

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 126 420**

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **21 09157**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **C 08 L 67/06** (2020.12), C 08 L 67/02, 23/02, B 32 B  
27/36, 27/32, A 01 G 13/02, B 65 D 65/46

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 01.09.21.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 03.03.23 Bulletin 23/09.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : *BIOWRAP Société par actions simpli-  
fiée — FR et GREEN BUSINESS AND CONSULTING  
COMPANY société par actions simplifiée — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : MASSACRIER Laurent.

⑦3 Titulaire(s) : BIOWRAP Société par actions simplifiée,  
GREEN BUSINESS AND CONSULTING COMPANY  
société par actions simplifiée.

⑦4 Mandataire(s) : BF IP.

⑤4 Méthode de fabrication de films étirables biodégradables.

⑤7 L'invention se rapporte à un film plastique, contenant  
une couche contenant un copolyester aliphatique et/ou un  
copolyester aliphatique-aromatique et entre 1 et 20% (en  
masse) d'un polyadipate constitué d'un polyester d'acide  
adipique avec un diol ou un mélange de diols en C3-C4, ain-  
si qu'à leurs procédés de fabrication et utilisations.

FR 3 126 420 - A1



## Description

### **Titre de l'invention : Méthode de fabrication de films étirables biodégradables**

- [0001] L'invention se rapporte au domaine de la fabrication d'un film plastique biodégradable ou compostable.
- [0002] L'innovation se rapporte surtout au marché du film de palettisation industrielle et d'emballage alimentaire, où la force de glissement de ce film est un paramètre clef de fonctionnalité.
- [0003] Les films décrits peuvent aussi être utilisés dans le domaine agricole en tant que films d'enrubannage (notamment de fourrages) ou d'ensilage, pour emballer et protéger des produits agricoles (fourrages, balles de foin...).
- [0004] Il est rappelé qu'une matière plastique ou en langage courant un plastique, est un mélange contenant une matière de base (un polymère ou un mélange de polymères) qui est susceptible d'être moulé, façonné, en général à chaud et sous pression, afin de conduire à un semi-produit ou à un objet. Dans le cas présent, les monomères et polymères utilisés pour la production des films et les adjuvants (éléments ajoutés à ces monomères et polymères) sont susceptibles d'être biodégradés ou compostés, cette propriété étant ainsi étendue aux films.
- [0005] En particulier, le film décrit ici est étirable et compostable industriellement, et présente des performances élevées :
- [0006] – Sur l'aspect d'adhérence : c'est l'effet « cling », qui se caractérise par le pelage (*Peel strength*), mesuré selon ASTM D-5458 et le glissement (*Lap strength*), mesuré selon ASTM-D-1894
- Sur les propriétés mécaniques, notamment l'allongement à rupture, mesuré selon ISO 527.
- Sur les performances de biodégradation.
- [0007] La Directive SUP (Single Use Plastic) prévoit l'interdiction totale des plastiques à usage unique d'ici 2040, et la réglementation vise à inciter à remplacer ces plastiques par des matières alternatives qui disposent d'une filière de recyclage opérationnelle et qui permettent une réduction des impacts environnementaux, y compris sur la biodiversité, appréciée en privilégiant une analyse du cycle de vie comparée par rapport aux impacts de l'emballage en plastique à usage unique auquel ces alternatives se substituent.
- [0008] De plus, la gestion des biodéchets deviendra de plus en plus importante dans les prochaines années, visant à la valorisation organique des déchets biologiques par compostage industriel notamment, tant au niveau des industriels que des particuliers.

[0009] Les bioplastiques, matériaux issus de produits d'origine végétale, et compostables permettent de :

- [0010] – Préserver la biodiversité, par exemple en permettant le retour rapide du carbone au niveau des sols, comme le suggère l'initiative 4/1000 de la COP21
- Limiter l'emploi de ressources fossiles, étant constitués en majorité de carbone végétal, se renouvelant chaque année au rythme des récoltes,
- Être biodégradables intrinsèquement, évitant ainsi la pollution durable des mers et des océans.

[0011] Ainsi, il est donc intéressant de développer des alternatives bioplastiques aux films actuellement utilisés pour les palettes et l'ensilage : ces films doivent être étirables, mais aussi « collants » ou adhésifs, c'est-à-dire qu'il convient que le film puisse adhérer sur lui-même lors de l'application (sur les palettes ou balles d'ensilage).

[0012] Le marché du film étirable s'élève à plus de 15 MT/an, avec les technologies d'extrusion à plat (ou « cast ») (70 %) ou d'extrusion gonflage (« blown ») (30%). Ces films peuvent être multicouches (75%) ou monocouche (25%), et l'on distingue 3 marchés principaux :

- [0013] – Les films agricoles d'ensilage et d'enrubannage (épaisseurs généralement entre 20 et 80  $\mu\text{m}$ ), où il est important d'avoir un équilibre entre le Peel et le Lap. On peut mentionner les films destinés à emballer des balles ou à des films de bâche d'ensilage (pour la couverture de tas de fourrage) ; ces films ont préférentiellement des propriétés anti-UV.
- Les films de palettisation industrielle (épaisseurs généralement entre 15 et 40  $\mu\text{m}$ )
- Les films alimentaires (épaisseurs généralement entre 5 et 15  $\mu\text{m}$ ) ; la force de glissement est la caractéristique la plus importante pour ces deux dernières applications

[0014] Les films étirables traditionnels sont constitués de 2 familles de polymères :

- [0015] – Les films à base de polyéthylène (PE), surtout sur le marché agricole et la palettisation industrielle
- Les films à base de polychlorure de vinyle (PVC), très présent sur l'emballage alimentaire, en particulier à très faible épaisseur (entre 5 et 9  $\mu\text{m}$ ).

[0016] Les films à base de polyéthylène (PE) sont principalement basés sur du polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE) ou du polyéthylène métallocène (mPE), les premiers présentant une résistance à la rupture plus importante. On doit généralement ajouter du PIB (PolyIsoButylène) pour obtenir les caractéristiques requises de force d'adhésion (effet « cling »).

[0017] On peut retenir au niveau fonctionnalité pour des films réalisés par extrusion gonflage :

- [0018] – Taux d’additivation en PIB compris entre 4 et 10 %  
 – Résistance à la rupture : vers 30 MPa pour taux de gonflage (TG) de 2  
 – Module de Young : compris entre 120 et 200 MPa (sens machine SM et sens travers ST)  
 – Force de Pelage (Peel strength) : entre 6 et 10 N/m à 25 °C pour 6% de PIB  
 – Force de glissement (Lap strength) : vers 6 N/25 mm à 5% de PIB
- [0019] Ces valeurs sont particulièrement adaptées pour les films industriels.
- [0020] Toutefois, ni le polymère (PE) ni l’additif PIB ne sont biodégradables ou compostables.
- [0021] Les films étirables à base de PVC nécessitent l’ajout d’additifs choisis en particulier dans 2 grandes familles :
- [0022] – Les « phtalates », tels que le DOTP (ou DEHT- [(bis(2-ethylhexyl) téréphtalate)], comme par exemple les produits commerciaux Palatinol® (BASF) ou Adoflex® (GrupaAzoty)  
 – Les « adipates » tels que le DEHA ([di-2-ethyl hexyladipate]), avec notamment les produits Adimoll® (Lanxess) ou Plastomoll® (BASF).
- [0023] Ils sont incorporés en grandes quantités, seuls ou en mélange. Généralement, les additifs « phtalates » permettent d’obtenir des performances fonctionnelles bien supérieures à celles obtenues avec des additifs « adipates » (DEHA).
- [0024] Il existe une classe de polyesters biodégradables dont les propriétés mécaniques sont *a priori* adaptées à la réalisation de films étirables : ce sont les PBAT (Poly Butylène co-Adipate-co-Téréphtalate, copolyester d’acide adipique, de 1,4-butanediol et d’acide téréphtalique). Il s’agit de copolyester statistique car il n’y a pas de contrôle de la dispersion des longueurs de chaîne du polymère ou de la structuration des blocs dans les réactions de copolymérisation, ni de sélectivité pour que les polyesters réagissent avec eux-mêmes ou entre eux lors de la préparation.
- [0025] Parmi les PBAT du commerce, on peut citer le produit de BASF (EcoFlex® F Blend C1200) ou le produit de Kingfa (référence KD1024). Ces matériaux peuvent aussi être biosourcés, comme le produit de Kingfa (référence KD1023), contenant environ 38 % de carbone végétal.
- [0026] On peut retenir sur ces matériaux les performances notables suivantes pour des films de 50 µm :
- [0027] – Allongement à la rupture : entre 500 et 800 %  
 – Module de Young : vers 100 MPa
- [0028] Malheureusement, leurs propriétés « cling » ne sont pas suffisantes pour une utilisation en film étirable (industriel ou alimentaire). On précise ci-dessous, les valeurs comparatives entre l’Ecoflex® F Blend C1200 et des films étirables commerciaux non-biodégradables sur la force de glissement (Lap strength) :

- [0029] – Ecoflex® F Blend C1200 : 2,2 N/25mm (film sur film) ; 1,1 N/25mm (film sur acier)
- Film PVC : 4,1 N/25mm (film sur film) ; 1,7 N/25mm (film sur acier)
- Film PE (90 % LLDPE + 10 % PIB) : 5,3 N/25mm (film sur film)
- [0030] La présente demande est basée sur l'ajout d'un polyadipate constitué d'un polyester d'acide adipique avec un diol ou un mélange de diols en C3-C4 (en particulier un polyester d'acide adipique avec du 1,3-butanediol, 1,2-propanediol et optionnellement aussi du 2-ethyl-1-hexanol, CAS Number : 73018-26-5) à un copolyester aliphatique et/ou un copolyester aliphatique-aromatique (c'est-à-dire un mélange d'au moins un copolyester aliphatique et d'au moins un copolyester aliphatique-aromatique). Généralement toutefois, on mélange le polyadipate à un seul type de copolyester, et même à un seul copolyester. Cet additif (qui peut être désigné comme « polyadipate » dans la présente demande) permet
- [0031] – d'augmenter les propriétés « cling » des films pour leur utilisation en étirable biodégradable en particulier par l'augmentation de la force de glissement (*Lap strength*), un effet observé lorsque le polyadipate est présente entre 1 et 20 % (bornes incluses) w/w (poids sur poids) dans la couche
- d'agir comme un plastifiant pour ces copolyesters (diminution de la Tg, température de transition vitreuse mesurable en DSC)
- d'améliorer ou de maintenir la biodégradabilité, notamment par diminution de l'hydrophobicité : ainsi, le polyadipate peut augmenter la cinétique de biodégradation du polymère, en diminuant l'hydrophobicité du polymère.
- [0032] L'invention se rapporte ainsi à un film plastique, caractérisé en ce qu'il contient une couche contenant un copolyester aliphatique et/ou un copolyester aliphatique-aromatique et entre 1 et 20% (en masse) d'un polyadipate constitué d'un polyester d'acide adipique avec un diol ou un mélange de diols en C3-C4. Le terme « un polyadipate constitué d'un polyester d'acide adipique avec un diol ou un mélange de diols en C3-C4 » désigne l'utilisation d'un seul polyadipate ou d'un mélange de polyadipates. Ainsi, dans un mode de réalisation particulier, on utilise un seul polyadipate constitué d'un polyester d'acide adipique avec un diol ou un mélange de diols en C3-C4. Dans un autre mode de réalisation, on utilise un mélange de polyadipates constitués d'un polyester d'acide adipique avec un diol ou un mélange de diols en C3-C4.
- [0033] Ainsi que montré par les exemples, ce film peut être biodégradable ou compostable, en particulier lorsque le copolyester aliphatique et/ou copolyester aliphatique-aromatique est compostable ou biodégradable. Il est également étirable (effet « cling »), et présente aussi des propriétés adhésives. Par ailleurs, les exemples montrent que le polyadipate peut être considéré comme agissant en tant que plastifiant

pour le copolyester aliphatique et/ou copolyester aliphatique-aromatique.

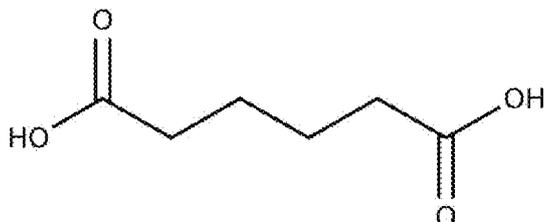
- [0034] Par « biodégradable », on entend dans le cadre de la présente invention toute dégradation biologique, physique et/ou chimique, au niveau moléculaire, des substances par l'action de facteurs environnementaux (en particulier des enzymes issues des processus de métabolisme des microorganismes). De nombreuses définitions ont été adoptées concernant la biodégradation (ISO 472-1998, ASTM sous-comité D20-96, DIN 103.2-1993), en fonction des organismes de normalisation, des techniques de mesure de la biodégradabilité et du milieu de dégradation. Un consensus s'est toutefois dégagé pour dire que la biodégradation peut être définie comme étant la décomposition de matières organiques en gaz carbonique, eau, biomasse et/ou méthane sous l'action de micro-organismes (bactéries, enzymes, champignons).
- [0035] On peut ainsi citer la norme EN 13432 qui définit les exigences relatives aux emballages valorisables par compostage et biodégradation. Les critères d'évaluation au sens de ladite norme sont les suivants :
- [0036] - le matériau soumis à l'essai doit contenir un minimum de 50% de solides volatils
- [0037] - la concentration des substances toxiques et dangereuses identifiées dans la norme (Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Hg, Cr, Mo, Se, As, Fe) doit être inférieure au seuil indiqué dans cette norme
- [0038] - la biodégradabilité doit être déterminée pour chaque matériau d'emballage ou chaque constituant organique significatif du matériau d'emballage, par significatif on entend tout constituant organique représentant plus de 1% de la masse à sec de ce matériau
- [0039] - la proportion totale de constituants organiques dont la biodégradabilité n'est pas déterminée ne doit pas dépasser 5%
- [0040] - chaque matériau soumis à l'essai doit être biodégradable de façon inhérente et ultime comme démontré par les essais en laboratoire (identiques à celui de l'ISO 14851 : 1999 et 14852 : 1999) et doit être conforme aux critères et aux niveaux d'acceptation suivants : en milieu aérobie, le pourcentage de biodégradation du matériau d'essai doit être égal à 90% au total au moins ou à 90% de la dégradation maximale d'une substance de référence appropriée une fois qu'un plateau a été atteint tant pour le matériau d'essai que pour la substance de référence (par exemple cellulose). La durée de l'essai doit être au maximum de 6 mois.
- [0041] - chaque matériau soumis à l'essai doit se désintégrer au cours d'un processus biologique de traitement des déchets : après un processus de compostage de 12 semaines au plus, un maximum de 10% de la masse sèche initiale du matériau soumis à un essai de tamisage peut faire l'objet d'un refus pour un vide de maille de 2 mm
- [0042] - le compost final doit satisfaire aux exigences européennes ou à défaut aux exigences nationales relatives à la qualité du compost.

[0043] Ainsi, dans le cadre de la présente invention, un matériau biodégradable ou compostable est entendu comme un matériau se décomposant selon la définition donnée ci-dessus.

[0044] Le polyadipate utilisé est obtenu par estérification de l'acide adipique et d'un diol en C3-C4 ou d'un mélange de diols en C3-C4.

[0045] Il est rappelé que la formule de l'acide adipique est

[0046]



[0047] Un diol en C3-C4 est une molécule contenant 3 ou 4 atomes de carbones et présentant 2 fonctions alcool. On utilise préférentiellement un diol saturé (sans doubles liaisons) de telle sorte que le produit d'estérification soit également saturé. On peut ainsi citer le propane 1,2-diol, le propane 1,3-diol, le butane 1,2-diol, le butane 1,3-diol ou le butane 1,4-diol. Ces composés sont préférés dans le cadre de la préparation du polyadipate utilisé dans le cadre de la mise en œuvre de l'invention. Le 1,3-butanediol, le 1,2-propanediol et leurs mélanges sont particulièrement adaptés.

[0048] Il est rappelé que la réaction d'estérification permet d'obtenir un groupe fonctionnel ester R1-COO-R2 est obtenu par condensation d'un groupe acide carboxylique R1-COOH (porté par l'acide adipique) et d'un groupe alcool R2-OH (porté par le diol ou mélange de diols en C3-C4).

[0049] Il est aussi possible d'ajouter un autre alcool de chaîne principale en C1-C10 (bornes incluses), de préférence en C3-C6 lors de la réaction d'estérification. En particulier, on peut utiliser le 2-ethyl-1-hexanol lors de cette réaction d'estérification. Ainsi, le diol ou mélange de diols peut contenir d'autres molécules portant des fonctions alcool. Elles ne sont pas présentes à plus de 25%, de préférence à plus de 20% en poids par rapport aux diol ou mélange de diol en C3-C4.

[0050] Dans un mode de réalisation préféré, la viscosité du polyadipate est comprise entre 800 et 1200 cPoisés à 25°C, de préférence environ (+/- 5%) 1000 cPoisés.

[0051] Dans un mode de réalisation préféré, le polyadipate a une masse molaire inférieure à 5000 g/mol.

[0052] Ainsi, dans un mode de réalisation particulier, le polyadipate utilisé a été obtenu par estérification de l'acide adipique avec un mélange de 1,3-butanediol, 1,2-propanediol et de 2-ethyl-1-hexanol.

[0053] Dans un mode de réalisation préféré, le copolyester aliphatique et/ou copolyester aliphatique-aromatique est à haut poids moléculaire, sa masse moléculaire étant

notamment supérieure ou égale à 30000 g/mol, préférentiellement supérieure ou égale à 50000 g/mol. De préférence, le copolyester aliphatique et/ou copolyester aliphatique-aromatique est formé par estérification d'un ou plusieurs diol en C3 ou C4 (en particulier le butane 1,4-diol), et d'un ou plusieurs diacides présentant 5 ou plus atomes de carbone entre les deux fonctions acides (en particulier l'acide adipique). On utilise préférentiellement plusieurs diacides dont l'acide adipique pour la réaction d'estérification.

- [0054] On peut ainsi citer, en tant que copolyester aliphatique-aromatique, les copolyesters obtenus à partir d'un ou plusieurs diol en C3 ou C4, d'un diacide présentant un cycle aromatique, et d'un diacide aliphatique présentant au moins 5 (ou au moins 6) atomes de carbone entre les deux fonctions acides (en particulier l'acide adipique (en C6), mais aussi l'acide azélaïque (en C9), l'acide sébacique (en C10) ou l'acide brassilique (en C13)). D'une façon préférée, ces diacides ne portent pas de chaînes latérales et ne sont pas ramifiés. En tant que diacide aromatique, on peut noter l'acide téréphtalique, mais aussi des diacides comprenant des hétérocycles aromatiques, tel que l'acide 2,5-furandicarboxylique (FDCA). En tant que diol, on peut utiliser un butanediol ou un propanediol. Le butanediol (en particulier le butane 1,4-diol) est particulièrement intéressant. On peut toutefois aussi avantageusement envisager l'utilisation de propane 1,3-diol.
- [0055] Dans un mode de réalisation particulier, on utilise du PBAT en tant que copolyester aliphatique-aromatique. Le PBAT (poly(téréphtalate-co-adipate de butylène) est un copolyester préparé par polycondensation du 1,4-butanediol (ou butane 1,4-diol) et d'un mélange d'acide adipique et d'acide téréphtalique. Les méthodes de préparation du PBAT sont connues de l'homme du métier. Une méthode de fabrication consiste en la réalisation d'un polyester à partir de l'acide adipique et du butane 1,4-diol, et d'un polyester à partir de diméthyl téréphtalate (plutôt que d'acide téréphtalique) de butane 1,4-diol, suivie d'une trans-estérification en faisant réagir ces deux polyesters. L'acide téréphtalique peut être produit par oxydation catalytique du p-xylène qui peut être d'origine fossile ou biosourcé. Les butane 1,4-diol et acide adipique peuvent être obtenus par fermentation à partir de glucose ou saccharose. Ainsi, dans ce mode de réalisation, la couche contient du PBAT. Généralement, on utilise au minimum 50% molaire du diol, les ratios des diacides pouvant varier, bien que, en général, la quantité d'acide téréphtalique ne dépasse pas 20 % molaire et soit préférentiellement entre 15 % et 18 %.
- [0056] Dans un mode de réalisation particulier, on utilise du PBSA en tant que copolyester aliphatique. Il est rappelé que le PBSA est le poly(succinate-co-adipate de butylène), et qu'il est préparé par polycondensation (estérification) du 1,4-butanediol et d'un mélange d'acide adipique et d'acide succinique. Ces trois éléments constitutifs peuvent

être produits à partir de matières premières renouvelables telles que le glucose et le saccharose par fermentation, ou d'origine pétrolière. On peut aussi citer, en tant que copolyester aliphatique, les copolyesters obtenus à partir d'un ou plusieurs diol en C3 ou C4, de l'acide succinique, et d'un diacide aliphatique présentant au moins 5 (ou au moins 6) atomes de carbone entre les deux fonctions acides (en particulier l'acide adipique (en C6), mais aussi l'acide azélaïque (en C9), l'acide sébacique (en C10) ou l'acide brassilique (en C13)). D'une façon préférée, ces diacides ne portent pas de chaînes latérales et ne sont pas ramifiés. En tant que diol, on peut utiliser un butanediol ou un propanediol. Le butanediol (en particulier le butane 1,4-diol) est particulièrement intéressant. On peut toutefois aussi avantageusement envisager l'utilisation de propane 1,3-diol.

- [0057] D'une façon générale, la couche du film contient entre 1% et 20% (bornes incluses) du polyadipate tel que décrit ci-dessus. On a en effet pu montrer que l'effet technique (effet « cling » et allongement) sont observés dès ajout de 1% du polyadipate dans la couche. La quantité de celui-ci ne devrait cependant pas dépasser 20%. D'une façon préférée, la couche contient entre 5 et 12% du polyadipate décrit ci-dessus, généralement entre 7% et 10%.
- [0058] L'utilisation d'un polyadipate, tel que décrit ci-dessus, au copolymère aliphatique ou aromatique-aliphatique permet d'obtenir un film d'adhésion (effet « cling »). Ainsi, le film présente de préférence une force de glissement (film / film, N/25mm) supérieure ou égale à 3.
- [0059] Dans un mode de réalisation particulier, le module de Young du film est supérieur ou égal à 80 MPa. De préférence, le module de Young est inférieur à 250 MPa, de préférence inférieur à 150 MPa
- [0060] Dans un mode de réalisation particulier, l'allongement à la rupture du film notamment dans le sens de l'extrusion est supérieur ou égal à 400 %, de préférence supérieur ou égal 500 %.
- [0061] Le film plastique peut également contenir un ou plusieurs autres composants, dans la couche comprenant le polyadipate ou dans une autre couche (dans le cas d'un film multicouche), en particulier choisis parmi des agents anti-UV, des agents anti-oxydants, des agents azurants (en particulier pour absorber les rayonnements électromagnétiques ultraviolets entre 300 et 400 nm de longueur d'onde), un additif qui retarde la photodégradation (comme le noir de carbone) et un produit antibuée. Lorsque les polymères du film sont biodégradables ou compostables, on préfère choisir un autre composant qui se dégrade rapidement dans la nature. En particulier, les agents permettant l'absorption des rayonnements UV sont particulièrement intéressants pour les films utilisés en rapport avec l'ensilage. Ces autres composants sont généralement présents dans des quantités d'entre 0.1 et 3 % (en poids), l'ensemble de ces composants ne dépassant pas

10% en poids. En particulier, on peut ajouter des anti-UV (0.1 et 3%), des anti-oxydants (0.1 et 3%), azurants (pour éviter le jaunissement, entre 1 et 5%), éventuellement des produits antibuée (pour les films agricoles).

- [0062] D'une façon générale, l'épaisseur du film est comprise entre 5  $\mu\text{m}$  et 80  $\mu\text{m}$ . Ainsi que vu plus haut, pour les films étirables industriels, l'épaisseur est préférentiellement entre 15 et 40  $\mu\text{m}$  ; pour les films étirables alimentaires, l'épaisseur est généralement entre 5 et 15  $\mu\text{m}$  ; pour les films d'ensilages, l'épaisseur est notamment entre 20 et 80  $\mu\text{m}$ .
- [0063] Dans un mode de réalisation, le film plastique est monocouche. Il consiste donc en la couche comprenant le polyadipate et le polymère aliphatique et/ou le polymère aliphatique-aromatique, éventuellement additionné d'un autre composant tel que listé plus haut. Des films monocouches sont particulièrement intéressants pour un usage alimentaire.
- [0064] Dans un autre mode de réalisation, le film plastique est un film multicouche (généralement bicouche ou tricouche). Dans ce mode de réalisation, la couche contenant le copolyester aliphatique et/ou le copolyester aliphatique-aromatique et le polyadipate est une couche externe. Dans le cas d'un film bicouche, la seconde couche peut contenir du PBAT, ou du PBSA ou tout autre polymère (de préférence biodégradable) approprié. Cette seconde couche peut également contenir des additifs, tels que mentionnés plus haut, ainsi que des colorants ou des charges organiques ou inorganiques (minérales).
- [0065] Dans le cas d'un film tricouche, on peut envisager une face (couche) non collante à base de PBAT seule ou avec une charge inorganique (éventuellement lamellaire, telle que talc, mica ou kaolin) pour faciliter l'ouverture, une couche centrale en PBAT seule, une autre face (couche) avec la formulation de l'invention pour avoir un bon effet collant.
- [0066] De préférence, l'épaisseur de la couche selon l'invention est au 1/3 de l'épaisseur totale du film.
- [0067] Les films industriels peuvent être bicouche ou tricouche (avec une couche externe collante). Pour une utilisation en tant que film d'ensilage, on souhaite protéger les éléments emballés par le film des UV : on peut donc mettre une couche avec beaucoup d'agents anti UV et on ajoute des agents antibuée dans la couche collante (la couche contenant le polyadipate, telle que décrite ci-dessus).
- [0068] On peut aussi ajouter des charges inorganiques (éventuellement lamellaires) dans la couche non collante.
- [0069] L'homme du métier connaît les procédés permettant l'obtention de films multicouches. En particulier, on extrude différents polymères que l'on superpose au niveau de la filière annulaire avant aplatissage (cast) ou gonflage.

- [0070] Dans un mode de réalisation préféré, le film est obtenu par extrusion gonflage. Ce procédé est connu de l'homme du métier. Les granulés (compound) entrent dans un tube chauffé muni d'une ou plusieurs vis sans fin. La matière molle homogénéisée est poussée, comprimée, puis passe à travers une filière. Le polymère ainsi formé est alors dilaté avec de l'air comprimé en sortie d'extrudeuse / filière. Ainsi, la sortie de l'extrudeuse est verticale, et on insuffle de l'air comprimé dans la matière fondue qui se gonfle et s'élève verticalement en une longue bulle de film. On peut définir le taux de gonflage comme le rapport entre la circonférence de la gaine (du film) et celle de la filière. D'une façon générale, le taux de gonflage est compris entre 1,5 et 3,5. Dans la mise en œuvre de l'invention, on préfère des taux de gonflage compris entre 2 et 3. Après refroidissement, des rouleaux aplatissent le film en une gaine plane qui est refroidie et enroulée sur des bobines. Cette méthode est notamment utilisée pour l'obtention des films utilisés dans la fabrication d'emballages, de sacs-poubelles, de sacs de congélation, des poches médicales pour perfusion et des feuilles souples et fines de revêtements pour serres horticoles.
- [0071] Dans un autre mode de réalisation, le film est obtenu par extrusion de film à plat (ou cast film). Dans cette méthode, le polymère tombe sur un rouleau refroidisseur thermostaté en sortie de filière. Le froid permet la recristallisation, et la vitesse de rotation des rouleaux permet l'ajustement de l'épaisseur. Le film est ensuite enroulé sur des bobines.
- [0072] On peut donc définir un sens machine, ou sens long, ou sens de l'extrusion comme étant le sens d'enroulement des films sur les bobines. Le sens traverse ou perpendiculaire est le sens perpendiculaire au sens long (et est donc parallèle à l'axe des bobines sur lesquels le film est enroulé).
- [0073] L'invention se rapporte également à un procédé de fabrication d'un film plastique tel que décrit ci-dessus, comprenant
- [0074] a) le mélange, dans une extrudeuse (préférentiellement bi-vis),
- [0075] i. d'un copolyester aliphatique et/ou d'un copolyester aliphatique-aromatique,
- ii. d'un polyadipate constitué d'un polyester d'acide adipique avec un diol ou un mélange de diol en C3-C4, la quantité de polyadipate étant comprise entre 1 et 20% (en masse),
- iii. et optionnellement d'au moins un autre composant choisi parmi des agents anti-UV, des colorants, des agents anti-oxydants, des agents azurants, des agents retardant la photodégradation et des produits antibuée
- [0076] pour obtenir une matière mélangée (aussi appelée compound), et
- [0077] b) la formation du film à partir de la matière mélangée par extrusion gonflage ou extrusion à plat.
- [0078] Ce procédé peut aussi inclure, dans l'étape b), l'ajout d'autres éléments compounds

pour formation de films multicouches, ainsi que vu plus haut.

[0079] L'invention se rapporte également à l'utilisation d'un film tel que décrit ci-dessus pour l'enroulement de palettes, l'emballage de produits alimentaires ou en tant que

[0080] film agricole d'ensilage ou de bâche d'ensilage. On utilise donc ces films dans des procédés d'emballage de palettes, de produits alimentaires ou de produits d'ensilage. Lors de l'utilisation pour l'emballage de palettes ou pour l'ensilage, on emballe généralement les produits de telle sorte qu'une couche non collante soit à l'extérieur (afin d'éviter que les palettes ne se collent les unes aux autres et/ou de déchirer le film lors de la manipulation).

[0081] L'invention se rapporte aussi à l'utilisation d'un polyester d'acide adipique avec un diol ou un mélange de diols en C3-C4 (tel que décrit ci-dessus) pour la préparation d'un film plastique. De même, l'invention se rapporte à l'utilisation combinée d'un copolyester aliphatique et/ou d'un copolyester aliphatique-aromatique biodégradable et d'un polyester d'acide adipique avec un diol ou un mélange de diols en C3-C4 pour la préparation d'un film plastique. Ce film est en particulier étirable, présentant des propriétés adhésives, et/ou biodégradable ou compostable

[0082] L'invention se rapporte également à un procédé de préparation d'un matériau utilisable pour fabriquer un film (préférentiellement biodégradable ou compostable) comprenant le mélange, dans une extrudeuse (préférentiellement bi-vis),

[0083] i. d'un copolyester aliphatique et/ou d'un copolyester aliphatique-aromatique,  
 ii. d'un polyadipate constitué d'un polyester d'acide adipique avec un diol ou un mélange de diol en C3-C4, la quantité de polyadipate étant comprise entre 1 et 20% (en masse),  
 iii. et optionnellement d'au moins un autre composant choisi parmi des agents anti-UV, des colorants, des agents anti-oxydants, des agents azurants, des agents retardant la photodégradation et des produits antibuée.

[0084] Ce matériau est appelé « compound ». Ce matériau susceptible d'être obtenu par le procédé ci-dessus ou obtenu par le procédé ci-dessus, est aussi un objet de l'invention. Il se présente généralement sous forme de granulés (le produit d'extrusion est refroidi et coupé en sortie d'extrudeuse) dont la composition est définie selon les produits introduits dans l'extrudeuse, tel que décrit ci-dessus.

[0085] L'invention se rapporte également à un procédé de fabrication d'un film tel que décrit ci-dessus, comprenant l'extrusion d'un tel compound (pour le faire fondre), et la formation du film à partir du compound fondu par extrusion gonflage ou extrusion à plat.

## FIGURES

[0086] [Fig.1] : spectres IRTF de l'Ecoflex F C1200 (noir) et du compound D (clair)

[0087] [Fig.2] : spectres IRTF du MaterBi CX01A (foncé) et du compound D (clair)

[0088] [Fig.3] : spectres IRTF PBS FD92 (polybutylèneco-adipatecosuccinate) (noir) et du compound D (clair)

[0089] [Fig.4] : essais de minéralisation pour détermination du potentiel de biodégradabilité.

### **EXEMPLES**

[0090] **Exemple 1. Mise en œuvre des formulations et des films étirables**

[0091] Des essais ont été menés sur différents additifs de façon comparative, et également avec une référence commerciale de matériau pour la réalisation de film étirable biodégradable (Marque de commerce Mater-bi CX 01A fabriquée par Novamont, Novara, Italie). Les principaux additifs et polymères utilisés sont présentés ci-dessous :

[0092] [Tableaux1]

<b>Dénomination</b>	<b>Fournisseur</b>	<b>Description</b>
Ecoflex F Blend C1200	BASF	Copolyester PBAT biodégradable
PW70	Polytechs	Mélange maître 70 % PIB base PE
ES01	Polytechs	Mélange maître 30 % PIB base PBAT
Glyplast 206	Condensia	Polyadipate (acide adipique avec du 1,3-butanediol, 1,2-propanediol et du 2-ethyl-1-hexanol)
MaterBi CX01A	Novamont	Compound pour grade film étirable biodégradable
Adimoll	Lanxess	DEHA
PBS FD92	PTT MCC	CopolyesterPolyButylène-Succinate-Adipate (PBSA)
PBS FZ91	PTT MCC	Polymère PolyButylèneSuccinate (PBS)

[0093] Le tableau ci-dessous précise les compositions de quelques compounds réalisés dans le cadre de l'invention et leurs conditions de mises en œuvre par extrusion bi-vis :

[0094] [Tableaux2]

Essai	Composition de la formulation	Température d'extrusion (°C)
Compound A	Ecoflex F Blend C1200 + 3 % PW70 (poids sur poids)	80/110/135/150 X 8
Compound B	Ecoflex F Blend C1200 + 15 % ES01 (poids sur poids)	80/110/135/150 X 8
Compound C	Ecoflex F Blend C1200 + 8 % Adimoll (poids sur poids)	80/110/135/150 X 8
Compound D	Ecoflex F Blend C1200 + 8 % Glyplast 206 (poids sur poids)	80/110/135/150 X 8
Compound E	PBS FD92 + 8 % Glyplast 206 (poids sur poids)	50/75/115/130 X 8
Compound F	PBS FZ91 + 8 % Glyplast 206 (poids sur poids)	80/110/135/150 X 8

[0095] Les essais ont été réalisés sur une extrudeuse bi-vis corotative, dont les principales caractéristiques sont données ci-après :

- [0096] – Diamètre de vis : 30 mm  
 – Rapport L/D : 52  
 – Vitesse max : 600 rpm  
 – Puissance moteur : 11 kW  
 – Intensité max : 21,5 Amp  
 – Filière 1 jonc diamètre 4 mm

[0097] Le polymère est introduit en alimentation principale et les additifs liquides sont injectés un peu plus loin (entre 4 à 8D(D étant le diamètre de la vis), soit 1 à 2 modules après la zone d'alimentation principale). Le puits de dégazage est laissé à l'atmosphère, sans dégazage forcé. Il est rappelé que l'extrusion bi-vis est un procédé connu de l'homme du métier. La machine d'extrusion est plus particulièrement du type bi-vis co-rotatives interpénétrantes, et comprend deux vis entraînées de longueur L et de diamètre D, en rotation autour de leurs axes par un moteur et un réducteur, à l'intérieur d'une enveloppe allongée formant un fourreau, entouré par des éléments chauffants. Ces vis sont munies de filets hélicoïdaux, éléments de vis modulaires, qui engrenent les uns dans les autres. Certains de ces éléments modulaires transforment le flux linéaire (transport / convoyage effectué par des éléments modulaires en doubles-filets) en un flux radial (malaxeurs monolobes ou bilobes).

- [0098] En sortie de filière, le jonc est refroidi dans un bac à eau ; la coupe est différée via un granulateur ; les granulés ne sont pas étuvés et sont conditionnés après refroidissement en sacs PE.
- [0099] Les paramètres machines sont suivis via la SME (SpecificMechanicalEnergy), grandeur particulièrement importante en extrusion bi-vis. A énergie thermique équivalente, elle témoigne de l'énergie consommée par le produit lors de sa transformation, et est directement proportionnelle à la viscosité. Elle est calculée selon :
- [0100] 
$$SME = \frac{P \times V \times I}{I_m \times V_m \times Q}$$
- [0101] Soit SME= (P x V x I) / (Im x Vm x Q)
- [0102] Dans laquelle
- [0103] P : puissance moteur en W
- [0104] I et Im : intensité consommée et Intensité Maximale en Ampère
- [0105] V et Vm : Vitesse des vis et Vitesse Maximale des vis en rpm
- [0106] Q : débit massique en kg/h
- [0107] Dans le cadre des essais précédents, les débits et vitesses de vis sont établis pour avoir une SME quasi-similaire entre tous les produits, soit environ 300 W.h/kg.
- [0108] Les compounds et matières référentes sont ensuite extrudés par extrusion gonflage sur une machine monocouche Tecnovento avec un taux de gonflage (TG) proche de 2 (rapport du diamètre de la gaine sur le diamètre de la filière, et correspond à la déformation transversale de la matière).
- [0109] • Diamètre de vis : 20 mm ; L/D = 25  
 • Filière de 20 mm ; entrefer 0,8 mm ; pas de filtre  
 • 2 zones de chauffe sur la vis ; 1 zone sur la filière ; 1 zone sur la tête  
 • Laize max : 200 mm
- [0110] Les propriétés des films mesurées dans le sens machine (SM) sont données dans le tableau suivant :

[0111] [Tableaux3]

<b>Film</b>	<b>Epaisseur (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Module (MPa)</b>	<b>Allongement rupture (%)</b>	<b>Force glissement film / film (N/25mm)</b>	<b>Remarques</b>
Eco C1200	19	92	730	2,24	Très bonne Extrusion
Comp. A	27	-	-	-	Incompatibilité matière
Comp. B	21	125	605	1,94	Effet glissant
Comp. C	24	60	575	-	Instabilité gaine gels en surface
Comp. D	21	85	745	4,62	Très bonne Extrusion
PBS FD92	22	248	380	0,45	Très bonne Extrusion
Comp. E	24	225	415	1,19	Très bonne Extrusion
PBS FZ91	20	445	210	0,32	Très bonne Extrusion
Comp. F	18	431	223	0,38	Très bonne Extrusion
MB CX01A	18	96	665	2,72	Très bonne Extrusion

[0112] Ces résultats permettent de conclure :

- [0113] – Les DEHA (adipate de bis(2-ethylhexyl) ; CAS 103-23-1) et les PIB (polyisobutène) ne semblent pas compatibles avec les PBAT (compounds C, A et B)
- Le polyadipate (acide adipique avec du 1,3-butanediol, 1,2-propanediol et du 2-ethyl-1-hexanol) a un effet majeur sur la force de glissement pour le PBAT et le PBSA, c'est-à-dire les 2 copolyesters comportant de l'acide adipique et du butanediol comme co-monomères (compounds D, E, F)
- Le compound D (formulé sur du PBAT et avec 8 % de polyadipate d'intérêt) présente d'excellentes propriétés fonctionnelles pour une utilisation en film étirable biodégradable, bien supérieures au témoin commercial de Novamont

(Marque Master-bi CX 01A)

- La valeur de la force de glissement du film issu du compound D est tout à fait comparable aux standards du marché pour les films en PE (polyéthylène) ou PVC (poly(chlorure de vinyle)).

[0114] D'autres essais ont également montré que l'on peut observer des effets similaires en utilisant 1% ou 2% de Glyplast 206, ou une quantité jusqu'à 20%. Sans vouloir être lié par cette théorie, il est supposé que le polyadipate se comporte comme un agent plastifiant. On suppose que cet effet peut être optimisé en utilisant un polyadipate dont la longueur des chaînes du ou des diols est d'une longueur inférieure ou égale à la longueur des chaînes du ou des diols du polymère à haut poids moléculaire, avec un facteur 10, 20 ou plus entre les masses moléculaires en poids du polyadipate (agissant en tant qu'agent plastifiant) et celles du polymère à haut poids moléculaire.

### **Exemple 2. Caractérisations des produits**

[0115] Les spectres IRTF (Infra-Rouge à Transformée de Fourier) de l'Ecoflex F C1200 et du compound D, c'est-à-dire comprenant 8 % de polyadipate d'intérêt sont extrêmement similaires (à plus de 99,5 %) : pas de détection spécifique du polyadipate (voir [Fig.1]).

[0116] Le compound D est significativement différent du produit MaterBi CX01A, notamment au niveau de sa chaîne carbonée (CH<sub>3</sub> et CH<sub>2</sub> ; pics vers 2950 cm<sup>-1</sup>) (voir [Fig.2]).

[0117] Sur le polymère PBS FD92 (polybutylène-co-adipate-co-succinate), les spectres IRTF sont également très similaires à plus de 99,3 % (voir [Fig.3]).

[0118] On voit donc que l'ajout du polyadipate d'intérêt ne modifie pas la structure des polymères finaux (par rapport à la structure des polymères à haut poids moléculaire), ce qui pourrait signifier une excellente intégration de ce polyadipate.

### **Exemple 3. Caractéristiques de biodégradation**

[0119] D'une façon générale, il est considéré que les polyadipates possèdent une bonne biodégradabilité. On attend donc une bonne biodégradabilité du produit final, lorsque l'on introduit le polyadipate d'intérêt dans une matrice polymère elle-même biodégradable.

[0120] Les cinétiques de biodégradation comparatives ont été vérifiées.

[0121] Le système de mesure utilisé (matériel WTW Oxitop®) est un équipement permettant le suivi quantitatif de la baisse de pression au sein d'un système clos. La baisse de pression mesurée est liée au processus de minéralisation : lorsqu'il y a une consommation en oxygène par les microorganismes, elle est associée à une libération de dioxyde de carbone, qui est immédiatement piégé par de la soude caustique (NaOH) provoquant ainsi une baisse de pression au sein du système. Cette diminution de pression est corrélée à la consommation d'oxygène au moyen de la loi des gaz parfaits,

qui est elle-même retranscrite en production de dioxyde de carbone au moyen de la relation définie par le coefficient respiratoire (QR), afin de pouvoir exprimer les résultats des essais en pourcentage de dégradation de carbone.

- [0122] Les réacteurs d'essais sont placés dans une enceinte thermostatée de façon à contrôler la température d'essai. Une agitation douce et continue au moyen d'un agitateur magnétique est réalisée pour chaque réacteur de façon à obtenir un milieu homogène au sein du réacteur et à permettre l'aération de la phase liquide. Il est toutefois précisé que cette forme d'aération ne permet pas un transfert d'oxygène optimal entre la phase gazeuse et le milieu aqueux, ce transfert d'oxygène pouvant dans certains cas devenir un facteur limitant et ainsi contrôler la vitesse de dégradation.
- [0123] Le milieu d'essai utilisé lors du test de biodégradation réalisé est celui recommandé par la norme ISO 14852 ; les inoculum et échantillons sont également préparés en conformité avec cette référence. S'agissant d'essais de biodégradabilité mettant en jeu des processus naturels, chacun des essais de biodégradabilité a été réalisé en triplicat afin de contrôler la robustesse et la reproductibilité des essais. Un témoin négatif sans source de carbone supplémentaire a été mis en œuvre afin d'évaluer la respiration naturelle de l'inoculum. Un témoin positif avec substrat carboné de type cellulose microcristalline a également été réalisé.
- [0124] Les essais ont été réalisés à une température de  $40 \pm 2^\circ\text{C}$  et le suivi de minéralisation sur 60 jours environ. La biodégradation du matériau de l'invention est plus de 2 fois plus rapide que le témoin commercial MaterBi CX01A et 4 fois plus rapide que le polymère de base Ecoflex F C1200 ([Fig.4]).
- [0125] On suppose que l'une des raisons de cette amélioration provient de la diminution de l'hydrophobicité du film issu de compound D. Cette propriété a été mesurée par l'angle de contact.
- [0126] On a trouvé : Ecoflex C1200 :  $88,7^\circ$  Compound D :  $65,8^\circ$
- [0127] Ainsi, par l'ajout du polyadipate d'intérêt, la diminution de l'angle de contact de l'Ecoflex F C1200 de  $89^\circ$  à  $66^\circ$  permet une meilleure affinité à l'eau et une meilleure réalisation du biofilm bactérien, se traduisant par une biodégradation accélérée. Ce phénomène se caractérise aussi par des temps de latence très courts, visibles dès les premiers jours, le film issu du compound D suivant une cinétique de biodégradation similaire à celle de la cellulose.
- [0128] En conclusion,
- [0129] Les éléments techniques de l'innovation :
- [0130] – Il est possible d'incorporer intimement un polyadipate formé par estérification d'acide adipique avec des diols en C-3 ou C4 ou leurs mélanges (en particulier les 1,3-butanediol ou 1,2-propanediol (éventuellement en présence du 2-ethyl-1-hexanol) dans un copolyestercopolyester aliphatique et/ou un co-

polyester aliphatique-aromatique, à haut poids moléculaire

- Le polyadipate introduit entre 1 et 20 % w/w dans le copolyester permet l'obtention de films étirables biodégradables ou compostables avec des valeurs élevées de force de glissement, comparable aux polymères traditionnels (PE ou PVC) qui sont peu biodégradables ou compostables
- Le polyadipate permet d'augmenter la cinétique de biodégradation du polymère, très vraisemblablement en diminuant l'hydrophobicité du polymère
- Le polyadipate se comporte comme un plastifiant des copolyesters type PBAT et PBSA : les analyses DSC (calorimétrie différentielle à balayage) montrent un décalage de 5°C sur la Tg (transition vitreuse qui passe de -36,2 °C à -40,8 °C sur Eco F C1200), qui est considéré comme significatif ; compte tenu de la très bonne comptabilité chimique entre le polyadipate et les polymères de haut poids moléculaires (PBAT et PBSA) notamment par l'adaptation des longueurs de chaînes des diols, les phénomènes de déplastification sont très peu probables, ce qui permet d'envisager une bonne stabilité dans le temps des propriétés des films

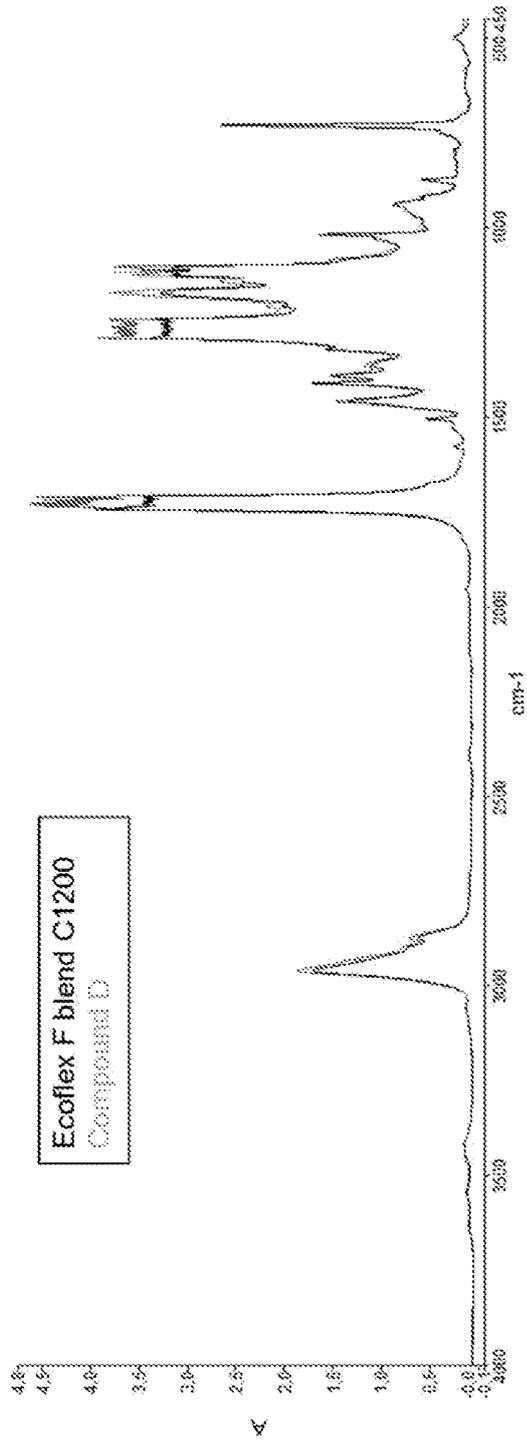
## Revendications

- [Revendication 1] Film plastique, caractérisé en ce qu'il contient une couche contenant un copolyester aliphatique et/ou un copolyester aliphatique-aromatique et entre 1 et 20% (en masse) d'un polyadipate constitué d'un polyester d'acide adipique avec un diol ou un mélange de diols en C3-C4.
- [Revendication 2] Film plastique selon la revendication 1, caractérisé en ce que la masse moléculaire du copolyester aliphatique-aromatique est supérieure ou égale à 30000 g/mol, préférentiellement à 50000 g/mol.
- [Revendication 3] Film plastique selon l'une de revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il contient ladite couche contient entre 5 et 12% du polyadipate.
- [Revendication 4] Film plastique selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la viscosité du polyadipate comprise entre 800 et 1200 cPoise à 25°C, de préférence environ 1000 cPoises.
- [Revendication 5] Film plastique selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le polyadipate a une masse molaire inférieure à 5000 g/mol.
- [Revendication 6] Film plastique selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le diol du polyadipate est choisi parmi le 1,3-butanediol, le 1,2-propanediol et leurs mélanges.
- [Revendication 7] Film plastique selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le diol ou mélange de diol contient également du 2-éthyl-1-hexanol.
- [Revendication 8] Film plastique selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il présente une force de glissement (film / film, N/25mm) supérieure ou égale à 3.
- [Revendication 9] Film plastique selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que son module d'Young est supérieur ou égal à 80 MPa.
- [Revendication 10] Film plastique selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que son allongement à la rupture dans le sens de l'extrusion est supérieur ou égal à 500%.
- [Revendication 11] Film plastique selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le copolyester aliphatique-aromatique est un (poly(téréphtalate-co-adipate de butylène) (PBAT).
- [Revendication 12] Film plastique selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le copolyester aliphatique est un poly(succinate-co-adipate de butylène) (PBSA).
- [Revendication 13] Film plastique selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il contient en outre au moins un autre composant choisi parmi des agents anti-UV, des colorants, des agents anti-oxydants, des agents

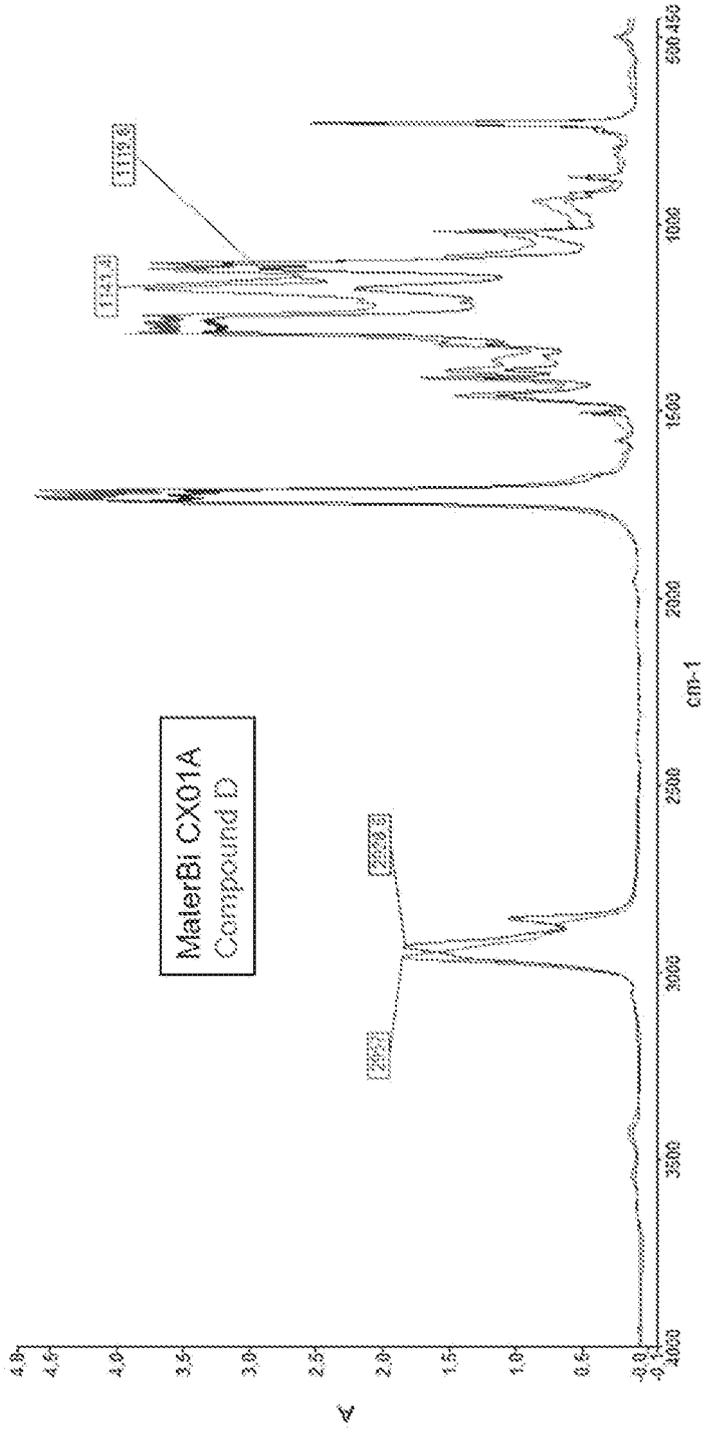
- azurants, et un produit antibuée.
- [Revendication 14] Film plastique selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce son épaisseur est comprise entre 5  $\mu\text{m}$  et 80  $\mu\text{m}$ .
- [Revendication 15] Film plastique selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'il est monocouche.
- [Revendication 16] Film plastique selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'il est multicouche, la couche contenant le copolyester aliphatique et/ou le copolyester aliphatique-aromatique et entre 1 et 20% (en masse) du polyadipate constitué d'un polyester d'acide adipique avec un diol ou un mélange de diol en C3-C4 étant une couche externe.
- [Revendication 17] Film plastique selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce qu'il est obtenu par extrusion gonflage, ou extrusion à plat.
- [Revendication 18] Procédé de fabrication d'un film plastique selon l'une des revendications 1 à 17, comprenant
- a. le mélange, dans une extrudeuse,
    - i. d'un copolyester aliphatique et/ou d'un copolyester aliphatique-aromatique,
    - ii. d'un polyadipate constitué d'un polyester d'acide adipique avec un diol ou un mélange de diol en C3-C4, la quantité de polyadipate étant comprise entre 1 et 20% (en masse),
    - iii. et optionnellement au moins un autre composant choisi parmi des agents anti-UV, des colorants, des agents anti-oxydants, des agents azurants, et un produit antibuée
- pour obtenir une matière mélangée, et
- a. la formation du film à partir de la matière mélangée par extrusion gonflage ou extrusion à plat.
- [Revendication 19] Utilisation d'un film biodégradable selon l'une des revendications 1 à 17 pour l'enroulement de palettes ou l'emballage de produits alimentaires.
- [Revendication 20] Utilisation d'un film biodégradable selon l'une des revendications 1 à 17 en tant que film agricole d'enrubannage ou d'ensilage pour emballer et protéger des produits agricoles.

- [Revendication 21] Utilisation d'un polyester d'acide adipique avec un diol ou un mélange de diols en C3-C4 pour la préparation d'un film plastique.
- [Revendication 22] Utilisation combinée d'un copolyester aliphatique et/ou d'un copolyester aliphatique-aromatique biodégradable et d'un polyester d'acide adipique avec un diol ou un mélange de diols en C3-C4 pour la préparation d'un film plastique.
- [Revendication 23] Procédé de préparation d'un matériau apte à la fabrication d'un film plastique comprenant le mélange, dans une extrudeuse,
- i. d'un copolyester aliphatique et/ou d'un copolyester aliphatique-aromatique,
  - ii. d'un polyadipate constitué d'un polyester d'acide adipique avec un diol ou un mélange de diol en C3-C4, la quantité de polyadipate étant comprise entre 1 et 20% (en masse),
  - iii. et optionnellement au moins un autre composant choisi parmi des agents anti-UV, des colorants, des agents anti-oxydants, des agents azurants, et un produit antibuée
- [Revendication 24] Matériau susceptible d'être obtenu par le procédé selon la revendication 23.

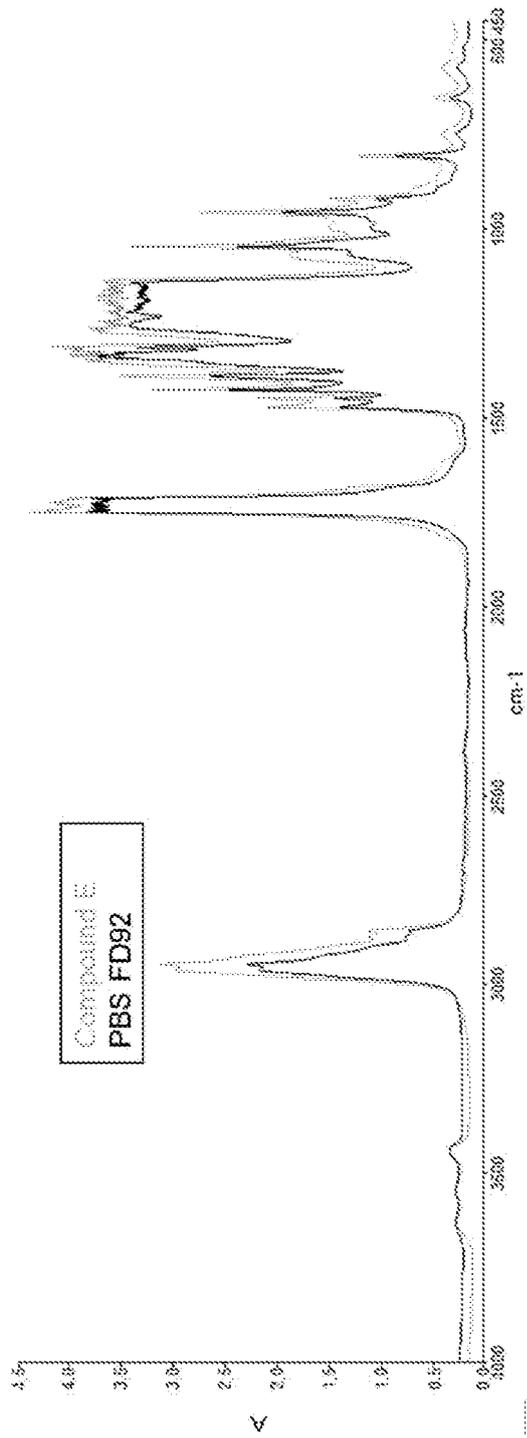
[Fig. 1]



[Fig. 2]

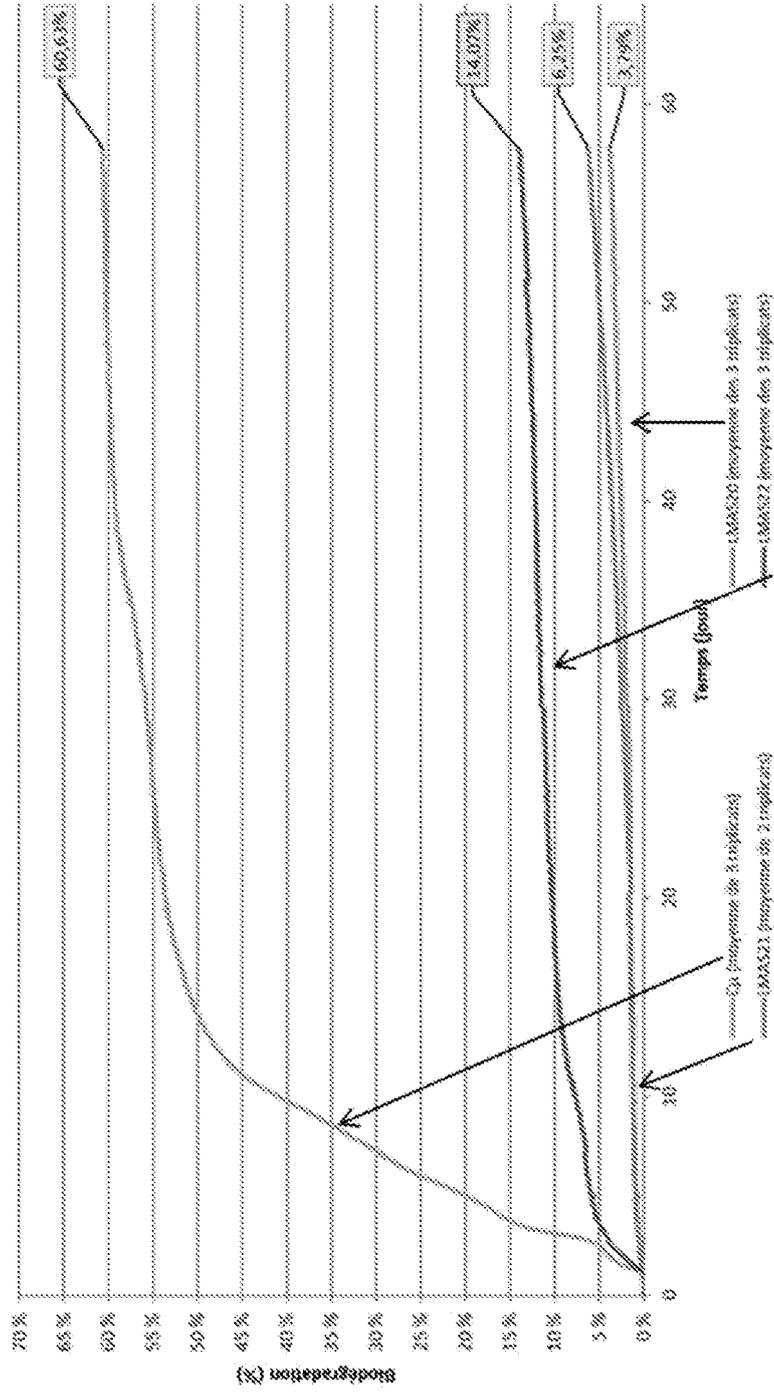


[Fig. 3]



[Fig. 4]

**Essais de minéralisation**  
 (Milieu minéral minimum enrichi / inoculum 2% / [C<sub>ech.</sub>] 0,5 g/l)



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

**FA 898190**  
**FR 2109157**

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
<b>X</b>	<b>GAN Z ET AL: "The role of polymorphic crystal structure and morphology in enzymatic degradation of melt-crystallized poly(butylene adipate) films", POLYMER DEGRADATION AND STABILITY, BARKING, GB, vol. 87, no. 1, 1 janvier 2005 (2005-01-01), pages 191-199, XP027766379, ISSN: 0141-3910 [extrait le 2005-01-01]</b>	<b>21</b>	<b>C08L67/06 C08L67/02 C08L23/02 B32B27/36 B32B27/32 A01G13/02 B65D65/46</b>
<b>A</b>	<b>* le document en entier *</b>	<b>1-20, 22-24</b>	
<b>A</b>	<b>JP 2014 005435 A (TORAY INDUSTRIES) 16 janvier 2014 (2014-01-16) * alinéas [0011], [0031] - [0036]; revendications 1-7; exemples 1-22 *</b>	<b>1-24</b>	
			<b>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</b>
			<b>C09J C08K C08L</b>
		Date d'achèvement de la recherche <b>28 février 2022</b>	Examineur <b>Bezard, Stéphane</b>
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2109157 FA 898190**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **28-02-2022**  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
<b>JP 2014005435 A</b>	<b>16-01-2014</b>	<b>AUCUN</b>	

---