

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 36966 B1

(51) Cl. internationale :
**B29B 17/00; B29C 47/00;
C08J 11/06; C08J 11/04;
C08J 11/00**

(43) Date de publication :
30.06.2016

(21) N° Dépôt :
36966

(22) Date de Dépôt :
29.04.2014

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

(72) Inventeur(s) :
BOUHFID Rachid ; Qaiss Abou el kacem

(74) Mandataire :
ABDELHAQ AMMANI

(54) Titre : **ADDITIF POUR LA DÉGRADABLE CONTRÔLÉE DES SACS EN PLASTIQUE**

(57) Abrégé : La présente invention décrit une formulation d'un additif oxobiodégradable permet le contrôle de la dégradation de polymères. La méthode de préparation consiste à l'ajout d'un agent pro-oxydant, photo-dégradant et un antioxydant qui a pour rôle ralentir le processus de dégradation lors de la mise en oeuvre.

Additif pour la dégradation contrôlée des sacs en plastiques.**ABREGE**

La présente invention décrit une formulation d'un additif oxobiodégradable permet le contrôle de la dégradation de polymères. La méthode de préparation consiste à l'ajout d'un agent pro-oxydant, photo-dégradant et un antioxydant qu'a pour rôle ralentir le processus de dégradation lors de la mise en œuvre.

Additif pour la dégradation contrôlée des sacs en plastiques.

30 NOV 2015

5

Domaine de l'invention :

La présente invention concerne le développement d'une formulation d'additif oxobiodégradable et son utilisation pour la dégradation contrôlée des polymères de type oléfine.

10

Etat de l'art de l'invention :

L'utilisation des films en plastique à augmenter d'une façon considérable ces 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 envisageables et mise en application. Traditionnellement, les méthodes les plus utilisées sont : le recyclage, l'incinération et l'enterrement dans des décharges. Les polyoléfines 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 conditions naturelles en des entités chimiques non-toxique pour l'environnement.

15

20

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.

25

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

30

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.

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.

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.

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 antioxydant phénolique.

L'utilisation d'additif oxobiodégradable avec des polymères typiquement des polyoléfines permet une dégradation **sans contrôle** du temps de début de dégradation.

La présente invention présente une formulation qui permet à la fois l'oxo biodégradabilité des polyoléfines et le contrôle de dégradation.

Description de l'invention :

La présente invention décrit une formulation et une méthode de préparation de matériaux plastiques à base polymère. Cette formulation est composée d'un agent

dégradant intercalé entre les feuillets d'une argile et un stabilisateur permettant de s'opposer aux contraintes thermique lors de la mise en œuvre du polymère ainsi, que la stabilisation lors du stockage. La méthode utilisée pour la préparation de la formulation de l'additif oxobiodégradable comprend les étapes suivantes :

- 5 - Préparation de l'agent pro-oxydant sous forme de complexe d'acide gras et de métal.
- L'intercalation de ce complexe dans l'espace interfoliaire d'une argile lamellaire.
- Homogénéisation à l'état solide à l'aide d'un cylindre rotatif du mélange composé de :
 - 10 • L'argile modifiée (complexe d'acide gras et de métal avec l'argile)
 - Une charge inorganique
 - Un agent photo-oxydant
 - Un stabilisateur
 - Et du polymère.
- 15 Après homogénéisation le mélange à l'état fondu est assuré par une extrudeuse.

Le complexe d'acide gras et de métal est incorporé dans une argile sous forme de feuillet avec une quantité allant de 1 CEC (capacité d'échange cationique) jusqu'à 4 CEC, et de préférence avec une quantité de 2 CEC. L'agent pro-oxydant est intercalé dans l'espace interfoliaire d'une argile de type smectite afin de ralentir le phénomène dégradation thermo-oxydante lors de la préparation du master-batch de l'additif oxobiodégradable. Un ou plusieurs agents photo-dégradant organiques ou inorganiques peuvent être ajoutés avec de pourcentage massique comprise entre 0.1 et 1%. L'agent pro-oxydant et photo-dégradant sont mélangés avec de l'argile qui sera utilisée comme charge en vue d'homogénéiser les différents constituants de la formulation ainsi, que la bonne dispersion de ces éléments dans la matrice polymère. La charge d'argile est utilisée à un pourcentage massique compris entre 20 à 40% dans le master-batch.

Cette formulation incluse également un ou une combinaison de plusieurs agents stabilisants à une concentration suffisante pour inhiber ou ralentir l'effet de l'agent pro-oxydant lors de la mise en œuvre de la formulation de l'additif et également lors de la préparation de produits final (article moulé, film, article extrudé,...).

Des matrices polymériques peuvent être utilisés notamment les polymères de type oléfiniques tels que le polypropylène, le polyéthylène haute densité, polyéthylène basse densité.

La figure 1 illustre la technique de mise en œuvre du procédé de fabrication de master-
5 batch oxobiodégradable

Exemple de réalisation de l'invention :

Préparation du complexe d'acide gras de métal intercalé dans la montmorillonite.

L'argile modifiée par le complexe de stearate de Manganèse est obtenue par la technique
10 échange cationique comme suite :

A 10 g de la montmorillonite dispersée dans l'eau est ajouté 2CEC du complexe de stéarate de manganèse. Le mélange est agité à 50°C pendant 24 heures. La dispersion est centrifugée et lavée plusieurs fois avec l'eau, puis séchée à 80°C pendant 5 heures.

Préparation du master-batch d'additif oxobiodégradable :

15 Un mélange poudre contenant :

- 10 à 20% en masse de Montmorillonite - sel métallique d'acide gras : stéarate de manganèse(II) [MMt(St)₂Mn]
- 20 à 40% en masse d'argile purifiée
- 0.5 à 1.5% en masse d'agent photo-dégradant
- 20 - 0 à 5% en masse d'antioxydant : tris(2,4-ditert-butylphenyl)phosphite
- 20 à 90% en masse de polymère.

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} .

25 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 l'extrudeuse. A la sortie de la filière le
30 matériau est refroidi à l'eau ou à l'air comprimé puis granulé, ce qui permet ainsi l'obtention de l'additif oxobiodégradable objet de l'invention sous forme de granulés.

Tableau 1. Exemple de préparation de Master-batch d'additif oxobiodégradable

	MMT[(St) ₂ Mn]	Argile/TiO ₂	Antioxydant	HDPE
MB00	0	40	0	60
MB10	10	29.5	0.5	60
MB20	20	19	1	60

Préparation de films polymères chargés d'additif oxobiodégradable

- 5 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 bobinage des films.
- 10 Le tableau 2, récapitule les différents films préparés.

	Master-batch		HDPE
MB005	MB00	5	95
MB101	MB10	1	99
MB102		2	98
MB105		5	95
MB201	MB20	1	99
MB202		2	98
MB205		5	95

Propriétés mécaniques et thermiques

- 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 caractèr 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.
- 15

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 (%)
PEHD	670	20,7	15,35
MB005	702	21.8	18.47
MB101	688	21.1	18.30
MB102	617	21.9	19.10
MB105	648	20.7	17.87
MB201	601	20.9	19.07
MB202	746	20.3	17.33
MB205	642	19.7	17.27

5

Brève description des dessins :

Figure 1. Processus de préparation de master-batch

Revendications modifiées :

1. Additif sous forme de master batch pour rendre le plastique oxo-biodégradable comprenant
 - Un oxydant,
 - Une argile sous forme de feuillet,
 - Un photo-dégradant
 - Une charge argileuse
 - Un stabilisant
 - Une matrice à base de polyoléfine.

caractérisé en ce que l'agent oxydant est intercalé entre les feuillets d'argile par échange cationique.
2. Additif selon la revendication 1 **caractérisée en ce que l'argile sous forme de feuillet est montmorillonite avec une proportion comprise entre 1-10% dans le master-batch.**
3. Additif selon les revendications 1 et 2 **caractérisée en ce que l'oxydant est un dérivé de sel métallique d'acide gras dont la proportion dans le master-batch est comprise entre 1 et 10%.**
4. Additif selon la revendication 1 **caractérisée en ce que la charge est choisie parmi le groupe = { beidellite, saponite, pyrophyllite, kaolinite, carbonate de calcium, talc} avec une proportion comprise entre 20 et 40% dans le master-batch**
5. Additif selon la revendication 1 **caractérisée en ce que le stabilisant 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)benzène, le tris(2,4-ditert-butylphényl) phosphite, le Bis(2,4-di-tert-butylphényl)pentaérythrotrioldiphosphite. l'agent anti-oxydant utilisé est le tris(2,4-ditert-butylphényl) phosphite} avec une proportion comprise entre 0 et 5%.**
6. Additif 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} avec une proportion comprise entre 20 et 90%.**

7. Additif selon les revendications 1 et 4 **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 }.
8. Additif selon la revendication 1 **caractérisée en ce que** l'agent photo-dégradant organique ou inorganique tels que éther, acétal, acétone ou des oxydes métalliques.
9. Additif 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.

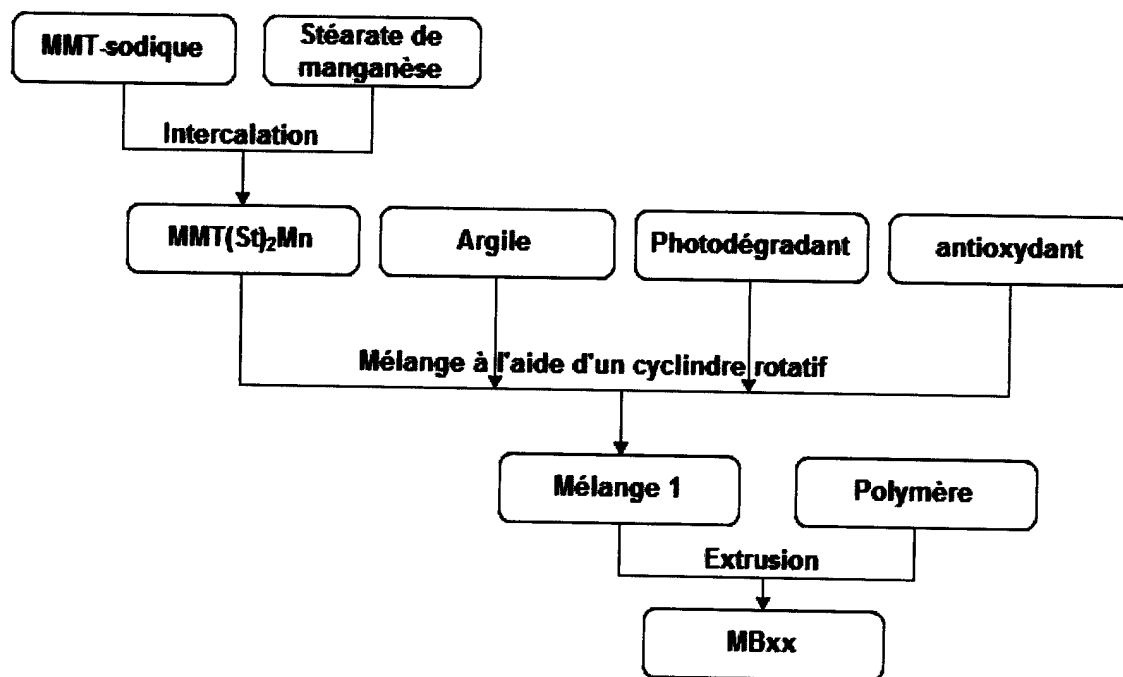


Figure 1.

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية
المكتب المغربي
الملكية الصناعية والتجارية

**RAPPORT DE RECHERCHE DEFINITIF AVEC OPINION
SUR LA BREVETABILITE**

*Établi conformément à l'article 43.2 de la loi 17-97 relative à la
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et
complétée par la loi 23-13*

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 36966	Date de dépôt : 29/04/2014 ;
Déposant : MASCIR (MORROCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE INNOVATION & RESEARCH)	
Intitulé de l'invention : ADDITIF POUR LA DÉGRADABLE CONTRÔLÉE DES SACS EN PLASTIQUE	
Classement de l'objet de la demande : CIB : B 29B 17/00, B 29C 47/00, C 08J 11/00, C 08J 11/04, C 08J 11/06	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport <input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Observations à propos de revendications modifiées qui s'étendent au-delà du contenu de la demande telle qu'initialement déposée <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 4 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle <input type="checkbox"/> Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: S.BENCHEKROUN	Date d'établissement du rapport : 16/06/2016
Téléphone: (+212) 5 22 58 64 14	

Partie 1 : Considérations générales**Cadre 1 : base du présent rapport**

Les pièces suivantes servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Demande telle qu'initialement déposée
- Demande modifiée suite à la notification du rapport de recherche préliminaire :
- Description/ Description limitée
6 Pages
 - Revendications
9
 - Planches de dessin
1 Pages
- Observations à l'appui des revendications maintenues
- Observations des tiers suite à la publication de la demande
- Réponses du déposant aux observations des tiers
- Nouveaux documents constituant des antériorités :
- Suite à la recherche complémentaire (Couvrant les documents de l'état de la technique qui n'étaient pas disponibles à la date de la recherche préliminaire)
 - Suite à la recherche additionnelle (couvrant les éléments n'ayant pas fait l'objet de la recherche préliminaire)

Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité**Cadre 4 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle**

Nouveauté (N)	Revendications 1-9 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications 1-9 Revendications aucune	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-9 Revendications aucune	Oui Non

D1 : WO2005121231

D2 : MA35226

1. Nouveauté (N) :

Aucun des documents ci-dessus ne divulgue l'ensemble des caractéristiques techniques des revendications 1-9, d'où l'objet desdites revendications est nouveau au sens de l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive (AI) :

Le document D1 qui est considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1 décrit des additifs sous forme de master batch ajouté sous forme de dispersion dans une matrice à base de polyoléfine comprenant :

- Argile (kaolin)
- Charge argileuse (carbonate de calcium, talc, l'oxyde de titane)
- Agent stabilisant / antioxydant
- Les oxydants

Par conséquent l'objet de la revendication 1 diffère de D1 par l'agent oxydant.

Le problème que la présente invention se propose de résoudre peut donc être considéré comme de fournir des additifs oxobiodégradable par intercalation d'agent oxydant entre les feuillets d'argile.

La solution à ce problème, n'est pas évidente pour l'homme du métier, aucun document ne décrit, ni ne suggère la préparation du master-batch d'additif oxobiodégradable à partir d'un complexe d'acide gras et de métal intercalé dans la montmorillonite.

Par conséquent, l'objet de la revendication 1 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 modifiée et complétée par la loi 23-13.

Les revendications 2-9 satisfont donc, en tant que telles, aux exigences de l'article 28 de la loi 17-97 modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. Possibilité d'application industrielle (PAI) :

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.