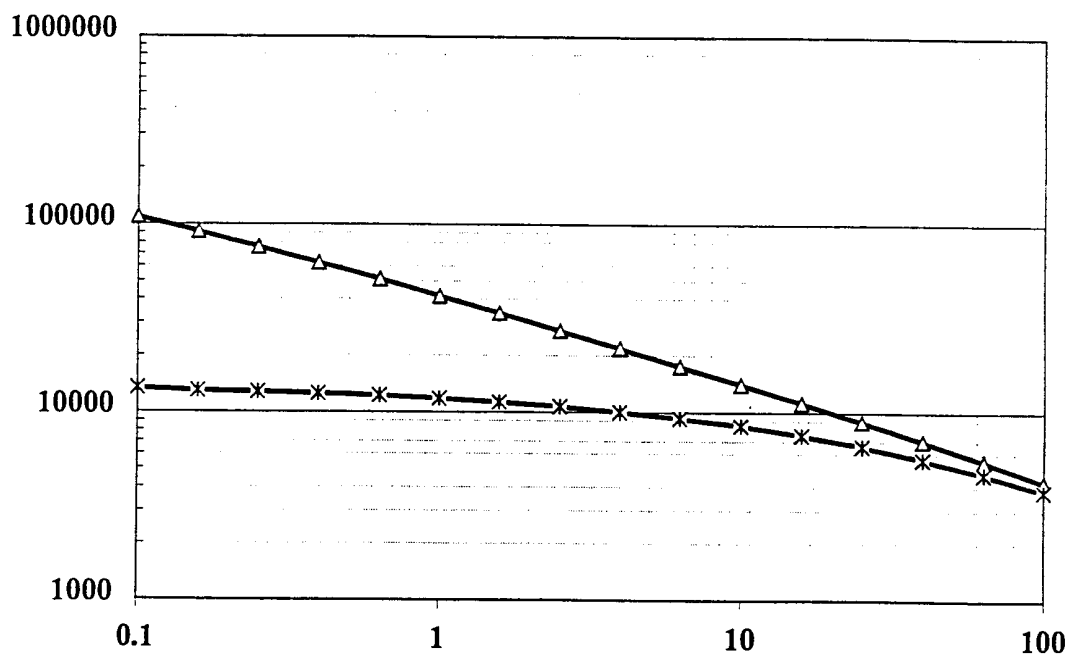


FIG. 8

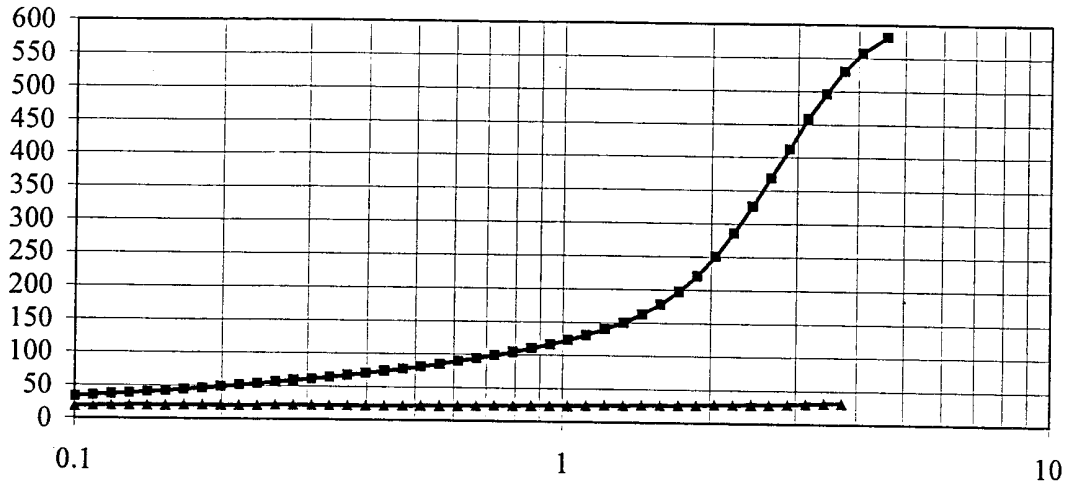


FIG. 9

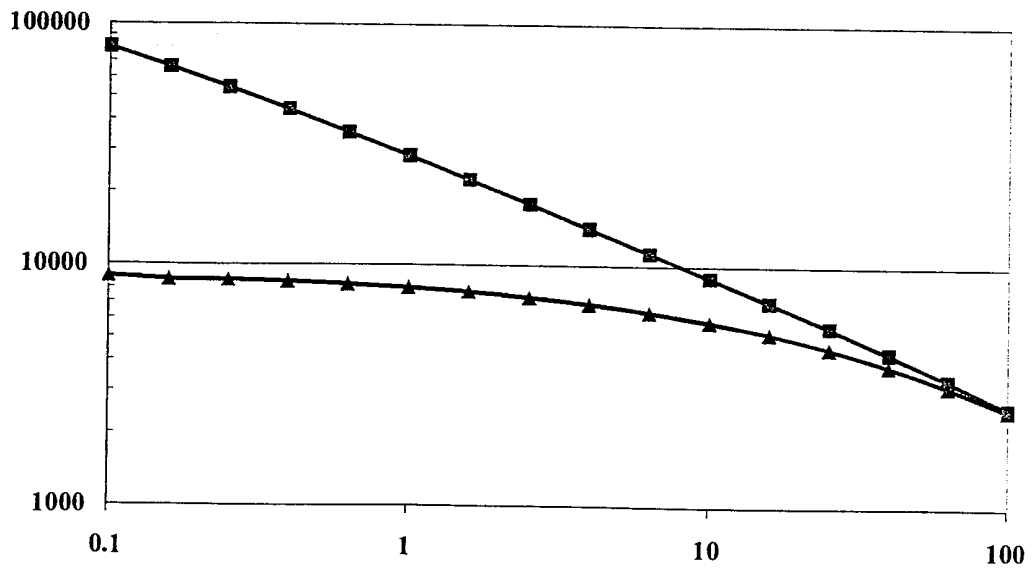


FIG. 10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 00/07274

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08K5/14 C08L67/04 //(C08L67/04,67:04)

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)  
IPC 7 C08K 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 practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 95 18169 A (NESTE OY ;SOEDERGAARD ANDERS (FI); SELIN JOHAN FREDRIK (FI); NIEMI) 6 July 1995 (1995-07-06) page 1, line 1 -page 7, line 6; claims 1-22	1-22
X	CAVALLARO P ET AL: "REACTIVE BLENDING OF BIOAFFINE POLYESTERS THROUGH FREE-RADICAL PROCESSES" ANGEWANDTE MAKROMOLEKULARE CHEMIE. APPLIED MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS, DE, WILEY VCH, WEINHEIM, vol. 210, 1 August 1993 (1993-08-01), pages 129-141, XP000396026 ISSN: 0003-3146 abstract	1-5,7,10

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general 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 special 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.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 November 2000

Date of mailing of the international search report

08.12.2000

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Decocker, L

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 00/07274

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 798 435 A (BROSCH ANDREA LEE ET AL) 25 August 1998 (1998-08-25) claims 1,13 -----	1,10
A	EP 0 443 270 A (MINNESOTA MINING & MFG) 28 August 1991 (1991-08-28) page 3, line 31 - line 45; claims 1-10 -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 00/ 07274

**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

- 1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
- 2.  Claims Nos.: **1-9**  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
  

**See additional sheet following informations PCT/ISA/210**
  
- 3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

- 1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
- 2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
- 3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
- 4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box I.2

Claims nos.: 1-9

Claims 1-9 of the present application concern a composition defined by means of the following parameters: P1: RMFI; P2: gel ratio; P3 hardening behaviour under elongation. The use of said parameters is deemed, in the present context, to lead to lack of clarity as defined by PCT Article 6. It is not possible to compare the parameters which the applicant has chosen to use with what is disclosed in prior art. The resulting lack of clarity is such that it is not possible to carry out any exhaustive significant search. Consequently, the search was limited to the chemical structures of the compositions such as described in examples 1, 3, 5, 7 and in Claims 10 to 15 (mixture of aliphatic polyester and generator of radicals) and to the methods for preparing said compositions. Claims 1 to 9 have been taken into account only in relation with said chemical structures and preparation methods.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims, relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of international preliminary report (PCT Rule 66.1(e)). The applicant is advised that the line of conduct adopted by the EPO acting in its capacity as International Searching Authority is not to proceed with a preliminary examination on a subject matter in respect of which no search has been carried out. This attitude will remain unchanged, notwithstanding the fact whether the claims have been modified or not, either after the search report has been received, or during any procedure under Chapter II.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/07274

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date		
WO 9518169      A	06-07-1995	FI 935964 A	01-07-1995		
		FI 945264 A, B,	01-07-1995		
		AT 177768 T	15-04-1999		
		DE 69417265 D	22-04-1999		
		DE 69417265 T	05-08-1999		
		DK 737219 T	11-10-1999		
		EP 0737219 A	16-10-1996		
		ES 2128704 T	16-05-1999		
		GR 3030372 T	30-09-1999		
		NO 962751 A	26-08-1996		
		US 5798435      A	25-08-1998	US 5594095 A	14-01-1997
US 5359026 A	25-10-1994				
US 5998552 A	07-12-1999				
AU 684303 B	11-12-1997				
AU 7516294 A	28-02-1995				
BR 9407212 A	17-09-1996				
CA 2168041 A	09-02-1995				
EP 0711314 A	15-05-1996				
FI 960433 A	30-01-1996				
JP 9501456 T	10-02-1997				
NZ 271513 A	26-05-1997				
WO 9504097 A	09-02-1995				
EP 0443270      A	28-08-1991			US 5066231 A	19-11-1991
				AU 637449 B	27-05-1993
		AU 6985891 A	29-08-1991		
		CA 2034165 A	24-08-1991		
		JP 4216858 A	06-08-1992		
		US 5753781 A	19-05-1998		

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem internationale No  
PCT/EP 00/07274

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 7 C08K5/14 C08L67/04 //(C08L67/04,67:04)		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C08K 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 réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 95 18169 A (NESTE OY ; SOEDERGAARD ANDERS (FI); SELIN JOHAN FREDRIK (FI); NIEMI) 6 juillet 1995 (1995-07-06) page 1, ligne 1 -page 7, ligne 6; revendications 1-22	1-22
X	CAVALLARO P ET AL: "REACTIVE BLENDING OF BIOAFFINE POLYESTERS THROUGH FREE-RADICAL PROCESSES" ANGEWANDTE MAKROMOLEKULARE CHEMIE. APPLIED MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS, DE, WILEY VCH, WEINHEIM, vol. 210, 1 août 1993 (1993-08-01), pages 129-141, XP000396026 ISSN: 0003-3146 abrégé	1-5,7,10
<input checked="" 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  21 novembre 2000	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  08. 12. 2000	
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, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé  Decocker, L	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No  
PCT/EP 00/07274

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 798 435 A (BROSCH ANDREA LEE ET AL) 25 août 1998 (1998-08-25) revendications 1,13 ---	1,10
A	EP 0 443 270 A (MINNESOTA MINING & MFG) 28 août 1991 (1991-08-28) page 3, ligne 31 - ligne 45; revendications 1-10 -----	1-16

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°  
PCT/EP 00/07274

**Cadre I Observations – lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 1 de la première feuille)**

Conformément à l'article 17.2)a), certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche pour les motifs suivants:

1.  Les revendications n<sup>os</sup> se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir:
  
2.  Les revendications n<sup>os</sup> 1-9 se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:  
voir feuille supplémentaire SUITE DES RENSEIGNEMENTS PCT/ISA/210
  
3.  Les revendications n<sup>os</sup> sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

**Cadre II Observations – lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 2 de la première feuille)**

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

1.  Comme toutes les taxes additionnelles ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.
  
2.  Comme toutes les recherches portant sur les revendications qui s'y prêtaient ont pu être effectuées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle, l'administration n'a sollicité le paiement d'aucune taxe de cette nature.
  
3.  Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n<sup>os</sup>
  
4.  Aucune taxe additionnelle demandée n'a été payée dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n<sup>os</sup>

**Remarque quant à la réserve**

- Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant.
- Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

## SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

Suite du cadre I.2

Revendications nos.: 1-9

Les revendications 1-9 présentes ont trait à une composition définie au moyen des paramètres suivants: P1: RMFI; P2: taux de gel; P3: comportement de durcissement sous élongation.

L'utilisation de ces paramètres est considérée, dans le présent contexte, comme menant à un manque de clarté au sens de l'Article 6 PCT. Il est impossible de comparer les paramètres que le déposant a choisi d'utiliser avec ce qui est révélé dans l'état de la technique. Le manque de clarté qui en découle est tel qu'une recherche significative complète est impossible. Par conséquent, la recherche a été limitée aux structures chimiques des compositions telles que décrites dans les exemples 1,3,5,7 et dans les revendications 10 à 15 (mélange de polyester aliphatique et de générateur de radicaux) et aux procédés de préparation de ces compositions. Les revendications 1 à 9 n'ont été prise en considération qu'en relation avec ces structures chimiques et ces procédés de préparations.

L'attention du déposant est attirée sur le fait que les revendications, ou des parties de revendications, ayant trait aux inventions pour lesquelles aucun rapport de recherche n'a été établi ne peuvent faire obligatoirement l'objet d'un rapport préliminaire d'examen (Règle 66.1(e) PCT). Le déposant est averti que la ligne de conduite adoptée par l'OEB agissant en qualité d'administration chargée de l'examen préliminaire international est, normalement, de ne pas procéder à un examen préliminaire sur un sujet n'ayant pas fait l'objet d'une recherche. Cette attitude restera inchangée, indépendamment du fait que les revendications aient ou n'aient pas été modifiées, soit après la réception du rapport de recherche, soit pendant une quelconque procédure sous le Chapitre II.

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem: Internationale No

PCT/EP 00/07274

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9518169 A	06-07-1995	FI 935964 A	01-07-1995
		FI 945264 A, B,	01-07-1995
		AT 177768 T	15-04-1999
		DE 69417265 D	22-04-1999
		DE 69417265 T	05-08-1999
		DK 737219 T	11-10-1999
		EP 0737219 A	16-10-1996
		ES 2128704 T	16-05-1999
		GR 3030372 T	30-09-1999
		NO 962751 A	26-08-1996
		US 5798435 A	25-08-1998
US 5359026 A	25-10-1994		
US 5998552 A	07-12-1999		
AU 684303 B	11-12-1997		
AU 7516294 A	28-02-1995		
BR 9407212 A	17-09-1996		
CA 2168041 A	09-02-1995		
EP 0711314 A	15-05-1996		
FI 960433 A	30-01-1996		
JP 9501456 T	10-02-1997		
NZ 271513 A	26-05-1997		
WO 9504097 A	09-02-1995		
EP 0443270 A	28-08-1991		
		AU 637449 B	27-05-1993
		AU 6985891 A	29-08-1991
		CA 2034165 A	24-08-1991
		JP 4216858 A	06-08-1992
		US 5753781 A	19-05-1998