

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 35226 B1** (51) Cl. internationale : **C08K 13/02**

(43) Date de publication :
03.07.2014

(21) N° Dépôt :
35505

(22) Date de Dépôt :
27.12.2012

(71) Demandeur(s) :
MASCIR (MOROCCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE INNOVATION & RESEARCH), RUE MOHAMED EL JAZOULI, MADINAT ALIRFANE RABAT 10100 (MA)

(72) Inventeur(s) :
khalid Benmoussa ; Qaiss Abou el kacem ; Rachid Bouhfid ; Fatima ezzahra Arrakhiz

(74) Mandataire :
ABDELHAQ AMMANI

(54) Titre : **NOUVELLE FORMULATION D'UN ADDITIF OXO-BIODEGRADABLE**

(57) Abrégé : La présente invention présente une formulation d'un additif oxobiodégradable sous forme d'un mélange-maitre (Master-batch) composé d'un sel métallique d'acide gras, d'un antioxydant, d'un support en argile et de matrice thermoplastique.

ABREGE

La présente invention présente une formulation d'un additif oxobiodégradable sous forme d'un mélange-maitre (Master-batch) composé d'un sel métallique d'acide gras, d'un antioxydant, d'un support en argile et de matrice
5 thermoplastique.

Nouvelle formulation d'un additif oxo-biodégradable

Domaine de l'invention :

5

La présente invention concerne la mise au point d'une nouvelle formulation d'un additif oxobiodégradable sous forme de mélange-maître (master-batch) permettant la dégradation des matériaux thermoplastiques sous l'effet de l'oxygène, l'irradiation ultra-violet et la température. Le présent additif objet de
10 cette invention vise une utilisation pour la dégradation des films en plastiques.

Etat de l'art de l'invention :

L'utilisation des films en plastique à augmenter d'une façon considérable ces
15 dernières années notamment à cause du coût très faible et de bonnes propriétés mécaniques, la légèreté et la durabilité. Ces propriétés font des plastiques un matériau de choix pour de nombreuses applications, particulièrement l'utilisation unique en emballage. L'utilisation excessive de ces films engendre des déchets qui nécessitent un traitement pour s'en débarrasser. Plusieurs approches sont
20 envisageables et mise en application. Traditionnellement, les méthodes les plus utilisées sont : le recyclage, l'incinération et l'enterrement dans des décharges. Les polyoléfinés sont les polymères de commodité souvent utilisés dans la fabrication des films plastiques se dégradent difficilement dans l'environnement, d'où la nécessité de l'ajout d'additif capable de dégrader ces polymères dans les
25 conditions naturelles en des entités chimiques non-toxique pour l'environnement. Les agents oxobiodégradables s'inscrivent dans cette classe d'additif capable de modifier la structure chimique des polymères par un processus d'oxydation par l'oxygène de l'air en des petits fragments bio-assimilables par les microorganismes (**figure 2**).

30 De nombreux brevets déposés ont été consacrés au développement de formulation d'additif oxobiodégradable, dont on cite :

L'invention **WO2008/020752** concerne le processus d'amélioration de la vitesse de biodégradation des chaînes carbonées de matériau plastique, et ce en ajoutant un additif contenant au moins un groupement 1,2-oxo-hydroxy comme un catalyseur oxydant. Les inventeurs ont montré que l'utilisation d'un co-catalyseur oxydant à base de sel appartenant à la famille des alcalins, des alcalino-terreux ou un sel d'ammonium quaternaire améliore la vitesse de biodégradabilité. La fabrication de matériau à base de polyoléfine dégradable est faite en mélangeant une polyoléfine et l'additif dégradable à l'état fondu à une température comprise entre 190°C et 270°C, suivi d'une étape d'extrusion.

10

L'invention **WO2006/043827** décrit la méthode et la formulation pour la mise en œuvre de matériaux thermoplastiques avec le contrôle de la durée de vie. Cette formulation contient au moins un agent oxydant (pro-dégradant) et au moins un stabilisateur. L'agent oxydant utilisé dans cette invention est un sel métallique d'acide gras ; obtenu par réaction d'un sel métallique avec un acide gras organique. Les proportions oxydant-stabilisateur (inhibiteur de l'oxydation) permet d'ajuster la durée de vie du matériau thermoplastique résultant.

15

L'invention **WO2004/094516** décrit une méthode de préparation d'un additif pour le contrôle de la dégradation de matériaux thermoplastiques. La mise en œuvre de ce dernier peut s'effectuer par extrusion-soufflage, extrusion ou injection. L'agent oxydant est préparé par réaction du sel de fer(III) avec des acides gras contenant des chaînes carbonées de 2 à 24.

20

L'invention **US1998/5854304** décrit la mise en œuvre d'un additif dégradable/compostable par combinaison d'un complexe d'acide carboxylique-métal de transition avec une matrice thermoplastique. L'additif contient également l'oxyde de calcium afin de faciliter la mise en œuvre de polyoléfine. Cette invention décrit également la méthode et le processus de fabrication des emballages dégradables et compostables.

25

30

L'invention **WO2012088585**, décrit une formule d'additif oxo-biodégradable, capable de transformer des polymères tels que, le polyéthylène, polypropylène en petit fragment bio-assimilable. Cette formulation est composée d'un agent photo-oxydant (stéarate ferrique), des agents thermo-oxydants (stéarate de manganèse et/ou stéarate de cobalt), du carbonate de calcium et un anti-oxydant phénolique.

L'utilisation des sels métalliques d'acide gras avec les polyoléfines pose un problème de compatibilité, d'où la nécessité d'utiliser des agents comptabilisant afin d'assurer une bonne dispersion des additifs oxo-biodégradable dans la matrice polymère, et par conséquent préserver les propriétés mécaniques de ce dernier. Dans cette optique nous avons utilisé comme support de l'argile, qui permet à la fois : une bonne dispersion de l'additif et de garder les propriétés mécaniques de film plastique.

Description de l'invention :

La présente invention concerne la préparation d'une nouvelle formulation d'additif oxo-biodégradable comprenant les étapes suivantes :

- 1- La préparation à l'aide d'un cylindre rotatif d'un mélange contenant : (5-25%) d'un agent oxydant, dérivés de sel métallique d'acide gras, (2-12%) d'un anti-oxydant et (63-93%) d'argile dont les propriétés après purification ont été caractérisées et ce par (analyse élémentaire de fluorescence-X, microscopie électronique à balayage, analyse thermogravimétrique et granulométrie) **Figures 3 et 4.**

L'antioxydant permet le contrôle exact de la vitesse de dégradation des films plastiques. D'autant qu'il empêche la dégradation lors de la mise en œuvre et du stockage (retardateur).

- 2- L'extrusion de ce mélange avec une matrice à base de polyoléfine pour obtenir un master-batch d'additif oxobiodégradable sous forme de granulé dont les proportions sont de 40-50% et 50-60%, respectivement de matrice PEHD et mélange préparé.

3- L'acide gras est choisi parmi : l'acide caprylique, l'acide caprique, l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide oléique et l'acide linoléique. L'acide stéarique est utilisé lors de cette invention pour la préparation du sel métallique d'acide gras.

5 Le métal est choisi parmi les métaux de transition : le Manganèse Mn, le Fer Fe, le Cobalt Co, et le Nickel Ni. Le manganèse est utilisé dans cette invention à titre d'exemple.

10 4- L'antioxydant est choisi parmi : le 2,6-di-tert-butyl-p-crésol (BHT), le 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzène, le tris(2,4-ditert-butylphényl) phosphite, le Bis (2,4-di-tert-butylphényl) pentaerythrothreiodiphosphite. l'agent anti-oxydant utilisé est le tris(2,4-ditert-butylphényl) phosphite.

15 La polyoléfine est choisie parmi, le polyéthylène PE, le polypropylène PP, le polyéthylène à basse densité LDPE, le polyéthylène à haute densité HDPE, le polyéthylène linéaire à basse densité LLDPE. Le polymère utilisé dans cette invention pour la préparation du master-batch et du film est le polyéthylène à haute densité HDPE à titre d'exemple.

20 5- L'argile est choisie parmi la liste des argiles suivantes : montmorillonite, beidellite, talc, stevensite, sépiolite, saponite, pyrophyllite, kaolinite. La montmorillonite qui se présente sous forme de Feuille lamellaire possédant une distance d_{001} bien définie, est utilisée dans cette invention pour permettre à l'additif oxobiodégradable une bonne dispersion dans le polymère.

25

Exemple de réalisation de l'invention :

Préparation du master-batch à 10% d'additif oxobiodégradable :

Un mélange poudre contenant :

- 30
- 10% de sel métallique d'acide gras : stéarate de manganèse(II)
 - 40% d'argile purifiée :
 - 5% d'anti-oxydant : tris(2,4-ditert-butylphényl) phosphite

Le mélange a été assuré par cylindre rotatif à un taux de remplissage compris entre 40 et 50% et une vitesse de rotation permettant d'avoir un régime d'écoulement de roulement caractérisé par un nombre de **Froude** compris entre 10^{-2} et 10^{-4} .

- 5 Le master-batch ; polymère et mélange préparé préalablement par cylindre rotatif est obtenu par mélange à l'état fondu par le procédé extrusion dont les vis sont configurées de telle sorte à assurer un mélange dispersif et distributif. L'introduction du mélange poudre est fait à une étape d'extrusion ou le polymère est déjà à l'état fondu pour minimiser le temps de séjour de la poudre dans
- 10 l'extrudeuse. A la sortie de la filière le matériau est refroidi à l'eau ou à l'air puis granulé, ce qui permet ainsi l'obtention de l'additif oxobiodégradable objet de l'invention sous forme de granulés.

15 **Préparation de films polymères chargés d'additif oxobiodégradable**

La préparation du film est faite à l'état fondu par extrusion avec utilisation de deux alimenteurs, dont le premier pour la matrice et le deuxième pour l'additif oxobiodégradable. L'extrudeuse est munie à sa sortie d'une filière plate. A la sortie un système de cylindres de calandrage permettant la calibration en épaisseur et le

20 bobinage des films.

Le tableau 1, récapitule les différents films préparés.

	Matrice	Stéarate de manganèse(II)	Argile	antioxydant
Film1	97.25%	0.5%	2%	0.25%
Film2	94.5%	1%	4%	0.5%
Film3	91.75%	1.5%	6%	0.75%

Propriétés mécaniques et thermiques

25

L'ajout de l'additif n'a pas trop affecté les propriétés mécaniques des films polymères ce qu'a permis de grader le caractère ductile du matériau sans que la caractéristique de particules de l'additif crée des concentrations de contraintes activant

la propagation de fissure au sien du film. Ces résultats sont issus du bon choix de l'argile et de son traitement de purification, de sa granulométrie.

Il est à noter que les matériaux obtenus après la mise en œuvre de polymère avec l'additif oxobiodégradable ont montré une stabilité thermique croissante avec la concentration de l'additif.

	Module de Young (MPa)	Contrainte Maximale (MPa)	Déformation à la contrainte maximale (%)	Température de dégradation (°C)
PEHD	670	20,7	15,35	384
Film1	747	23,99	15,9	408
Film2	760	26,8	13,5	391
Film3	812	22,1	12,5	385

10 Brève description des dessins :

Figure 1. Approche expérimentale pour la fabrication du Master-batch d'additif oxobiodégradable

Figure 2. Mécanisme de dégradation de polyéthylène à titre d'exemple et qui peut être transposé à tout matériau polymère de type polyoléfine.

Figure 3. Image de Microscopie électronique à balayage de l'argile utilisée

Figure 4. La distribution de taille de l'argile utilisée.

Revendications.

1. Nouvelle formule d'un additif oxo-biodégradable sous forme de master batch comprenant

- Un antioxydant,
- Un oxydant,
- Une argile,
- Une matrice à base de polyoléfine.

2. Nouvelle formule d'un additif oxo-biodégradable selon la revendication 1 **caractérisée en ce que** l'oxydant est un dérivés de sel métallique d'acide gras dont la proportion dans le mélange est comprise entre 2 et 12,5%.

3. Nouvelle formule d'un additif oxo-biodégradable selon la revendication 1 **caractérisée en ce que** la proportion de l'antioxydant dans le mélange est comprise entre 0,8 et 6%.

4. Nouvelle formule d'un additif oxo-biodégradable selon la revendication 1 **caractérisée en ce que** la proportion de l'argile dans le mélange est comprise entre 25 et 46%.

5. Nouvelle formule d'un additif oxo-biodégradable selon la revendication 1 **caractérisée en ce que** la proportion de la matrice à base de polyoléfine dans le mélange est comprise entre 35 et 73%.

6. Nouvelle formule d'un additif oxo-biodégradable selon les revendications 1 et 2 **caractérisée en ce que** l'acide gras est choisi parmi le groupe = {l'acide caprylique, l'acide caprique, l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide oléique et l'acide linoléique} et le métal est choisi parmi le groupe des métaux de transition={ le Manganèse , le Fer , le Cobalt , le Nickel }.

7. Nouvelle formule d'un additif oxo-biodégradable selon les revendications 1 et 3 **caractérisée en ce que** l'antioxydant est choisi parmi le groupe={ le 2,6-di-tert-butyl-p-crésol (BHT), le 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-

4-hydroxybenzyl)benzene, le tris(2,4-ditert-butylphenyl) phosphite, le Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythrothreiodiphosphite. l'agent anti-oxydant utilisé est le tris(2,4-ditert-butylphenyl) phosphite}.

- 5 8. Nouvelle formule d'un additif oxo-biodégradable selon les revendications 1 et 4 **caractérisée en ce que** l'argile est choisie parmi le groupe = {montmorillonite, beidellite, steveniste, sépiolite, saponite, pyrophyllite, kaolinite}.
- 10 9. Nouvelle formule d'un additif oxo-biodégradable selon la revendication 1 **caractérisée en ce que** la matrice polyoléfine est choisie parmi le groupe= {le polyéthylène PE, le polypropylène PP, le polyéthylène à basse densité LDPE, le polyéthylène à haute densité HDPE, le polyéthylène linéaire à basse densité LLDPE}.
- 15 10. Nouvelle formule d'un additif oxo-biodégradable selon les revendications 1 à 8 **caractérisée en ce que** le mélange de l'oxydant, l'antioxydant et l'argile est préparé par cylindre rotatif à un taux de remplissage compris entre 40 et 50% et une vitesse de rotation permettant d'avoir un régime d'écoulement de roulement caractérisé par un nombre de **Froude** compris
- 20 entre 10^{-2} et 10^{-4} .
- 25 11. Nouvelle formule d'un additif oxo-biodégradable selon les revendications 1 à 8 **caractérisée en ce que** le master-batch (polymère et mélange préparé préalablement par cylindre rotatif) est obtenu par mélange à l'état fondu par le procédé extrusion dont les vis sont configurées de telle sorte à assurer un mélange dispersif et distributif homogène.
- 30

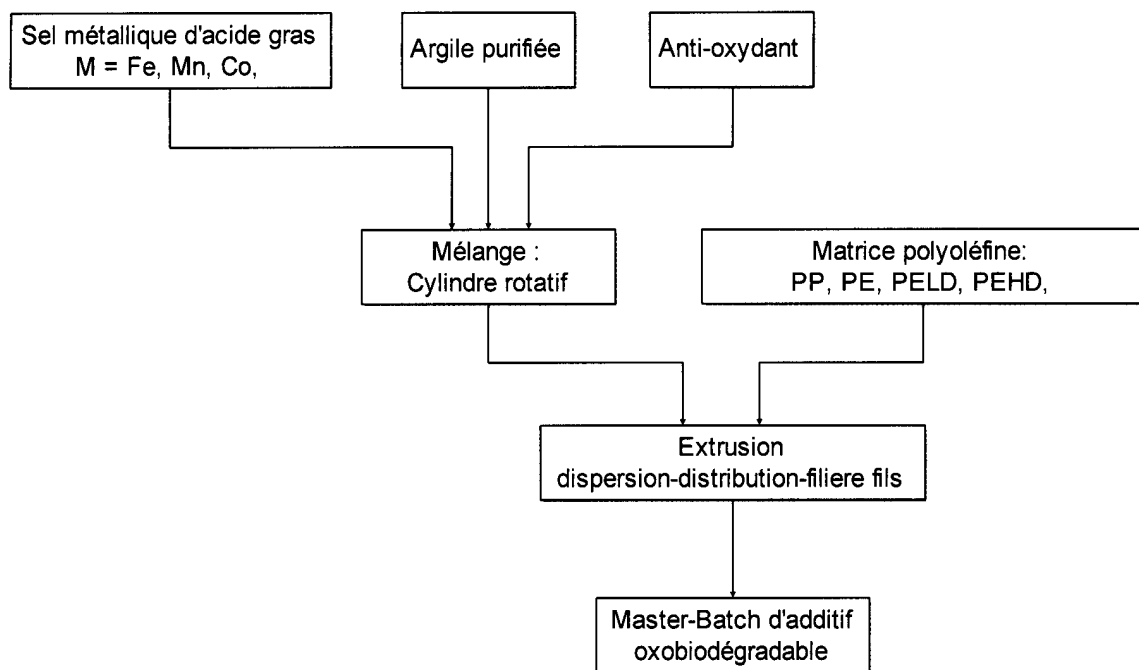


Figure 1. Procédé de fabrication de master-batch oxobiodégradable

5

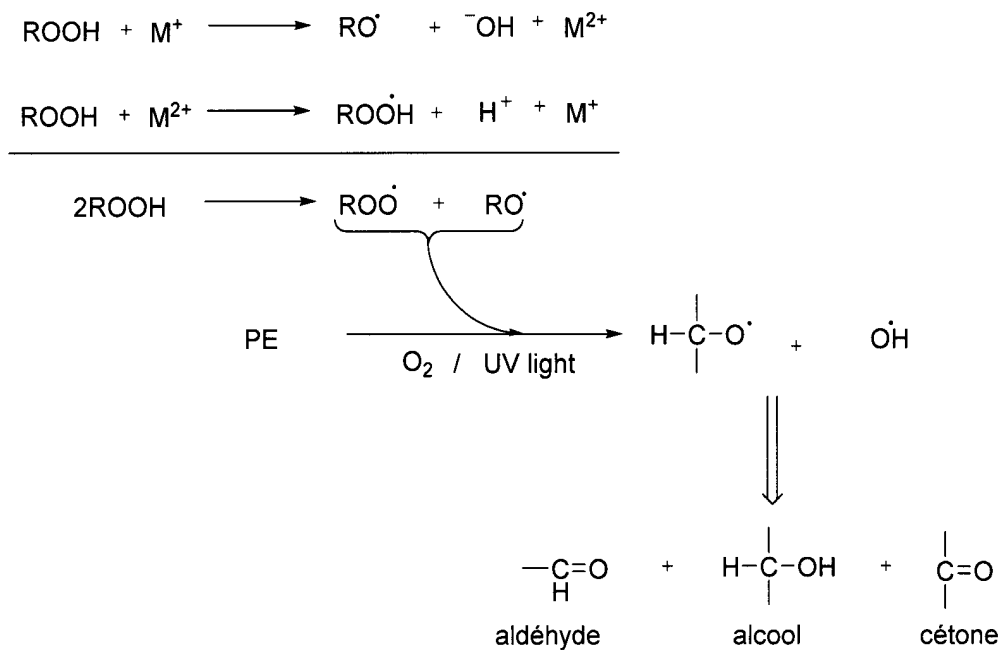


Figure 2. Mécanisme de dégradation de polyéthylène

10

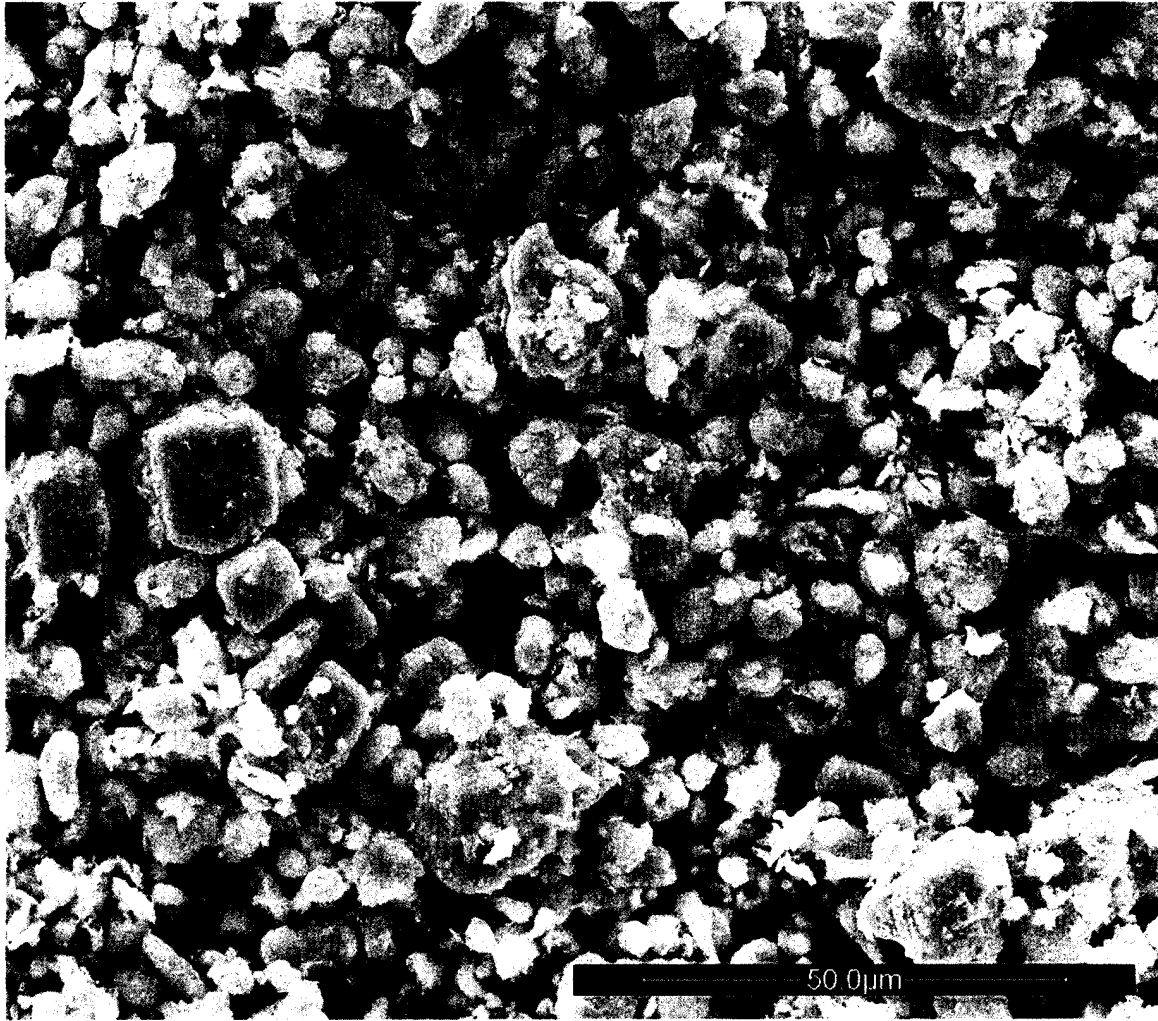


Figure 3. Image de Microscopie électronique à balayage de l'argile utilisée

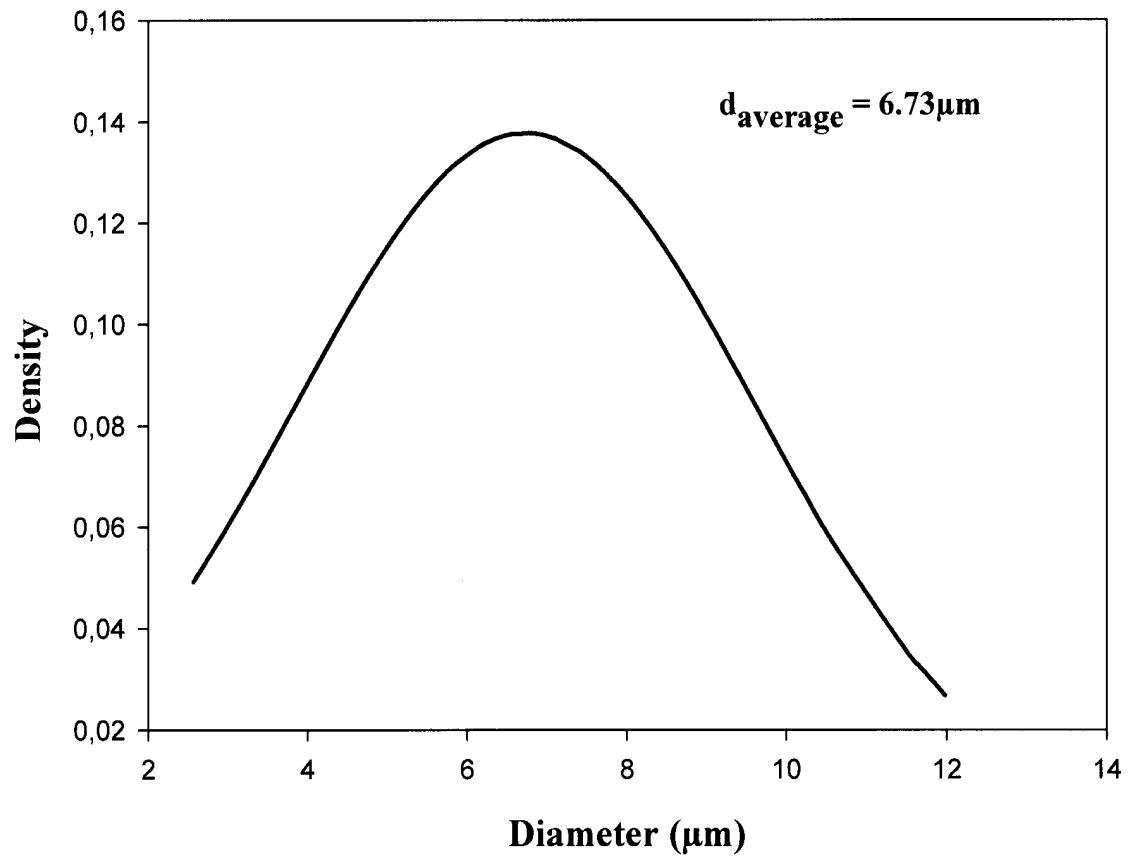


Figure 4. La distribution de taille de l'argile utilisée

5

10

15