

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①1 N° de publication : **3 139 500**

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

②1 N° d'enregistrement national : **22 09254**

⑤1 Int Cl⁸ : **B 32 B 7/02** (2022.01), B 32 B 7/10, B 32 B 27/06,
B 32 B 27/36, B 65 D 65/46

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 ARTICLE MULTICOUCHE ENZYMÉ ayant des propriétés barrières à l'eau.

②2 Date de dépôt : 14.09.22.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public
de la demande : 15.03.24 Bulletin 24/11.

④5 Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 27.09.24 Bulletin 24/39.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : *CARBIOLICE Société par actions
simplifiée — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : *LEGRAND Vincent.*

⑦3 Titulaire(s) : *CARBIOLICE Société par actions
simplifiée.*

⑦4 Mandataire(s) : *ICOSA.*

FR 3 139 500 - B1



Description

Titre de l'invention : ARTICLE MULTICOUCHE ENZYMÉ ayant des propriétés barrières à l'eau

DOMAINE DE L'INVENTION.

[0001] La présente invention concerne un article de matière plastique multicouche biodégradable présentant des propriétés barrières à l'eau, dans lequel au moins une des couches contient du PLA en tant que polymère biodégradable et des enzymes capables de le dégrader.

ARRIERE PLAN DE L'INVENTION.

[0002] On connaît des articles biosourcés et biodégradables, notamment des articles monocouches ou multicouches, employés dans le domaine de la sacherie, et en particulier pour la fabrication de sacs de matière plastique. Ces sacs sont notamment utilisés pour l'emballage de produits alimentaires, en particulier les fruits et légumes.

[0003] On citera notamment les articles décrits dans les brevets et demandes de brevets WO 2020/193770, WO 2007/118828, WO 2002/059202A1, WO 2002/059199, WO 2002/059198, WO 2004/052646, WO 2018/233888, US 6,841,597, US 8,751,816, US 5,436,078, US 9,096,758, US 2009/324917 et CN 106881929. Cependant, ces articles ne présentent pas de propriétés barrières à l'eau pour les applications d'emballage alimentaire.

[0004] Le procédé de réalisation d'un article comprenant des enzymes capables de dégrader les polymères qui le constituent, doit à la fois permettre de préserver les enzymes au cours de la préparation dudit article, par exemple via des mélanges avec des polymères qui fondent à des températures qui ne viennent pas dégrader lesdites enzymes, et respecter les contraintes de propriétés physiques.

[0005] L'amélioration, de manière simple et économique, de la propriété de barrière à eau d'un article biodégradable enzymé est d'autant plus difficile à obtenir, que cela ne doit pas se faire au détriment de l'activité des enzymes sur la dégradation du polyester dégradable.

[0006] Par conséquent, il est nécessaire de proposer des solutions permettant d'améliorer les propriétés barrières à l'eau d'un article en matière plastique sans porter préjudice à sa biodégradabilité, et ce de manière simple, économique et performante.

[0007] Cet objectif, parmi d'autres, est atteint par la nouvelle composition de l'article multicouche biodégradable selon l'invention qui offre de nombreux avantages en particulier de présenter des propriétés barrières à l'eau.

[0008] En effet, les inventeurs ont découvert qu'un mélange particulier de polymères permet d'améliorer les propriétés barrières à l'eau d'un article multicouche en matière

plastique biodégradable comprenant des enzymes et de respecter les contraintes de propriétés physiques des articles façonnés avec ce mélange.

BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION.

- [0009] L'invention concerne un article multicouche biodégradable de type AB, ABA, ABC, BAB, BAC, ABCA BACB, BCACB ou ACBCA, dans lequel
- la couche A comprend au moins du PHA (polyhydroxyalkanoate) en une quantité inférieure à 60% et du PLA (acide polylactique);
 - la couche B comprend au moins un polymère thermoplastique ; et
 - la couche A et/ou la couche B comprend au moins 0,001% d'enzymes capables de dégrader ledit PLA,
- le pourcentage étant donné en poids par rapport au poids total de la composition de chaque couche.
- [0010] Selon un mode de réalisation de l'invention, le polymère constitutif de la couche B comprend au moins un polyester choisi parmi les polyesters tels que le PLA (acide polylactique), le PBAT (polybutylène adipate terephthalate), le PHA (polyhydroxyalkanoate), le PBS (polybutylène succinate), le PCL (polycaprolactone), le PBSA (polybutylène succinate adipate) et leurs mélanges en toutes proportions, de préférence un mélange de PLA, PHA et PBAT.
- [0011] L'article selon l'invention concerne un article souple en matière plastique, notamment un film plastique ou un article rigide en matière plastique, notamment une feuille.
- [0012] L'article souple selon l'invention a préférentiellement une épaisseur allant de 20 à 100 μm , de préférence de 25 à 80 μm , plus préférentiellement de 30 à 60 μm , encore plus préférentiellement d'environ 50 μm .
- [0013] L'article rigide selon l'invention a une épaisseur comprise entre 150 et 5000 μm , préférentiellement comprise entre 400 et 500 μm , plus préférentiellement égale à environ 450 μm .
- [0014] L'invention concerne également un film comprenant un article multicouche selon l'invention, de préférence, un article multicouche souple selon l'invention.
- [0015] L'invention concerne aussi une feuille comprenant un article multicouche selon l'invention, de préférence, un article multicouche rigide selon l'invention.
- [0016] L'article multicouche selon l'invention peut être utilisé pour la préparation d'un emballage, d'un opercule, d'un gobelet, une assiette, une capsule de boisson, une barquette ou un blister d'emballage.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION.

- [0017] **Définitions**
- [0018] La présente description sera mieux comprise en référence aux définitions suivantes.

- [0019] Par article thermoplastique multicouches de type AB, ABA, ABC, BAB, BAC, ABCA, BACB, BCACB ou ACBCA, on entend selon l'invention un article dont les couches sont liées entre elles et pas simplement associées par simple juxtaposition. En particulier et de préférence, les couches sont liées par coextrusion. Par exemple, on entend par article de type ABA, un article comprenant une couche centrale B encadrée par deux couches adjacentes A. Les deux couches A ont de préférence la même composition. Selon certains modes de réalisation de l'invention, l'article multicouche peut comprendre une ou deux couches C entre les couches A et B pour apporter des propriétés particulières aux articles selon l'invention, plus particulièrement pour apporter des propriétés barrière aux gaz et notamment à l'oxygène. A titre d'exemple, l'article ABCA ou ACBCA comprend une couche C entre la couche A externe et la couche B centrale.
- [0020] Par « article en matière plastique » selon l'invention on désigne tout article réalisé à partir d'au moins un polymère, tel qu'une feuille, film, tube, tige, profilé, forme, bloc massif, fibre, etc. en matière plastique.
- [0021] Le terme « film plastique » ou « film en matière plastique » fait référence à un film de plastique souple (c'est-à-dire capable d'être plié sans se casser) d'une épaisseur inférieure à 250 µm. Les films minces sont considérés comme ayant une épaisseur inférieure à 100 µm et sont de préférence produits par extrusion de film soufflé tandis que les films épais ont une épaisseur supérieure à 100 µm et sont de préférence produits par extrusion de film coulé.
- [0022] Selon l'invention, le terme « article rigide » ou « article rigide en matière plastique » fait référence à un article plastique qui n'est pas un film. Ces articles sont de préférence réalisés par injection, thermoformage, soufflage ou encore par rotomoulage ou impression 3D.
- [0023] Tel qu'utilisé ici, le terme "mélange maître" désigne un mélange concentré d'ingrédients sélectionnés (par exemple, des enzymes, des additifs, etc.) et un polymère support qui peut être utilisé pour introduire lesdits ingrédients dans des articles en plastique afin de leur conférer les propriétés souhaitées. Les compositions du mélange maître permettent au procédé d'introduire économiquement des ingrédients sélectionnés au cours du processus de fabrication du plastique. Avantageusement, le mélange maître est composé d'un polymère support dans lequel les ingrédients sélectionnés sont incorporés à haute concentration. Généralement, le mélange maître est destiné à être mélangé avec un ou plusieurs polymères ou une matrice à base de polymères pour produire un article en plastique final contenant une quantité souhaitée d'ingrédients sélectionnés. Le mélange maître peut en outre comprendre des charges minérales ou organiques.
- [0024] Sauf indication contraire, les pourcentages et rapports relatifs sont exprimés en masse

par rapport à la masse totale de la composition de l'article.

- [0025] Il est précisé que les expressions « de...à... » et « compris entre ... et ... » utilisées dans la présente description doivent s'entendre comme incluant des bornes mentionnées.
- [0026] Dans le contexte de l'invention, le terme « environ » fait référence à une marge de +/- 5 %, de préférence de +/- 1 %, ou dans la tolérance d'un dispositif ou instrument de mesure approprié.
- [0027] **Composition des Articles**
- [0028] L'article selon l'invention est un article thermoplastique multicouche de matière plastique biodégradable de type AB, ABA, ABC, BAB, BAC, ABCA, BACB, BCACB ou ACBCA, dans lequel :
- la couche A comprend au moins du PHA (polyhydroxyalkanoate) en une quantité inférieure à 60% et du PLA (acide polylactique) ;
 - la couche B comprend au moins un polymère thermoplastique, de préférence un polyester ; et
 - la couche A et/ou la couche B comprend au moins 0,001% d'enzymes capables de dégrader ledit PLA ;
- le pourcentage étant donné en poids par rapport au poids total de la composition de chaque couche.
- [0029] Sans être liés par une quelconque théorie, il apparaît que le PHA, présent dans la composition dans une quantité inférieure à 60% avec de PLA et au moins un polymère thermoplastique, exerce dans un article multicouche enzymé, une fonction exacerbée de barrière à l'eau.
- [0030] **Composition de la couche A :**
- [0031] Selon l'invention, les polymères PHA (polyhydroxyalkanoate) sont des polymères biodégradables et un grand nombre d'entre eux sont produits à l'échelle industrielle par des procédés de fermentation bactérienne ou isolés à partir de matières végétales telles que le maïs, les patates douces, etc. Les polymères PHA peuvent également être des polycondensats d'un ou plusieurs acides hydroxyalcanoïques. Des exemples de tels acides hydroxyalcanoïques qui peuvent être compris dans le polymère PHA sont l'acide glycolique, l'acide hydroxypropanoïque (également connu sous le nom d'acide lactique), l'acide hydroxybutyrique, l'acide hydroxyisobutanoïque, l'acide hydroxypentanoïque (également connu sous le nom d'acide hydroxyvalérique), l'acide hydroxyhexanoïque (également connu sous le nom de polycaprolactone, PCL), l'acide hydroxyheptanoïque, l'acide hydroxyoctanoïque, l'acide hydroxydécanoïque, l'acide hydroxydodécanoïque, l'acide hydroxytétradécanoïque, ou des combinaisons de deux ou plus de ceux-ci.
- [0032] On peut citer à titre d'exemples, des PHAs tels que le PHBV

(poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate), le PHBH (poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate), le PHB (poly- β -hydroxybutyrate), le PHH (polyhydroxyhexanoate), le P3HP (poly 3-hydroxypropionate), le P3HB (poly 3-hydroxybutyrate), le P4HB (poly 4-hydroxybutyrate), le P4HV (poly 4-hydroxyvalerate), le P5HV (poly 5-hydroxyvalerate), le PHB3HP (poly 3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxypropionate), le P3HB4HB (poly 3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate), le PHB4HV (poly 3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxyvalerate), le PHB3HV (poly 3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate), le PHB3HH (poly 3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate), le PHB5HV (poly 3-hydroxybutyrate-co-5-hydroxyvalerate et leurs mélanges en toutes proportions. De préférence, le PHA est choisi parmi le PHBV ou le PHBH.

- [0033] Avantagement, la teneur en PHA dans la couche A est comprise entre 5% et 50%, de préférence entre 10% et 45%, plus préférentiellement entre 20% et 40%, encore plus préférentiellement entre 20% et 35% en poids. Selon certains modes de réalisation de l'invention, la teneur en PHA dans la couche A est égale à environ 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45% et 50%.
- [0034] Selon un mode de réalisation préféré, la teneur en PHA dans la couche A est égale à environ 25%.
- [0035] Avantagement, la teneur en PLA dans la couche A est comprise entre 2% et 90% en poids, de préférence entre 3% et 80%, entre 4% et 70%, entre 5% et 60%, plus préférentiellement entre 5% et 40%, encore plus préférentiellement entre 10% et 40% en poids.
- [0036] La couche A peut comprendre outre le PHA et le PLA, des polyesters complémentaires qui sont des polyesters biodégradables bien connus de l'homme du métier. Ces « polyesters complémentaires » sont notamment choisis parmi le PBAT (polybutylène adipate terephthalate), le PBS (polybutylène succinate), le PCL (polycaprolactone), et le PBSA (polybutylène succinate adipate), l'amidon plastifié et leurs mélanges en toutes proportions.
- [0037] De préférence, la teneur en polyesters complémentaires dans la couche A est comprise entre 10% et 90%, de préférence entre 20% et 80%, plus préférentiellement entre 30 et 75%, encore plus préférentiellement 40% et 70%.
- [0038] Selon un mode particulier de réalisation, le polyester complémentaire est le PBAT.
- [0039] Selon un mode de réalisation préféré, la couche A comprend un mélange comprenant du PHA, du PBAT, le PBAT étant le polymère complémentaire et du PLA.
- [0040] **Composition de la couche B :**
- [0041] La couche B comprend un ou plusieurs polymère(s) thermoplastique(s) constitutif(s) de cette couche. Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, ce(s) polymère(s) constitutif(s) est un ou plusieurs polyester(s) choisi(s) parmi les polyesters tels que le

PLA (acide polylactique), le PBAT (polybutylène adipate téréphtalate), le PHA (polyhydroxyalkanoate), le PBS (polybutylène succinate), le PCL (polycaprolactone), le PBSA (polybutylène succinate adipate) et leurs mélanges en toutes proportions.

[0042] Le(s) polymère(s) constitutif(s) de la couche B peut aussi être choisi parmi des matériaux barrière comme le PVOH (alcool polyvinylique), le PVCD (polychlorure de vinyle), le PGA (acide polyglycolique), la cellulose et ses dérivés, ou des polysaccharides et leurs mélanges, employés seuls ou en mélanges avec les polyesters précités.

[0043] Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le polymère constitutif de la couche B selon l'invention est choisi parmi le PLA, le PHA, et le PBAT et leurs mélanges en toutes proportions.

[0044] Selon un mode de réalisation préféré, les polymères constitutifs de la couche B sont un mélange de PLA, PBAT et du PHA.

[0045] Selon un autre mode de réalisation préféré, les polymères constitutifs de la couche B sont un mélange de PLA et de PBAT.

[0046] Avantageusement, la teneur en PHA, lorsqu'il est présent seul ou en mélange avec un ou plusieurs autres polyesters précités dans la couche B, est telle que définie plus haut pour la couche A. De préférence, la teneur en PHA dans la couche B est égale à 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50% et 55%.

[0047] Dans un mode particulier, la teneur en PHA dans la couche B égale à 100%.

[0048] Avantageusement, la teneur en PLA, lorsqu'il est présent seul ou en mélange avec un ou plusieurs autres polyesters précités dans la couche B, est telle que définie plus haut pour la couche A.

[0049] Avantageusement, la teneur en PBAT, lorsqu'il est présent seul ou en mélange avec un ou plusieurs autres polyesters précités dans la couche B, entre 5% et 95%, de préférence entre 20% et 80%, plus préférentiellement 40% et 75% en poids.

[0050] **Couche A et/ou la couche B**

[0051] Selon l'invention, la couche A et/ou la couche B comprend au moins 0,001% d'enzymes capables de dégrader le PLA de la couche A et le cas échéant de la couche B, qu'elles soient adjacentes ou séparées par une couche C.

[0052] Les enzymes capables de dégrader le PLA utilisés dans le cadre de la présente invention sont bien connues de l'homme du métier. On citera en particulier des enzymes capables de dégrader le PLA de manière à améliorer la biodégradabilité de l'article selon l'invention. De telles enzymes et leur mode d'incorporation dans les articles thermoplastiques sont connus de l'homme du métier, notamment décrits dans les demandes de brevets WO 2013/093355, WO 2016/198652, WO 2016/198650, WO 2016/146540 et WO 2016/062695. Préférentiellement ces enzymes sont choisies parmi des protéases et sérines protéases. Dans un mode particulier, les sérines protéases sont choisies parmi la Proteinase K de *Tritirachium album*, ou les enzymes dégradant le

PLA issues d'*Amycolatopsis sp.*, *Actinomadura keratinilytica*, *Laceyella sacchari* LP175, *Thermus sp.*, ou *Bacillus licheniformis* ou d'enzymes commerciales reformulées et connues pour dégrader le PLA telles que Savinase®, Esperase®, Everlase® ou n'importe quelle enzyme de la famille des subtilisines CAS 9014-01-1 ou tout variant fonctionnel.

- [0053] L'homme du métier adaptera la teneur en enzymes dans la couche A et/ou la couche B en fonction de ses objectifs de dégradation du PLA de la couche A et/ou B qui l'encadrent.
- [0054] De manière avantageuse, la teneur en enzyme dans la couche A et/ou la couche B sera au moins de 0,002%, plus avantageusement d'au moins 0,05%. Ces teneurs peuvent aller jusqu'à 10%, voire plus. Bien qu'il soit possible de formuler des compositions comprenant plus de 10% d'enzymes, il est néanmoins rare que l'on dépasse de telles teneurs pour les usages les plus fréquents des articles en matière plastique selon l'invention. De manière avantageuse, la teneur en enzymes dans la composition de la couche A et/ou la couche B est de 0,01 à 7%, de préférence de 0,02 à 5%.
- [0055] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'article multicouche comprend, en poids par rapport au poids total de la composition de l'article, :
- 10% à 35% de PHA, de préférence entre 12,5 et 25%
 - 10% à 50% de PLA, de préférence entre 15 et 30%
 - 50% à 60% de PBAT, de préférence entre 52 et 56%
 - au moins 0.001% d'enzymes capables de dégrader ledit PLA et
 - optionnellement, 0.8 % à 8 % d'un polymère support tel que le PCL, de préférence 4%.
- [0056] Selon un mode de réalisation particulier préféré de l'invention, l'article comprend, en poids par rapport au poids total de la composition de l'article:
- 10% à 35% de PHA, de préférence entre 12,5 et 25%
 - 10% à 50% de PLA, de préférence entre 15 et 30%
 - 50% à 60% de PBAT, de préférence entre 52 et 56%
 - 0.8 % à 8 % de PCL, de préférence 4%
 - au moins 0.001% d'enzymes capables de dégrader ledit PLA.
- [0057] Selon l'invention, la couche A et/ou la couche B peut comprendre en outre des additifs usuels employés dans la préparation des articles plastiques, comme des agents glissants, des plastifiants, des agents nucléants, des compatibilisants, des aides à la fabrication, des stabilisants aux rayonnements UV, des agents anti-choc, des charges minérales ou végétales, etc. Selon un mode de réalisation préféré, les additifs usuels sont employés dans la couche A de l'article.
- [0058] Avantageusement, la teneur en additifs usuels dans l'article multicouche selon l'invention est d'au moins 0,2 %, en particulier comprise entre 0,2 et 5% en poids, de

préférence de 1 à 5%, plus préférentiellement de 2 à 4%, avantageusement d'environ 2% en poids.

- [0059] Selon un mode préféré, la couche A et/ou la couche B de l'article multicouche comprend en outre un ou des agents glissants, tel que l'oléamide, l'érucamide, le stéaramide, le béhénamide, l'oléyl palmitamide, le stéaryl érucamide, l'éthylène bis-oléamide, l'EBS ou un mélange de ceux-ci. De préférence, l'agent glissant est l'oléamide.
- [0060] L'article peut aussi comprendre des plastifiants. Les plastifiants utilisés dans l'article de matière plastique dégradable sont bien connus de l'homme du métier. Ils sont en particulier choisis parmi les polyols et les amides, les oligomères d'acide lactique (OLAs) et les esters de citrate.
- [0061] Les OLAs sont des plastifiants connus de l'homme du métier, en particulier en tant que matériaux biosourcés. Il s'agit d'oligomères d'acide lactique de poids moléculaire inférieur à 1500 g/mol. Ils sont de préférence des esters d'oligomères d'acides lactiques, leur terminaison acide carboxylique étant bloquée par estérification avec un alcool, en particulier un alcool linéaire ou ramifié en C1-C10, avantageusement un alcool en C6-C10, ou un mélange de ces derniers. On citera notamment les OLAs décrits dans la demande de brevet EP 2 256 149 avec leur mode de préparation, et les OLAs commercialisés par la société Condensia Quimica sous la marque Glyplast®, en particulier les références Glyplast® OLA 2, qui a un poids moléculaire de 500 à 600 g/mol et Glyplast® OLA 8 qui a un poids moléculaire de 1000 à 1100 g/mol. Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, les OLAs ont un poids moléculaire d'au moins 900 g/mol, de préférence de 1000 à 1400 g/mol, plus préférentiellement de 1000 à 1100 g/mol.
- [0062] Les esters de citrate sont également des plastifiants connus de l'homme du métier comme matériaux biosourcés. On citera notamment le triéthyl citrate (TEC), le triéthyl acétyl citrate (TEAC), le tributyl citrate (TBC), le tributyl acétyl citrate (TBAC), de préférence le TBAC.
- [0063] Des compatibilisants peuvent entrer dans la composition de l'article multicouche selon l'invention. De tels compatibilisants PLA/Polyesters sont bien connus de l'homme du métier, notamment les molécules présentant les fonctions époxy, acrylate, anhydride, oxazoline et lactame qui permettent des réactions de greffage.
- [0064] Parmi les compatibilisants, on citera plus particulièrement les polyacrylates, les terpolymères d'éthylène, d'ester acrylique et de méthacrylate de glycidyle (par exemple commercialisé sous la marque Lotader® par la société Arkema), les copolymères triblocs PLA-PBAT-PLA, les PLA greffés d'anhydride maléique (PLA-g-AM) ou les PBAT greffés d'anhydride maléique (PBAT-g-AM).
- [0065] Des charges minérales et/ou végétales peuvent aussi être utilisées dans la com-

position de l'article multicouche de l'invention. les charges minérales préférentiellement utilisées sont le carbonate de calcium ou le talc.

- [0066] Les charges végétales préférentiellement utilisées sont l'amidon et les fibres et farine de bois.
- [0067] **Composition de la couche C :**
- [0068] Les matériaux barrières constituant les couches C sont bien connus de l'homme du métier, et notamment le PVOH (alcool polyvinylique), l'EVOH (Poly(vinyl alcohol-co-ethylene)), le PVCD (polychlorure de vinyle), le PGA (acide polyglycolique), la cellulose et ses dérivés, ou des polysaccharides et leurs mélanges en toutes proportions, cités plus haut pour ceux pouvant également entrer dans la composition de la couche A et/ou la couche B.
- [0069] Le PVOH employé comme matériau barrière dans la préparation de l'article est bien connu. Il s'agit de polyvinyle alcool dont le degré de polymérisation est compris entre 300 et 2500. Son point de fusion est inférieur à 210°C et sa viscosité est comprise entre 3 et 60 mPa.s.
- [0070] Le PVCD employé comme matériau barrière dans la préparation de l'article est lui aussi bien connu. Il s'agit de polyvinylidène chlorure issu de la copolymérisation du vinylidène chlorure (85%) et du vinyl chloride (15%).
- [0071] Le PGA employé comme matériau barrière dans la préparation de l'article correspond à l'acide polyglycolique dont la température de fusion est de 220°C et la température de transition vitreuse est de 40°C.
- [0072] Parmi les celluloses, on citera plus particulièrement les celluloses microfibrilles (MFC) et l'acétate de cellulose.
- [0073] Les MFC utilisées comme matériau barrière ont un diamètre compris entre 4 et 10006 nm et une densité comprise entre 0.51 et 1.57 g/cm³.
- [0074] Les polysaccharides employés comme matériaux barrière sont également bien connus de l'homme du métier. On citera plus particulièrement les galactomannanes, la pectine ou les polysaccharides solubles de soja, les extraits marins comme les carraghénanes et les alginates, et des polysaccharides microbiens ou animaux comme les gellanes, les dextrans, les xanthanes, les xylanes ou le chitosan, et leurs mélanges.
- [0075] Avantageusement, le taux de matériau biosourcé pour réaliser l'article selon l'invention est supérieur à 30%, préférentiellement supérieur à 40%.
- [0076] Comme pour la couche A et/ou la couche B, la couche C peut également comprendre des additifs usuels dans la préparation des articles plastiques, tels que définis précédemment.
- [0077] Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, la composition de la couche C est la suivante
- 90 à 100% de matériaux barrière tels que définis précédemment, et

- 0 à 10% d'additifs.
- [0078] De préférence la couche C comprend plus de 95% de matériau barrière, encore plus préférentiellement 99% ou plus.
- [0079] Le PVOH est un matériau barrière préféré pour les couches C des articles selon l'invention.
- [0080] **Articles**
- [0081] Selon l'invention, l'article en matière plastique est un produit manufacturé, tel qu'un emballage rigide ou souple, des films agricoles, des sachets et sacs, des articles jetables ou analogues. De préférence, l'article est en matière thermoplastique. Les articles en plastique selon l'invention peuvent contenir des substances ou des additifs supplémentaires, tels que des agents glissants, des plastifiants, des charges minérales ou organiques.
- [0082] L'article multicouche selon l'invention a avantageusement une épaisseur supérieure ou égale à environ 20 μm , de préférence supérieure ou égale à environ 25 μm , plus préférentiellement supérieure ou égale à environ 50 μm , plus préférentiellement supérieure ou égale à environ 450 μm , plus préférentiellement supérieur 750 μm , préférentiellement inférieure à 5000 μm .
- [0083] Selon l'invention, l'article en matière plastique peut être choisi parmi un article souple en matière plastique ou un article rigide en matière plastique.
- [0084] Selon un mode de réalisation, l'article multicouche selon l'invention est un article souple, notamment un film plastique.
- [0085] L'article souple multicouche selon l'invention a avantageusement une épaisseur inférieure à 250 μm , préférentiellement allant de 20 à 100 μm , de préférence de 25 à 80 μm plus préférentiellement de 30 à 60 μm , encore plus préférentiellement d'environ 50 μm .
- [0086] Parmi les exemples de films plastiques, on peut citer les films agricoles, les sacs ou sachets plastiques, les films pour emballages souples, les films alimentaires, les opercules, les blisters d'emballage, les films mailing, les films de routage, les films de paillage, les films de doublure ou de recouvrement (dits « liner films » en anglais), les films de regroupement (dits « films multipack » en anglais), les films industriels, les films de soins personnels, les filets, etc.
- [0087] L'article multicouche selon l'invention concerne aussi un film comprenant un article multicouche souple, de préférence, un article multicouche tel que défini ci-dessus.
- [0088] Selon un autre mode de réalisation, l'article multicouche selon l'invention est un article rigide.
- [0089] Des exemples d'articles en plastique rigide sont des emballages à parois minces tels que des emballages pour aliments et boissons, des boîtes, des plateaux, des conteneurs, des articles de restauration, des boîtiers électroniques, des étuis à cosmétiques, des

articles de jardinage extérieurs tels que des pots, des emballages rigides, des conteneurs, des gobelets, des assiettes, des capsules de boisson, des barquettes, des blisters d'emballage, des cartes, des cotons-tiges, des produits d'irrigation tuyaux, etc. Certains articles en plastique rigide peuvent être produits par thermoformage de feuilles de plastique d'une épaisseur de 150 μm ou plus, ces feuilles de plastique étant produites par coulée de film ou calandrage.

- [0090] L'article rigide multicouche selon l'invention a avantageusement une épaisseur supérieure à 150 μm , préférentiellement inférieure à 5000 μm .
- [0091] Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, l'épaisseur de l'article multicouche va de 150 à 3000 μm .
- [0092] L'invention concerne également une feuille comprenant un article multicouche selon l'invention, de préférence, un article multicouche rigide tel que défini précédemment.
- [0093] Avantageusement, l'épaisseur de l'article rigide multicouche est inférieure à 5000 μm , de préférence entre 400 et 800 μm , de préférence entre 400 et 500 μm , plus préférentiellement égale à environ 450 μm . Alternativement, l'épaisseur de l'article rigide multicouche est égale à environ 750 μm .
- [0094] Selon certains modes de réalisation préférés, l'article multicouche est de type ABA ou BAB. De préférence, l'article multicouche est de type de type ABA.
- [0095] L'épaisseur relative de chaque couche de l'article AB, ABA, ABC, BAB, BAC, ABCA BACB, BCACB ou ACBCA selon l'invention peut varier selon les propriétés finales recherchées pour l'article, notamment en termes de propriété barrière à eau mais aussi en termes de biodégradabilité. Selon un mode de réalisation de l'invention, l'épaisseur de la couche A ou B est comprise entre 10 et 725 μm , entre 18 et 30 μm , de préférence égale à environ 25 μm .
- [0096] Avantageusement, chaque couche A représente indépendamment de 5 à 30% de l'épaisseur totale de l'article et la couche centrale B représente de 40 à 90% de l'épaisseur totale de l'article. De préférence, la couche centrale B représente de 50 à 90 % de l'épaisseur totale de l'article.
- [0097] Dans un mode préféré de réalisation de l'article souple de l'invention, les deux couches A ont une épaisseur identique, chacune représentant de 15 à 30 % de l'épaisseur totale de l'article, préférentiellement de 16 à 25%.
- [0098] Dans un mode préféré de réalisation de l'article rigide de l'invention, les deux couches A ont une épaisseur identique, chacune représentant de 2 à 20 % de l'épaisseur totale de l'article, préférentiellement de 3 à 15%.
- [0099] Selon certains modes de réalisation, l'article multicouche souple est de type AB, ABA, ABC, ABCA, ACBCA et dans lequel chaque couche A représente de 15 à 30% de l'épaisseur totale du film et la couche centrale B représente de 40 à 70% de l'épaisseur totale du film.

- [0100] Selon certains modes de réalisation, l'article multicouche souple est de type AB, BAB, BAC, BACB, ou BCACB et dans lequel la couche B représente de 15 à 30% de l'épaisseur totale du film et la couche centrale A représente de 40 à 70% de l'épaisseur totale du film.
- [0101] Les couches C lorsque présentes, ont généralement une épaisseur inférieure à 15 µm. Elles représentent individuellement moins de 15% de l'épaisseur totale de l'article.
- [0102] Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, les couches C, lorsque présentes, des articles souples multicouches ont une épaisseur inférieure à 3µm. Elles représentent individuellement moins de 30% de l'article.
- [0103] Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, les couches C, lorsque présentes, des articles rigides multicouches ont une épaisseur inférieure à 20µm. Elles représentent individuellement moins de 30% de l'article.
- [0104] L'article multicouche de l'invention peut également être appliqué sur un support de nature différente, tel qu'un film biodégradable, un papier ou autre. Par exemple, l'article multicouche de l'invention peut être collé par lamination sur un film biodégradable pour renforcer ses propriétés barrières à l'eau.
- [0105] **Préparation de l'article**
- [0106] Un autre objet de l'invention concerne un procédé de préparation d'un article multicouche selon l'invention. Les compositions des couches A, B et C sont préparées par les techniques usuelles de préparation de compositions de polymères. La préparation des articles se fait par le mélange des différents constituants, puis la mise en forme de l'article selon la forme recherchée, article souple ou rigide.
- [0107] Selon l'invention, les enzymes ayant une activité de dégradation du PLA sont ajoutées sous une forme appropriée pour permettre une dispersion homogène de lesdites enzymes dans l'article multicouche. Ces enzymes peuvent être ajoutés directement aux polymères de la couche A et/ou de la couche B lors de sa préparation, ou encore sous forme d'un prémélange concentré dans un polymère support à bas point de fusion.
- [0108] Selon un mode particulier de réalisation de l'article multicouche selon l'invention, le procédé comprend les étapes suivantes :
- [0109] a) La fourniture d'enzymes ayant une activité de dégradation du polyester sous une forme appropriée pour permettre une dispersion homogène de lesdites enzymes dans l'article multicouche, ladite forme étant choisie parmi
- [0110] - une composition liquide comprenant les enzymes ayant une activité de dégradation du PLA, de l'eau et optionnellement un support polysaccharidique, ou
- [0111] - un mélange maître comprenant les enzymes ayant une activité de dégradation du PLA et un polymère support ayant une température de fusion inférieure à 140°C et/ou une température de transition vitreuse inférieure à 70°C, et

- [0112] b) Le mélange des enzymes ayant une activité de dégradation du PLA fournies à l'étape (a) avec les polymères de la couche A et/ou la couche B, et
- [0113] c) La mise en forme de l'article.
- [0114] L'homme du métier saura préparer l'article multicouche selon l'invention, par toutes techniques usuelles qui permettent leur liaison, comme la coextrusion, la co-injection, le laminage. De préférence, l'article est préparé par coextrusion des couches, l'homme du métier étant à même de déterminer les conditions de mise en œuvre du procédé, et notamment le mélange des composants entrant dans la composition de chacune des couches. Avantagement, la coextrusion est réalisée à une température au-dessous de 200°C.
- [0115] Selon un premier mode de réalisation, les enzymes sont apportées sous la forme d'une composition liquide comprenant les enzymes ayant une activité de dégradation du PLA, de l'eau et optionnellement un support polysaccharidique. De telles compositions liquides et leur utilisation pour la préparation de mélanges polymères enzymés sont décrites notamment dans les demandes WO 2019/043145 et WO 2019/043134.
- [0116] La teneur en composition enzymatique dans la couche A et/ou B dépendra notamment de la teneur en enzymes dans la composition enzymatique et la teneur enzymes recherchée pour l'article. Selon un mode particulier, on emploiera de 1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition de l'article multicouche.
- [0117] Selon un deuxième mode de réalisation, les enzymes sont apportées par un mélange maître.
- [0118] Le mélange maître est un prémélange concentré d'enzymes et d'un polymère support.
- [0119] Le polymère support est un polymère ayant une température de fusion inférieure à 140°C et/ou une température de transition vitreuse inférieure à 70°C.
- [0120] Les polymères ayant une température de fusion inférieure à 140°C et/ou une température de transition vitreuse inférieure à 70°C sont bien connus de l'homme du métier. Il s'agit en particulier de polycaprolactone (PCL), polybutylène succinate adipate (PBSA), polybutylène adipate téréphtalate (PBAT), polyhydroxyalkanoate (PHA), d'acide polylactique (PLA), ou de leurs copolymères. Il peut aussi s'agir d'un polymère naturel comme l'amidon ou encore un polymère que l'on qualifiera d'universel, c'est à dire compatible avec une large gamme de polymères comme un copolymère de type EVA. De manière avantageuse, le polymère support a une température de fusion inférieure à 120°C et/ou une température de transition vitreuse inférieure à 30°C.
- [0121] Le polymère support est de préférence choisi parmi le PCL, PBSA, PBAT, PHA, PLA et leurs mélanges en toutes proportions, en particulier le PCL.

- [0122] Préférentiellement, le mélange maître comprend également un polysaccharide.
- [0123] Les polysaccharides sont notamment choisis parmi les dérivés d'amidon comme l'amylose, l'amylopectine, les maltodextrines, le sirop de glucose, les dextrines et les cyclodextrines, les gommés naturelles comme la gomme arabique, la gomme tragacanthé, la gomme de guar, la gomme locust beam, la gomme de karaya, la gomme de mesquite, les galactomannanes, la pectine ou les polysaccharides solubles de soja, les extraits marins comme les carraghénanes et les alginates, et des polysaccharides microbiens ou animaux comme les gellanes, les dextrans, les xanthanes ou le chitosan, et leurs mélanges. Un polysaccharide préféré est la gomme arabique.
- [0124] Dans ce cas, la composition de l'article multicouche selon l'invention comprendra également un polysaccharide.
- [0125] Une composition préférée de mélange maître comprend de 50 à 95 % d'un polymère de bas point de fusion, en particulier du polycaprolactone (PCL), préférentiellement de 70 à 90 %, de 0,001 à 10% d'enzymes, préférentiellement de 1 à 6%, et de 1 à 30% de gomme arabique, préférentiellement de 10 à 25%.
- [0126] De tels mélanges maîtres et leurs procédés de préparation sont décrits notamment dans les demandes de brevets WO 2019/043134, WO 2021/148665 ou dans la demande de brevet française n° 2107809 déposée le 20/07/2021.
- [0127] Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, l'article comprend
- de 80 à 99% de polymère constitutif, de préférence de 90 à 99%
 - de 0 à 40% de polysaccharide, de préférence de 0,1 à 4 %
 - de 0 à 40% d'un polymère support, de préférence de 3 à 6% et
 - de 0,005 à 10 % d'enzymes, de préférence de 0,01 à 5%, plus préférentiellement de 0.01 à 3%.
- [0128] Selon un mode plus particulier de réalisation de l'invention, la teneur en enzyme dans la composition ci-dessus va de 0,02 à 1%.
- [0129] Selon un autre mode de réalisation, l'article est préparé par mise en forme d'un prémélange ou « compound » constitué par la composition de l'article définie précédemment.
- [0130] Le prémélange est préparé selon le procédé décrit précédemment, avec pour l'étape c) de mise en forme une granulation selon des méthodes usuelles.
- [0131] L'invention concerne donc également un prémélange sous forme de granulés comprenant
- moins de 60% du PHA (polyhydroxyalkanoate),
 - de PLA
 - au moins 0,001% d'enzymes capables de dégrader ledit polyester, et
 - au moins un polymère thermoplastique complémentaire,
- dans toutes les variantes de modes de réalisation décrit précédemment pour l'article.

[0132] Selon un mode particulier de réalisation, la couche A et/ou la couche B comprend outre les polymères qui la constituent, des enzymes, un polymère support et un polysaccharide tels que définis plus haut.

[0133] Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, la couche A ou la couche B est constituée essentiellement de la composition enzymatique ci-dessus (le polymère support est également le polymère constitutif). La composition peut être complétée par des additifs usuels décrits plus haut.

[0134] Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le ou les polymère(s) constitutif(s) de la couche B selon l'invention ont une température de fusion inférieure à celle des polymères constitutifs de la couche A.

[0135] **Utilisation des Articles**

[0136] L'invention concerne également diverses utilisations des articles multicouches obtenus selon l'invention, notamment des articles souple ou rigide multicouche.

[0137] L'article multicouche selon l'invention peut être employé pour tous usages usuels des articles thermoplastiques, et notamment pour la préparation d'emballages ou de sacs, ou encore pour le paillage ou le routage. Il peut aussi être employé pour la préparation de vaisselle jetable (assiettes, verres), d'emballages (barquettes, blisters) ou de capsules de boisson.

[0138] Les différents modes de réalisation, variantes, les préférences et les avantages décrits ci-dessus pour chacun des objets de l'invention s'appliquent à tous les objets de l'invention et peuvent être pris séparément ou en combinaison.

[0139] L'invention est illustrée par les exemples suivants donnés à titre non limitatif.

EXEMPLES.

[0140] **I. Préparation d'un mix de polymère support et d'enzyme**

[0141] Le mix de polymère support et d'enzyme est préparé à partir de granulés de polycaprolactone (PCL) et l'enzyme sous forme liquide comme décrite dans la demande WO 2019/043134.

[0142] Le mix de polymère support et d'enzyme a été fabriqué avec une extrudeuse bi-vis CLEXTRAL EV25HT comprenant 11 zones pour lesquelles la température est indépendamment contrôlée et régulée. Le PCL est introduit en zone 1 à 16 kg/h et la solution d'enzyme en zone 5 à 4kg/h à l'aide d'une pompe péristaltique. Les zones sont chauffées selon le tableau [1]. 20% de la solution d'enzyme est introduite au PCL (% en poids par rapport au poids total).

[0143] [Tableaux 1] : Profil de température (°C) utilisé pour le mix polymère support et enzyme

Zone	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Z10	Z11
Température	40	65	75	75	60	60	60	60	60	60	60

[0144] **II. Produits commerciaux**

[0145] Dans ces exemples du PHBV commercialisé sous la référence ENMAT™ Y1000P par la société Helian Polymers, du PHBH commercialisé sous la référence Green PLLanet™ X128 par la société KANEKA, des mélanges PLA/PBAT commercialisés sous les références Ecovio® F2331, Ecovio® F2332, Ecovio® F2223 et un agent glissant sous la référence Ecoflex® SL-05 commercialisés par BASF, du PLA commercialisé sous la référence Luminy® LX175 par la société Total Corbion.

[0146] **III. Production des films**

[0147] Pour la préparation de films multicouches on emploie une ligne de coextrusion gonflage tricouche Eurexma, laize 275 - 300 mm et vis de $L/D = 30$. Le taux de gonflage était d'environ 3,5 – 3,9. Les réglages et les températures sont détaillés dans les tableaux [2] à [4].

[0148] [Tableaux 2] : Paramètres process pour un film de 50µm avec une répartition des couches A/B/A 25/50/25

		Températures				Filière		
		Z1	Z2	Z3	Z4	Z1	Z2	FIL
A intérieure	Consigne	165	165	165	170	140	140	140
	Réelle	-	-	-	-	-	-	-
		130	135	135	140	150	155	160
B centrale	Consigne	175	170	140	140			
	Réelle	175	175	165	165			
		-	-	-	-			
A extérieure	Consigne	175	170	140	140			
	Réelle	-	-	-	-			
		175	175	165	165			

[0149] [Tableaux 3] : Paramètres de procédé de l'extrudeuse

	Vis A interne	Vis B centrale	Vis A extérieure
Vitesse vis (RPM)	35	30	35
Intensité moteur vis (A)	2,9	8	2,9
Pression (bars)	60	80	45

[0150] [Tableaux 4] : Paramètres de procédé de l'extrudeuse

Vitesse tirage (m/min)	2,5
Vitesse bobine (m/min)	2,7

Ventilation (RPM)	60
-------------------	----

[0151] **IV. Méthode d'analyses**

[0152] Les propriétés barrières des films à l'eau ont été évaluées avec un test de perméabilité selon le protocole suivant : des films de dimensions 30x8cm sont pliés en deux dans le sens de la longueur et soudés sur trois extrémités pour former un sachet qui est ensuite rempli de 20,0g d'eau. Le sachet est ensuite soudé sur son dernier côté pour former une poche hermétique et est posé à plat pendant 7 jours. La masse du sachet est déterminée tous les jours pendant une semaine afin d'obtenir une perte d'eau moyenne en g/j.

[0153] L'évaluation de la biodégradabilité des films a été évaluée avec un test de dépolymérisation effectué selon le protocole suivant : 100mg de chaque échantillon ont été introduits dans un vial plastique contenant 50mL de solution tampon à pH 9,5. La dépolymérisation est lancée en incubant chaque échantillon à 45°C, dans un incubateur agité à 150 RPM. Une aliquote de 1mL de solution tampon est prélevée régulièrement et filtrée à l'aide d'une seringue à filtre de 0.22 µm afin d'être analysée par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) avec une colonne Aminex HPX-87H pour mesurer la libération d'acide lactique (AL) et son dimère. Le système de chromatographie utilisé est une Ultimate 3000 UHPLC system (Thermo Fisher Scientific, Inc. Waltham, MA, USA) comprenant une pompe, un échantillonneur automatique, une colonne thermostatée à 50°C et un détecteur d'UV à 220nm. L'éluant est le 5 mM H₂SO₄. L'injection est de 20 µL d'échantillon. L'acide lactique est mesuré à partir de courbes standard préparées à partir d'acide lactique commercial.

[0154] L'hydrolyse des films plastique est calculée à partir de l'acide lactique et du dimère d'acide lactique libéré. Le pourcentage de dépolymérisation est calculé après 7 jours en regard du pourcentage de PLA dans l'échantillon.

[0155] **Résultats**

[0156] **VII. Composition des films et résultats**

[0157] Les films de type ABA ont été préparés avec le mix polymère support et d'enzyme préparé en I, du PHA, du PLA, d'un mélange de PLA/PBAT.

[0158] Selon les exemples ci-dessous conformément à l'invention, le mix polymère support et d'enzyme préparé en I est présent soit en couches A, soit en couche B soit dans les couches A et B.

[0159] La composition des couches A externes des films 11 à 17 contiennent en outre 2% d'un agent glissant de type stéarate SL-05.

[0160] L'épaisseur des films réalisés est de 50 µm et les épaisseurs relatives de chaque couche A/B/A sont de 25%/50%/25%.

[0161] Les compositions de ces différents films sont répertoriées dans le tableau [5] ci-

dessous.

[0162] [Tableaux 5] : Les compositions de ces différents films réalisés

	Couche A (interne et externe)	Couche B (centre)
Répartition couches %	25	50
Film 10	Ecovio® F2223	Ecovio® F2223
Film 11	73% Ecovio® F2331 + 25% ENMAT™ Y1000P (PHBV)	90% Ecovio® F2223 + 10% mix I
Film 12	73% Ecovio® F2331 + 25% ENMAT™ Y1000P (PHBV)	65% Ecovio® F2223 + 25% ENMAT™ Y1000P (PHBV) + 10% mix I
Film 13	73% Ecovio® F2331 + 25% ENMAT™ Y1000P (PHBV)	65% Ecovio® F2332 + 25% ENMAT™ Y1000P (PHBV) + 10% mix I
Film 14	73% Ecovio® F2332 + 25% ENMAT™ Y1000P (PHBV)	65% Ecovio® F2332 + 25% ENMAT™ Y1000P (PHBV) + 10% mix I
Film 15	63% Ecovio® F2223 + 25% ENMAT™ Y1000P (PHBV) + 10% mix I	75% Ecovio® F2331 + 25% ENMAT™ Y1000P (PHBV)
Film 16	68% Ecovio® F2223 + 25% ENMAT™ Y1000P (PHBV) + 5% mix I	70% Ecovio® F2331 + 25% ENMAT™ Y1000P (PHBV) + 5% mix I
Film 17	63% Ecovio® F2331 + 35% ENMAT™ Y1000P (PHBV)	Ecovio® F2223 + 15% ENMAT™ Y1000P (PHBV) + 10% mix I
Film 18	75% Ecovio® F2223 + 25% GREEN PLLANET™ X128 (PHBH)	65% Ecovio® F2223 + 25% Green PLLanet™ X128 (PHBH) + 10% mix I

[0163] Des compositions avec une teneur au-delà de 60% en PHA étaient difficiles à extruder pour l'obtention de films multicouches et présentent un aspect très collant de la matière qui déstabilise la bulle et qui empêche l'ouverture des gaines.

[0164] Le film 10 est un exemple comparatif.

[0165] Les propriétés des films 11 à 18 préparés ci-dessus ont été mesurées selon les protocoles définis ci-dessus.

[0166] Les résultats de ces mesures sont donnés dans le tableau 6 ci-dessous.

[0167] [Tableaux 6] : Résultats des mesures réalisées

Film	Biodégradabilité (%PLA dépolymérisé après 7 jours)	Propriétés barrières à l'eau (perte en eau g/j)
10	0%	1,8
11	1,5%	0,40
12	3%	0,33
13	3%	0,25
14	1%	0,27
15	30%	0,61
16	30%	0,80
17	5%	0,35
18	1%	0,60

[0168] Il est ainsi démontré que le mélange de polymère selon l'invention conduit à des propriétés de barrière à l'eau améliorées par rapport à un film sans PHA. Le PHBV permet d'améliorer les propriétés barrières dans les mélanges PLA/PHA de manière plus significative que le PHBH.

Revendications

- [Revendication 1] Article multicouche biodégradable de type AB, ABA, ABC, BAB, BAC, ABCA BACB, BCACB ou ACBCA, dans lequel
- la couche A comprend au moins du PHA (polyhydroxyalkanoate) en une quantité entre 5 et 50% et de PLA (acide polylactique);
 - la couche B comprend au moins un polymère thermoplastique ; et
 - la couche A et/ou la couche B comprend au moins 0,001% d'enzymes capables de dégrader ledit PLA,
- le pourcentage étant donné en poids par rapport au poids total de la composition de chaque couche.
- [Revendication 2] Article multicouche selon la revendication 1, caractérisé en que les polymères de la couche B sont des polyesters choisis parmi le PLA (acide polylactique), le PBAT (polybutylène adipate téréphtalate), le PHA (polyhydroxyalkanoate), le PBS (polybutylène succinate), le PCL (polycaprolactone), le PBSA (polybutylène succinate adipate) et leurs mélanges.
- [Revendication 3] Article multicouche selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la teneur en PHA est comprise entre 10% et 45% en poids, plus préférentiellement entre 20% et 40%, encore plus préférentiellement entre 20% et 35% en poids par rapport au poids total de la composition de chaque couche.
- [Revendication 4] Article multicouche selon l'une quelconques des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la teneur en PLA est comprise entre 2% et 90% en poids, de préférence entre 3% et 80%, entre 4% et 70%, entre 5% et 60%, plus préférentiellement entre 5% et 40% en poids par rapport au poids total de la composition de chaque couche.
- [Revendication 5] Article multicouche selon l'une quelconques des revendications 1 à 4, dans lequel la couche A comprend, en outre, des polyesters complémentaires choisis parmi le PBAT (polybutylène adipate téréphtalate), le PBS (polybutylène succinate), le PCL (polycaprolactone), le PBSA (polybutylène succinate adipate), amidon plastifié et leurs mélanges en toutes proportions.
- [Revendication 6] Article multicouche selon la revendication 5, dans lequel la teneur en

polyesters complémentaires est comprise entre 10% et 90%, de préférence entre 20% et 80%, plus préférentiellement entre 30 et 75%, encore plus préférentiellement 40% et 70% en poids par rapport au poids total de la composition de chaque couche.

- [Revendication 7] Article multicouche selon l'une quelconques des revendications 1 à 6, dans lequel la couche A comprend en outre du PBAT comme polyester complémentaire.
- [Revendication 8] Article multicouche selon l'une quelconques des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend, en poids par rapport au poids total de la composition de l'article :
- i) 10% à 35% de PHA, de préférence entre 12,5 et 25%
 - ii) 10% à 50% de PLA, de préférence entre 15 et 30%
 - iii) 50% à 60% de PBAT, de préférence entre 52 et 56%
 - iv) 0.8 % à 8 % de PCL, de préférence 4%
 - v) au moins 0.001% d'enzymes capables de dégrader ledit PLA.
- [Revendication 9] Article selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un polysaccharide.
- [Revendication 10] Article multicouche selon l'une quelconques des revendications 1 à 9, dans lequel le PHA est choisi dans le groupe constitué de PHBV (Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate), le PHBH (poly3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate), le PHB (poly-β-hydroxybutyrate), le PHH (polyhydroxyhexanoate), le P3HP (poly 3-hydroxypropionate), P3HB (poly 3-hydroxybutyrate), le P4HB (poly 4- hydroxybutyrate), le P4HV (poly 4-hydroxyvalérate), le P5HV (poly 5- hydroxyvalérate), le PHB3HP (poly 3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxypropionate), le P3HB4HB (poly 3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate), le PHB4HV (poly 3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxyvalérate), le PHB3HV (poly 3 -hydroxybutyrate-co-3 -hydroxyvalérate), le PHB3HH (poly 3 -hydroxybutyrate-co-3 -hydroxyhexanoate), le PHB5HV (poly 3-hydroxybutyrate-co-5-hydroxyvalérate et leurs mélanges en toutes proportions.
- [Revendication 11] Article multicouche selon l'une quelconques des revendications 1 à 10, caractérisé en que la couche A et/ou la couche B comprend en outre au moins un additif choisi parmi les agents glissants, des plastifiants, des agents nucléants, des compatibilisants, des aides à la fabrication, des stabilisants aux rayonnements UV, des agents anti-choc, des charges minérales ou végétales.

- [Revendication 12] Article multicouche selon la revendication 11, caractérisée en ce que la teneur en additif, de préférence un agent glissant, est comprise entre 0,2 et 5% en poids, de préférence 2% en poids.
- [Revendication 13] Article multicouche selon l'une quelconques des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la couche C, lorsque présente, comprend des matériaux barrières choisis parmi le PVOH (alcool polyvinylique), l'EVOH (Poly(vinyl alcohol-co-ethylene)), le PVCD (polychlorure de vinyle), le PGA (acide polyglycolique), la cellulose ou des polysaccharides et leurs mélanges en toutes proportions.
- [Revendication 14] Article multicouche selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'il a une épaisseur supérieure ou égale à environ 25 μm , à environ 50 μm , à environ 450 μm , à environ 750 μm et inférieure ou égale à 5000 μm .
- [Revendication 15] Article multicouche selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche A ou de la couche B est comprise entre 10 et 725 μm , entre 18 et 30 μm , de préférence égale à environ 25 μm .
- [Revendication 16] Feuille, caractérisée en ce qu'elle comprend un article multicouche selon les revendications 1 à 15.
- [Revendication 17] Feuille, en particulier une barquette, selon la revendication 16, caractérisée en ce qu'elle présente une épaisseur inférieure à 5000 μm , de préférence entre 400 et 800 μm , plus préférentiellement égale à environ 450 μm ou égale à environ 750 μm .
- [Revendication 18] Film, caractérisé en ce qu'il comprend un article multicouche selon l'une quelconques des revendications 1 à 15.
- [Revendication 19] Film selon la revendication 18, caractérisé en ce qu'il présente une épaisseur allant de 20 à 100 μm , de préférence de 25 à 80 μm , plus préférentiellement de 30 à 60 μm , encore plus préférentiellement d'environ 50 μm .
- [Revendication 20] Utilisation d'un article multicouche selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, pour la préparation d'un emballage, d'un opercule, d'un gobelet, une assiette, une capsule de boisson, une barquette ou un blister d'emballage.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

NEANT

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

WO 2020/193770 A1 (CARBIOLICE [FR])
1 octobre 2020 (2020-10-01)

KR 2021 0095003 A (SANSU BEVERAGE CO LTD
[KR]) 30 juillet 2021 (2021-07-30)

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT