

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
28 janvier 2010 (28.01.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/010282 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08L 3/02 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2009/051435

(22) Date de dépôt international :
17 juillet 2009 (17.07.2009)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0855097 24 juillet 2008 (24.07.2008) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ROQUETTE FRERES [FR/FR]; F-62136 Lestrem (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **FERON, Thierry** [FR/FR]; 4, rue Paul Vinot, F-62232 Fouquieres Les Bethune (FR). **SAINT LOUP, René** [FR/FR]; 9, rue Fournet, F-69006 Lyon (FR). **GIMENEZ, Jérôme** [FR/FR]; 1, rue Marteret, F-69009 Villeurbanne (FR). **LAGNEAUX, Didier** [FR/FR]; Le Bosson, F-74290 Bluffy (FR). **SAUTEL, Henri** [FR/FR]; 290, rue Jean-Paul Sartre, Appartement F12, F-38090 Villefontaine (FR).

(74) Mandataires : **RENARD, Emmanuelle** et al.; Cabinet Plasseraud, 52, rue de la Victoire, F-75440 Paris Cedex 09 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))

(54) Title : PROCESS FOR PREPARING COMPOSITIONS BASED ON A STARCHY COMPONENT AND ON A SYNTHETIC POLYMER

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION DE COMPOSITIONS A BASE DE COMPOSANT AMYLACE ET DE POLYMERE SYNTHETIQUE

(57) Abstract : One subject of the present invention is a process for preparing a composition based on a synthetic polymer comprising: the introduction, into a reactor containing a softened or molten synthetic polymer (component 1), of a non-plasticized starchy component (component 2) and of a plasticizer of the latter (component 3); and the kneading of the mixture obtained under conditions sufficient to obtain the plasticization of the starchy component (component 2) by the plasticizer (component 3) and a homogeneous mixture of the synthetic polymer and of the plasticized starchy component. The reactor may especially be a co-rotating or counter-rotating single-screw or twin-screw extruder, for example a co-rotating twin-screw extruder. The synthetic polymer may advantageously be chosen from the group comprising polyethylenes (PE) and polypropylenes (PP), which are functionalized or unfunctionalized, polyamides (PA), thermoplastic polyurethanes (TPU), styrene-ethylene-butylene-styrene (SEBS) copolymers, preferably that are functionalized, amorphous polyethylene terephthalates (PETG) and blends thereof. The resulting compositions have improved characteristics, especially in terms of coloration and of mechanical properties, for example in terms of elongation at break.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'une composition à base de polymère synthétique comprenant : l'introduction, dans un réacteur contenant un polymère synthétique (composant 1) ramolli ou fondu, d'un composant amylic non plastifié (composant 2) et d'un agent plastifiant de celui-ci (composant 3); et le malaxage du mélange obtenu dans des conditions suffisantes pour obtenir la plastification du composant amylic (composant 2) par l'agent plastifiant (composant 3) et un mélange homogène du polymère synthétique et du composant amylic plastifié. Le réacteur peut notamment être une extrudeuse, à simple vis ou double vis, à co-rotation ou contre-rotation, par exemple une extrudeuse à double vis et à co-rotation. Le polymère synthétique peut avantageusement être choisi dans le groupe comprenant les polyéthylènes (PE) et polypropylènes (PP), fonctionnalisés et non fonctionnalisés, les polyamides (PA), les polyuréthanes thermoplastiques (TPU), les copolymères styrène-éthylène-butylène-styrène (SEBS), de préférence fonctionnalisés, les poly (téréphtalate d'éthylène) amorphes (PETG) et les mélanges de ceux-ci. Les compositions résultantes présentent des caractéristiques améliorées, notamment en termes de coloration et de propriétés mécaniques, par exemple en termes d'allongement à la rupture.

WO 2010/010282 A1

**PROCEDE DE PREPARATION DE COMPOSITIONS A BASE DE
COMPOSANT AMYLACE ET DE POLYMERE SYNTHETIQUE**

La présente invention concerne un nouveau procédé
5 de préparation de compositions à base de polymère synthétique et de composant amylicé, ainsi que les compositions obtenues par ce procédé.

Il est connu depuis déjà quelques dizaines d'années d'incorporer de l'amidon granulaire en tant que charge
10 dans des matières plastiques telles que le polyéthylène. Avant dispersion de l'amidon dans le polymère synthétique l'amidon natif granulaire est généralement séché jusqu'à un taux d'humidité inférieur à 1% en poids, pour réduire son caractère hydrophile, faciliter l'incorporation dans
15 la matrice continue formée par le polymère et stabiliser la dispersion obtenue. Dans ce même but, l'amidon a également été enrobé préalablement par des corps gras (acides gras, silicones, siliconates) ou modifié, à la surface des grains, par greffage de groupes hydrophobes
20 tels que des siloxanes, ou de groupes réactifs tels que des isocyanates. Les matériaux ainsi obtenus contenaient généralement environ 10 %, tout au plus 20% en poids d'amidon granulaire, car au-delà de cette valeur, les propriétés mécaniques des matériaux composites étaient
25 insatisfaisantes.

Il a ensuite été envisagé de préparer des matériaux, le plus souvent biodégradables, contenant des proportions plus importantes en amidon, l'amidon étant généralement, à un moment donné du procédé de préparation
30 du matériau, plastifié par un agent plastifiant qui peut être de l'eau. A titre d'exemples :

- le brevet US 5,462,981 décrit la préparation de mélanges polymériques biodégradables à base d'un polymère hydrosoluble, en l'occurrence d'alcool polyvinylique
35 (dénommé « PVA »), préplastifié par extrusion dans des

conditions très particulières, lesdits mélanges pouvant contenir de 20 à 70 %, en poids, d'amidon. L'amidon, granulaire, n'est pas préplastifié lorsqu'il est mis en présence du PVA, lequel se présente alors sous forme
5 solide, à savoir de granulés extrudés (« PLASTICIZED PVA GRANULES »).

- le brevet DE 195 33 800 décrit la préparation de mélanges polymériques biodégradables pouvant contenir encore plus d'amidon. L'amidon peut avoir été
10 préplastifié avant son introduction dans l'extrudeuse mais en pratique, selon les exemples, le plastifiant de l'amidon est mis en œuvre par mélange avec, simultanément, l'amidon et le polymère à l'état solide, en l'occurrence de l'acétate de polyvinyle (« PVAc »).

15 - le brevet US 6,365,079 décrit des compositions pouvant contenir de 40 à 98 %, en poids, d'amidon et de 2 à 60%, en poids, d'un polymère particulier de type « thermoplastic hydroxy-functionalized polyetheramine ». Comme dans le cas précédent, l'amidon peut avoir été
20 préplastifié avant son introduction dans l'extrudeuse mais en pratique, selon les exemples, le plastifiant de l'amidon, en l'occurrence de l'eau, est mis en œuvre par mélange avec, simultanément, l'amidon et le polymère à l'état solide.

25 - le brevet US 2001/0039303 décrit la préplastification, par extrusion, d'un amidon par un plastifiant très particulier, à savoir de natures simultanément polymérique, biodégradable et hydrophobe. La mise en œuvre d'un tel plastifiant permet de
30 s'affranchir de l'utilisation d'un plastifiant d'amidon classique, de bas poids moléculaire (« low-molecular-weight plasticizer ») et dont la présence, dans le cas présent, n'est pas souhaitée en vue de ne pas diminuer les caractéristiques physiques et/ou mécaniques du
35 matériau final. En pratique, ce dernier contient un ou plusieurs polymères autres que le polymère plastifiant de

l'amidon (« additional polymers »), lesquels sont mis en œuvre, dans l'extrudeuse, après plastification de l'amidon par le plastifiant polymérique et, en outre, dans un milieu dont la teneur en eau a été
5 obligatoirement abaissée à un niveau très bas, à savoir inférieur à 1%, pour permettre une bonne plastification de l'amidon et une bonne compatibilisation entre l'amidon et son plastifiant polymérique.

- le brevet EP 1 229 075 décrit des compositions
10 thermoplastiques à base d'amidon contenant un phyllosilicate ou un silicate stratifié et, éventuellement, un polymère synthétique. Lorsqu'il y a utilisation, comme dans l'Exemple 4 dudit brevet, d'un polymère synthétique, en l'occurrence un polyester
15 biodégradable de marque « Bionolle » ou « Ecoflex », il apparaît que l'amidon est mis en œuvre simultanément, entre autres, à ce polymère synthétique se présentant sous forme solide (granulés) et au plastifiant d'amidon (mélange glycérol / eau).

- l'article intitulé « *Effects of Starch Moisture on Properties on Wheat Starch/Poly(Lactic Acid) Blend Containing Methylenediphenyl Diisocyanate* », de Wang et
20 *al.*, publié dans *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 10, No 4, Octobre 2002, concerne la preparation de compositions polymériques à base d'amidon et d'un polymère biodégradable, à savoir du PLA. Il apparaît que le plastifiant de l'amidon, en l'occurrence l'eau, est
25 mis en œuvre par mélange avec, simultanément, l'amidon et le polymère à l'état solide (« PLA chips ») et
30 préalablement broyé.

Dans le cadre de ses recherches visant également à mettre au point des matériaux polymères présentant une teneur importante en amidon, la Demanderesse a récemment
35 envisagé l'introduction d'un composant amylicé préalablement plastifié par un agent plastifiant

approprié. Le procédé mis au point par la Demanderesse décrit notamment dans les demandes françaises n° 08 50659 et 08 50660, déposées le 1^{er} février 2008, comprend le mélange thermomécanique d'un amidon granulaire et d'un agent plastifiant pour la préparation, par extrusion, de granulés d'une composition amylacée thermoplastique. Les granulés obtenus sont ensuite incorporés dans une matrice de polymère synthétique fondu. La présence d'un agent bifonctionnel, tel que le méthylènediphényl-diisocyanate, capable de réagir avec le plastifiant et l'amidon, voire aussi avec le polymère, permet l'obtention de compositions à haute teneur en amidon présentant de bonnes propriétés mécaniques. La préparation de ces compositions se fait par extrusion réactive.

Toutefois, lorsque la Demanderesse a utilisé pour la préparation de telles compositions des polymères synthétiques à température de fusion élevée, tels que le polypropylène ou le polyéthylène, elle a observé une coloration indésirable des compositions obtenues, allant du jaune au marron foncé. Cette coloration, attribuée à la dégradation thermique de l'amidon, était d'autant plus prononcée que les températures et durées d'extrusion étaient élevées.

Ces phénomènes de coloration n'avaient pas été observés précédemment pour l'utilisation d'amidon granulaire en tant que charges de polymères thermoplastiques, car l'amidon natif granulaire, non plastifié, se révèle considérablement moins sensible à une dégradation thermique que l'amidon plastifié.

Le brevet US 6 844 380 divulgue un procédé de préparation de compositions à base de polymère thermoplastique et d'une composante amylacée plastifiée, comprenant la préparation, dans une première extrudeuse, d'une composition amylacée gélatinisée et plastifiée, l'introduction dans la première extrudeuse d'un polymère

thermoplastique à l'état fondu provenant d'une deuxième extrudeuse, connectée à la première, et mélange direct des deux composantes jusqu'à obtention d'une composition homogène. Le procédé décrit dans ce brevet présente ainsi
5 les mêmes inconvénients que celui mis au point précédemment par la Demanderesse, à savoir une exposition prolongée d'une composition amylacée préalablement plastifiée à des températures élevées susceptibles d'entraîner une dégradation thermique et/ou une
10 coloration importante de la matière amylacée plastifiée.

Il existait ainsi un besoin pour un procédé de préparation de compositions à base de polymère synthétique et de matière amylacée plastifiée, qui
15 permettait, même pour des polymères synthétiques à température de fusion élevée, par exemple supérieure à 130 °C, de réduire le plus possible la dégradation thermique de la matière amylacée et de limiter voire de supprimer ainsi la coloration des compositions finales
20 obtenues. Ceci, tout en conservant, voire en améliorant, les propriétés mécaniques des compositions finales selon l'état de la technique.

La Demanderesse en cherchant à limiter la coloration par thermodégradation des matières amylacées plastifiées, a découvert, contre toute attente, qu'il
25 n'était pas nécessaire de plastifier le composant amylacé par un agent plastifiant préalablement à son incorporation dans le polymère synthétique et que cette plastification pouvait se faire très efficacement en
30 présence dudit polymère synthétique. La Demanderesse a, à cette occasion, observé qu'en mettant en œuvre le processus de plastification de la matière amylacée par l'agent plastifiant postérieurement au ramollissement ou à la fusion du polymère synthétique, on obtenait des
35 compositions finales comparativement moins colorées. Cette moindre coloration était attribuée à une moindre

thermodégradation de la matière amylacée qui, introduite à l'état non plastifié, résistait mieux à la dégradation que sous forme plastifiée.

La présente invention est ainsi basée sur le fait
5 que l'on incorpore dans le polymère synthétique, ramolli ou fondu, non pas un composant amylacé préalablement plastifié, mais *séparément* un composant amylacé non plastifié et un agent plastifiant de celui-ci.

Le terme « séparément » tel qu'il est utilisé ici
10 n'exclut pas l'introduction simultanée du composant amylacé et de l'agent plastifiant dans le réacteur, même sous forme de mélange. Ce terme exclut par contre tout procédé comprenant l'introduction, dans le réacteur contenant le polymère, d'une composition amylacée
15 plastifiée obtenue par traitement thermomécanique d'un composant amylacé et d'un agent plastifiant de celui-ci, tel que les procédés décrits dans les demandes françaises n° 08 50659 et 08 50660 de la Demanderesse ou dans le brevet US 6 844 380.

20 La présente invention a, plus précisément, pour objet un procédé de préparation d'une composition à base de polymère synthétique et de composant amylacé, ledit procédé comprenant :

- l'introduction, dans un réacteur, par exemple une
25 extrudeuse, contenant un polymère synthétique (composant 1), ramolli ou fondu, d'un composant amylacé non plastifié (composant 2) et d'un agent plastifiant de celui-ci (composant 3), et

- le malaxage du mélange obtenu dans des conditions
30 suffisantes pour obtenir la plastification du composant amylacé (composant 2) par l'agent plastifiant (composant 3) et un mélange homogène du polymère synthétique et du composant amylacé plastifié.

Le polymère synthétique peut notamment être choisi parmi les polymères thermoplastiques, la définition des polymères thermoplastiques incluant, selon la présente invention, les élastomères thermoplastiques.

5

La température à laquelle se trouve le polymère synthétique ramolli ou fondu lorsqu'il est mis en contact du composant amylacé non plastifié peut être identique ou non à celle à laquelle il est mis en contact avec l'agent plastifiant du composant amylacé.

10

En outre, la température à laquelle se fait ensuite la plastification du composant amylacé par son plastifiant peut également être identique ou non à cette température.

15

En tout état de cause, l'ensemble de ces températures sont généralement comprises entre 60 °C et 260 °C. De préférence, elles se situent entre 80 °C et 240 °C.

20

Ces températures peuvent notamment être comprises :

- entre 120 °C et 200 °C, en particulier entre 130 °C et 190 °C, quand le polymère synthétique est choisi parmi les polyoléfines, en particulier parmi les polyéthylènes (PE) et polypropylènes (PP), fonctionnalisés et non fonctionnalisés,

25

- entre 100 °C et 230 °C quand le polymère synthétique est choisi parmi les polyamides (PA), les polyuréthanes thermoplastiques (TPU), les copolymères styrène-butylène-styrènes (SBS) et styrène-éthylène-butylène-styrènes (SEBS), de préférence fonctionnalisés, notamment par des motifs anhydride maléique, et

30

- entre 100 °C et 180 °C quand le polymère synthétique est choisi parmi les poly(téréphtalate d'éthylène) amorphes (PETG).

Selon une première variante, le procédé selon l'invention comprend :

- l'introduction, dans un réacteur, par exemple une extrudeuse, contenant un polymère synthétique thermoplastique (composant 1), ramolli ou fondu, soumis à des forces de cisaillement et chauffé à une température comprise entre 60 °C et 260 °C, d'un composant amylicé non plastifié (composant 2) et d'un agent plastifiant de celui-ci (composant 3), et
- le malaxage du mélange obtenu, à une température comprise entre 60 °C et 260 °C, avec une force de cisaillement et pendant une durée suffisantes pour obtenir la plastification du composant amylicé (composant 2) par l'agent plastifiant (composant 3) et un mélange homogène du polymère et du composant amylicé plastifié.

De préférence, les températures mentionnées se situent entre 80 °C et 240 °C. Elles peuvent se situer dans les fourchettes encore plus préférentielles décrites ci-dessus en fonction de la nature du polymère mis en œuvre (polyoléfines, TPU, PA, SBE et SEBS, notamment fonctionnalisés, PETG).

Comme expliqué ci-avant, les composants 2 et 3 sont introduits *séparément*, soit l'un après l'autre soit simultanément.

Dans une variante du procédé, une partie ou la totalité du composant amylicé non plastifié (composant 2) ou de l'agent plastifiant (composant 3) est introduite dans le réacteur en même temps que le polymère synthétique préalablement ramolli ou fondu.

Ce procédé permet non seulement d'obtenir des compositions composites finales (polymère synthétique/matière amylicée) moins colorées tout en présentant des propriétés mécaniques aussi bonnes voire

améliorées, mais est également plus simple à mettre en œuvre que les procédés de l'état de la technique qui :

- soit comprennent une étape séparée d'extrusion, de granulation et de séchage éventuel de la composition amylacée plastifiée (demandes françaises n° 08 50659 et 5 08 50660) puis une étape de mélange de cette composition amylacée plastifiée avec le polymère synthétique fondu,
- soit nécessitent une installation complexe comprenant deux extrudeuses, l'une étant connectée latéralement à l'autre (US 6 844 380) afin de permettre 10 le mélange de la composition amylacée préalablement plastifiée avec le polymère synthétique fondu.

Le procédé de la présente invention, au contraire, peut être mis en œuvre dans un réacteur unique, de 15 préférence une extrudeuse unique, dans lequel les au moins trois composants essentiels (polymère synthétique, notamment thermoplastique, agent plastifiant et composant amylacé non plastifié) sont introduits séparément.

On entend par « agent plastifiant » du composant 20 amylacé toute molécule de faible masse moléculaire, c'est-à-dire ayant de préférence une masse moléculaire inférieure à 5000, qui, lorsqu'elle est incorporée au composant amylacé par un traitement thermomécanique à une température généralement au moins égale à 35°C, de 25 préférence comprise entre 60°C et 260°C et mieux encore entre 65°C et 200°C, aboutit à une diminution de la température de transition vitreuse du composant amylacé et/ou à une réduction de la cristallinité de celui-ci.

On entend par « composant amylacé » tout oligomère 30 ou polymère de motifs D-glucose liés entre eux par des liaisons alpha-1,4 et éventuellement d'autres liaisons, de type alpha-1,6, alpha-1,2, alpha-1,3 ou autres.

Lorsqu'on utilise dans la présente invention le terme « non plastifié » en relation avec « composant 35 amylacé » ou « amidon granulaire », cela n'implique pas forcément l'absence de tout agent plastifiant. Le

composant amylicé, en particulier l'amidon, peut contenir une quantité d'un ou plusieurs composés figurant dans la liste des agents plastifiants, qui englobe notamment l'eau. La Demanderesse, en utilisant le terme « non plastifié » entend préciser que le composant amylicé n'a pas subi de traitement thermomécanique en présence dudit agent plastifiant, ayant eu pour conséquence un abaissement significatif de sa température de transition vitreuse et/ou de son taux de cristallinité. Le composant amylicé peut ainsi être apporté sous forme de poudre ou de suspension, y compris dans l'eau ou un autre plastifiant, dès lors qu'il n'est pas plastifié.

Comme expliqué ci-dessus, le composant amylicé et l'agent plastifiant sont introduits séparément dans le réacteur, soit en même temps soit l'un après l'autre, avec, entre ces ajouts successifs, éventuellement une phase de malaxage/chauffage.

Le composant amylicé non plastifié et l'agent plastifiant peuvent être introduits dans le réacteur par deux entrées différentes entre elles et qui, en outre, peuvent être différentes de l'entrée du polymère synthétique ramolli ou fondu.

Lorsque ces deux composants (composant amylicé, plastifiant) sont ajoutés simultanément, cet ajout peut se faire par deux entrées séparées, mais également par une même entrée. Autrement dit, un mode de réalisation prévoyant l'introduction dans le réacteur d'un mélange composant amylicé non plastifié/agent plastifiant n'est pas exclu de la portée de la revendication indépendante.

Dans un mode de réalisation préféré, le composant amylicé non plastifié et l'agent plastifiant sont toutefois introduits dans le réacteur par deux entrées séparées, ces deux entrées étant avantageusement différentes de l'entrée du polymère synthétique ramolli ou fondu.

Comme mentionné précédemment, le plastifiant peut être introduit dans le réacteur avant, en même temps ou bien après le composant amylicé non plastifié.

Dans un mode de réalisation particulièrement
5 avantageux, l'agent plastifiant est introduit dans le réacteur et incorporé dans le polymère synthétique avant l'introduction du composant amylicé non plastifié. La Demanderesse a en effet constaté, avec surprise, que
10 l'incorporation de l'agent plastifiant dans le polymère synthétique avant introduction du composant amylicé non plastifié, n'empêchait pas la plastification ultérieure de manière efficace de ce dernier par l'agent plastifiant.

L'introduction du composant amylicé après celle de
15 l'agent plastifiant présente l'avantage d'exposer le composant amylicé le moins longtemps possible aux conditions thermomécaniques régnant dans le réacteur, susceptibles d'induire la thermodégradation du composant amylicé et la coloration indésirable des compositions
20 finales.

Il est particulièrement avantageux et simple de mettre en œuvre le procédé selon l'invention en utilisant, comme réacteur, une extrudeuse. Il peut s'agir d'une extrudeuse à simple vis ou double vis, à co-
25 rotation ou contre-rotation. De manière particulièrement avantageuse, l'extrudeuse est une extrudeuse à double vis, en particulier à co-rotation.

Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux, le procédé de la présente invention comprend
30 les étapes successives suivantes :

(a) introduction d'un polymère synthétique thermoplastique dans une extrudeuse,

(b) chauffage et malaxage du polymère synthétique thermoplastique à une température comprise entre 60 °C et
35 260 °C,

(c) introduction dans l'extrudeuse et incorporation, dans le polymère synthétique thermoplastique chauffé, d'un agent plastifiant du composant amylicé ajouté à l'étape suivante,

5 (d) introduction dans l'extrudeuse et incorporation, dans le mélange obtenu à l'étape précédente, d'un composant amylicé non plastifié,

(e) malaxage du mélange obtenu, à une température comprise entre 60 °C et 260 °C, avec une force de cisaillement et pendant une durée suffisantes pour obtenir la plastification du composant amylicé par l'agent plastifiant et un mélange homogène du polymère et du composant amylicé plastifié, et

(f) mise en forme de la masse homogène obtenue.

15 Dans le procédé de la présente invention, l'ensemble des étapes de malaxage du polymère synthétique seul ou de n'importe quel mélange multi-composants englobant notamment :

le mélange polymère/agent plastifiant,

20 le mélange polymère/agent plastifiant/composant amylicé,

le mélange polymère/agent plastifiant/composant amylicé/agent de liaison (défini ci-après)

sont mises en œuvre à une température comprise entre 60 °C et 260 °C, de préférence comprise entre 80 °C et 240°C

Elles peuvent se situer dans les fourchettes encore plus préférentielles décrites ci-dessus en fonction de la nature du polymère mis en œuvre (polyoléfines, TPU, PA, SBE et SEBS, notamment fonctionnalisés, PETG).

30 Le maintien de ces températures nécessite généralement, mais pas systématiquement, l'apport de chaleur par un dispositif de chauffage approprié. Dans certains cas, le maintien de la température peut être obtenu, de manière connue, grâce aux forces de cisaillement et de compression du mélange des

ingrédients, associées à des moyens d'isolation thermique du réacteur.

Il n'est pas exclu également, dans le cadre de l'invention, d'introduire le polymère synthétique thermoplastique dans le réacteur dans un état 5 préalablement ramolli ou fondu, et notamment à une température suffisante de sorte que la seule chaleur apportée par ledit polymère soit suffisante pour assurer la plastification ultérieure dans ledit réacteur du 10 composant amylacé par le plastifiant.

Le choix du profil de température en fonction de la nature et de la viscosité du polymère synthétique, des forces de cisaillement mises en œuvre, des proportions des différents composants du mélange est à la portée de 15 l'homme du métier.

Selon l'invention, le composant amylacé non plastifié peut être mis en œuvre avec son eau de constitution et présenter ainsi avantageusement une teneur en eau, généralement comprise entre 10 % et 20 %, 20 notamment comprise entre 12% et 20%, en poids. Il peut également être mis en œuvre après avoir été séché de manière plus ou moins importante, par exemple de telle sorte que sa teneur en eau a été préalablement abaissée à une valeur inférieure à 10 %, en particulier inférieure à 25 7 %, en poids. La teneur en eau du composant amylacé non plastifié mis en œuvre peut même être inférieure à 5 %, voire inférieure à 2,5 %, en poids.

Dans une variante du procédé de la présente invention, en particulier lorsque le polymère 30 synthétique, par exemple un polyamide ou un polyester, le composant amylacé et/ou l'agent plastifiant comprend une fraction non négligeable d'eau, le procédé comprend en outre une étape de séchage du mélange homogène du polymère et du composant amylacé plastifié. Ce séchage 35 est réalisé de préférence au sein même du réacteur, en

particulier par une mise en dépression. Ainsi, la pression peut être abaissée et ajustée à une valeur comprise, par exemple, entre 2 et 1000 millibars, en particulier entre 10 et 800 millibars.

5 Après séchage, le mélange homogène séché présente de préférence une teneur en eau inférieure à 5%, plus préférentiellement inférieure à 2,5% et mieux encore inférieure à 1,5%.

10 Lorsque le procédé comprend une étape optionnelle d'introduction et de réaction d'un agent de liaison, décrite plus en détail ci-après, l'étape de séchage du mélange homogène est mise en œuvre avant l'introduction de l'agent de liaison dans le réacteur. Cette étape de séchage préalable est d'ailleurs particulièrement utile
15 lorsqu'on utilise un agent de liaison comportant des fonctions réactives susceptibles d'être hydrolysées.

20 Le composant amylacé non plastifié peut être un amidon granulaire. On entend ici par « amidon granulaire », un amidon natif ou modifié physiquement, chimiquement ou par voie enzymatique, ayant conservé, au sein des granules d'amidon, une structure semi-cristalline similaire à celle mise en évidence dans les grains d'amidon présents naturellement dans les organes et tissus de réserve des végétaux supérieurs, en
25 particulier dans les graines de céréales, les graines de légumineuses, les tubercules de pomme de terre ou de manioc, les racines, les bulbes, les tiges et les fruits. Cet état semi-cristallin est essentiellement dû aux macromolécules d'amylopectine, l'un des deux constituants
30 principaux de l'amidon. A l'état natif, les grains d'amidon présentent un taux de cristallinité qui varie de 15 à 45 %, et qui dépend essentiellement de l'origine botanique de l'amidon et du traitement éventuel qu'il a subi.

35 L'amidon granulaire, placé sous lumière polarisée, présente une croix noire caractéristique, dite croix de

Malte, typique de l'état granulaire. Pour une description plus détaillée de l'amidon granulaire, on pourra se référer au chapitre II intitulé « Structure et morphologie du grain d'amidon » de S.Perez, dans
5 l'ouvrage « Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires », Première édition 2000, Volume 13, pages 41 à 86, Groupe Français d'Etudes et d'Applications des Polymères.

Selon l'invention, l'amidon granulaire peut
10 provenir de toutes origines botaniques, y compris un amidon granulaire riche en amylose ou, inversement, riche en amylopectine (waxy). Il peut s'agir d'amidon natif de céréales telles que le blé, le maïs, l'orge, le triticale, le sorgo ou le riz, de tubercules tels que la
15 pomme de terre ou le manioc, ou de légumineuses telles que le pois et le soja, et de mélanges de tels amidons.

Selon une variante, l'amidon granulaire est un amidon hydrolysé par voie acide, oxydante ou enzymatique, ou un amidon oxydé. Il peut s'agir d'un amidon
20 communément appelé amidon fluidifié ou d'une dextrine blanche.

Selon une autre variante, il peut s'agir également d'un amidon modifié par voie physico-chimique mais ayant essentiellement conservé la structure de l'amidon natif
25 de départ, comme notamment les amidons estérifiés et/ou éthérifiés, en particulier modifiés par acétylation, hydroxypropylation, cationisation, réticulation, phosphatation, ou succinylation, ou les amidons traités en milieu aqueux à basse température (en anglais
30 « *annealing* »). De préférence, l'amidon granulaire est un amidon natif, hydrolysé, oxydé ou modifié, en particulier de maïs, de blé ou de pois.

L'amidon granulaire présente généralement un taux de solubles à 20°C dans l'eau déminéralisée, inférieur à

5 % en masse. Il est de préférence quasiment insoluble dans l'eau froide.

Selon une seconde variante, l'amidon sélectionné
5 comme composant amylacé est un amidon hydrosoluble, pouvant provenir aussi de toutes origines botaniques, y compris un amidon, hydrosoluble, riche en amylose ou, inversement, riche en amylopectine (waxy). Cet amidon hydrosoluble peut être introduit en remplacement partiel
10 ou total de l'amidon granulaire.

On entend au sens de l'invention par « amidon hydrosoluble », tout composant amylacé présentant à 20°C et sous agitation mécanique pendant 24 heures, une fraction soluble dans de l'eau déminéralisée au moins
15 égale à 5 % en poids. Cette fraction soluble est de préférence supérieure à 20 % en poids et en particulier supérieure à 50 % en poids. Bien entendu, l'amidon hydrosoluble peut être totalement soluble dans l'eau déminéralisée (fraction soluble = 100 %).

20 L'amidon hydrosoluble peut être avantageusement utilisé selon l'invention sous forme solide, de préférence avec une faible teneur en eau, généralement inférieure à 10 %, notamment inférieure à 5 %, en poids et mieux sous forme solide présentant une teneur en eau
25 inférieure à 2,5 % en poids, y compris sous forme substantiellement anhydre (teneur en eau inférieure à 0,5 %, voire 0,2 %, en poids).

De tels amidons hydrosolubles peuvent être obtenus par prégélatinisation sur tambour, par prégélatinisation
30 sur extrudeuse, par atomisation d'une suspension ou d'une solution amylacée, par précipitation par un non-solvant, par cuisson hydro-thermique, par fonctionnalisation chimique ou autre. Il s'agit en particulier d'un amidon prégélatinisé, extrudé ou atomisé, d'une dextrine

hautement transformée (appelée aussi dextrine jaune), d'une maltodextrine, d'un amidon fonctionnalisé ou d'un mélange quelconque des ces produits.

Les amidons pré-gélatinisés peuvent être obtenus par traitement hydro-thermique de gélatinisation d'amidons natifs ou d'amidons modifiés, en particulier par cuisson vapeur, cuisson jet-cooker, cuisson sur tambour, cuisson dans des systèmes de malaxeur/extrudeur puis séchage par exemple en étuve, par air chaud sur lit fluidisé, sur tambour rotatif, par atomisation, par extrusion ou par lyophilisation. De tels amidons présentent généralement une solubilité dans l'eau déminéralisée à 20°C supérieure à 5 % et plus généralement comprise entre 10 et 100 % et un taux de cristallinité en amidon inférieur à 15%, généralement inférieur à 5% et le plus souvent inférieur à 1%, voire nul. A titre d'exemple, on peut citer les produits fabriqués et commercialisés par la Demanderesse sous le nom de marque PREGEFLO®.

Les dextrines hautement transformées peuvent être préparées à partir d'amidons natifs ou modifiés, par dextrinification en milieu acide peu hydraté. Il peut s'agir en particulier de dextrines blanches solubles ou de dextrines jaunes. A titre d'exemple, on peut citer les produits STABILYS® A 053 ou TACKIDEX® C 072 fabriqués et commercialisés par la Demanderesse. De telles dextrines présentent dans l'eau déminéralisée à 20°C, une solubilité comprise généralement entre 10 et 95 % et une cristallinité en amidon inférieure à 15% et généralement inférieure à 5%.

Les maltodextrines peuvent être obtenues par hydrolyse acide, oxydante ou enzymatique d'amidons en milieu aqueux. Elles peuvent présenter en particulier un dextrose équivalent (DE) compris entre 0,5 et 40, de préférence entre 0,5 et 20 et mieux encore entre 0,5 et

12. De telles maltodextrines sont par exemple fabriquées et commercialisées par la Demanderesse sous l'appellation commerciale GLUCIDEX® et présentent une solubilité dans l'eau déminéralisée à 20°C, généralement supérieure à 90%, voire proche de 100% et une cristallinité en amidon inférieure généralement inférieure à 5% et d'ordinaire quasiment nulle.

Les amidons fonctionnalisés peuvent être obtenus à partir d'un amidon natif ou modifié. La haute fonctionnalisation peut par exemple être réalisée par estérification ou éthérification à un niveau suffisamment élevé pour lui conférer une solubilité dans l'eau. De tels amidons fonctionnalisés présentent une fraction soluble telle que définie ci-dessus, supérieure à 5 %, de préférence supérieure à 10 %, mieux encore supérieure à 50%.

La fonctionnalisation peut s'obtenir en particulier par acétylation en phase aqueuse d'anhydride acétique, d'anhydrides mixtes, hydroxypropylation en phase colle, cationisation en phase sèche ou phase colle, anionisation en phase sèche ou phase colle par phosphatation ou succinylation. Ces amidons hautement fonctionnalisés hydrosolubles peuvent présenter un degré de substitution compris entre 0,01 et 3, et mieux encore compris entre 0,05 et 1.

De préférence, les réactifs de modification ou de fonctionnalisation de l'amidon, sont d'origine renouvelable.

Selon une autre variante avantageuse, l'amidon hydrosoluble est un amidon hydrosoluble de maïs, de blé ou de pois ou un dérivé, hydrosoluble, de ceux ci.

De plus, il présente avantageusement une faible teneur en eau, généralement inférieure à 10 %, de préférence inférieure à 5 %, en particulier inférieure à

2,5 % en poids et idéalement inférieure à 0,5 %, voire inférieure à 0,2 % en poids.

Selon une troisième variante, le composant amylicé
5 sélectionné pour la préparation de la composition selon l'invention est un amidon organomodifié, de préférence organosoluble, pouvant provenir aussi de toutes origines botaniques, y compris un amidon organomodifié, de préférence organosoluble, riche en amylose ou,
10 inversement, riche en amylopectine (waxy). Cet amidon organosoluble peut être introduit en remplacement partiel ou total de l'amidon granulaire ou de l'amidon hydrosoluble.

On entend au sens de l'invention par « amidon
15 organomodifié », tout composant amylicé autre qu'un amidon granulaire ou un amidon hydrosoluble selon les définitions données ci-avant. De préférence, cet amidon organomodifié est quasiment amorphe, c'est à dire présente un taux de cristallinité en amidon inférieur à
20 5 %, généralement inférieur à 1% et notamment nul. Il est aussi de préférence « organosoluble », c'est à dire présente à 20°C, une fraction soluble dans un solvant choisi parmi l'éthanol, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de butyle, le carbonate de diéthyle,
25 le carbonate de propylène, le glutarate de diméthyle, le citrate de triéthyle, les esters dibasiques, le diméthylsulfoxyde (DMSO), le diméthylisosorbide, le triacétate de glycérol, le diacétate d'isosorbide, le dioléate d'isosorbide et les esters méthyliques d'huiles
30 végétales, au moins égale à 5 % en poids. Cette fraction soluble est de préférence supérieure à 20 % en poids et en particulier supérieure à 50 % en poids. Bien entendu, l'amidon organosoluble peut être totalement soluble dans

l'un ou plusieurs des solvants indiqués ci-dessus (fraction soluble = 100 %).

L'amidon organomodifié peut être utilisé selon l'invention sous forme solide, y compris présentant une
5 teneur en eau peu élevée, à savoir inférieure à 10 % en poids. Elle peut notamment être inférieure à 5 %, en particulier inférieure à 2,5 % en poids et idéalement inférieure à 0,5 %, voire inférieure à 0,2 % en poids.

L'amidon organomodifié utilisable dans la
10 composition selon l'invention, peut être préparé par une haute fonctionnalisation des amidons natifs ou modifiés tels que ceux présentés ci-avant. Cette haute fonctionnalisation peut par exemple être réalisée par
15 estérification ou éthérification à un niveau suffisamment élevé pour le rendre essentiellement amorphe et pour lui conférer une insolubilité dans l'eau et de préférence une solubilité dans l'un des solvants organiques ci-dessus. De tels amidons fonctionnalisés présentent une fraction soluble telle que définie ci-dessus, supérieure à 5 %, de
20 préférence supérieure à 10 %, mieux encore supérieure à 50%.

La haute fonctionnalisation peut s'obtenir en particulier par acétylation en phase solvant par anhydride acétique, greffage par exemple en phase solvant
25 ou par extrusion réactive, d'anhydrides d'acides, d'anhydrides mixtes, de chlorures d'acides gras, d'oligomères de caprolactones ou de lactides, hydroxypropylation et réticulation en phase colle, cationisation et réticulation en phase sèche ou en phase
30 colle, anionisation par phosphatation ou succinylation et réticulation en phase sèche ou en phase colle, sililation, télomérisation au butadiène. Ces amidons hautement fonctionnalisés organomodifiés, de préférence organosolubles, peuvent être en particulier des acétates

d'amidons, de dextrines ou de maltodextrines ou des esters gras de ces matières amylacées (amidons, dextrines, maltodextrines) avec des chaînes grasses de 4 à 22 carbones, l'ensemble de ces produits présentant de
5 préférence un degré de substitution (DS) compris entre 0,5 et 3,0, de préférence compris entre 0,8 et 2,8 et notamment compris entre 1,0 et 2,7.

Il peut s'agir, par exemple, d'hexanoates, d'octanoates, de décanoates, de laurates, de palmitates,
10 d'oléates et de stéarates d'amidons, de dextrines ou de maltodextrines, en particulier présentant un DS compris entre 0,8 et 2,8.

Selon une autre variante avantageuse, l'amidon organomodifié est un amidon organomodifié de maïs, de blé
15 ou de pois ou un dérivé, organomodifié, de ceux ci.

Le composant amylacé est incorporé dans le polymère synthétique de préférence à raison de 10 à 10 000 % en poids sec, de préférence à raison de 20 à 5 000 % en
20 poids sec rapporté au poids sec du polymère synthétique présent dans la composition.

En pratique, on préfère généralement mettre en œuvre un ratio, tel qu'exprimé ci-avant, compris entre 20 et 3 000 %, de préférence compris entre 20 et 1 000 %, et
25 plus préférentiellement encore, compris entre 20 et 500 %.

La Société Demanderesse a notamment trouvé que ce ratio pouvait avantageusement être compris entre 20 et 400 %, de préférence entre 20 et 200 % et en particulier
30 entre 25 et 150 %, notamment lorsque le polymère synthétique était choisi dans le groupe comprenant les polyéthylènes (PE) et polypropylènes (PP), fonctionnalisés et non fonctionnalisés, les polyamides (PA), les polyuréthanes thermoplastiques (TPU), les

copolymères styrène-éthylène-butylène-styrène (SEBS), de préférence fonctionnalisés, les poly(téréphtalate d'éthylène) amorphes (PETG) et les mélanges de ceux-ci.

5 Le troisième composant utilisé dans le procédé de la présente invention, à savoir l'agent plastifiant, est de préférence choisi parmi l'eau, les diols, les triols et les polyols tels que le glycérol, les polyglycérols, l'isosorbide, les sorbitans, le sorbitol, le mannitol, et
10 les sirops de glucose hydrogénés, les sels d'acides organiques comme le lactate de sodium, l'urée et les mélanges quelconques de ces produits. Le plastifiant présente de façon avantageuse une masse molaire inférieure à 5000, de préférence inférieure à 1000, et en
15 particulier inférieure à 400. L'agent plastifiant a de préférence une masse molaire supérieure à 18, autrement dit il n'englobe de préférence pas l'eau.

Le plastifiant du composant amylacé, tout
20 particulièrement lorsque ce dernier est organomodifié, peut être choisi parmi les esters méthyliques, éthyliques ou gras d'acides organiques tels que les acides lactique, citrique, succinique, adipique ou glutarique ou les esters acétiques ou gras de mono-alcools, diols, triols
25 ou polyols tels que l'éthanol, le diéthylène glycol, le glycérol ou le sorbitol. A titre d'exemple, on peut citer le diacétate de glycérol (diacétine), le triacétate de glycérol (triacétine), le diacétate d'isosorbide, le dioctanoate d'isosorbide, le dioléate d'isosorbide, le
30 dilaurate d'isosorbide, les esters d'acides dicarboxyliques ou esters dibasiques (« Dibasic esters » ou « DBE ») et les mélanges quelconques de ces produits.

Qu'il prévoit ou non l'incorporation d'un agent de liaison décrit plus en détail ci-après, le procédé de la présente invention peut impliquer une quantité de plastifiant utilisée qui, de manière avantageuse, est
5 relativement élevée par rapport à la quantité de plastifiant utilisée dans les amidons plastifiés de l'art antérieur. L'agent plastifiant est alors avantageusement mis en œuvre à raison de 10 à 150 parts en poids, de préférence à raison de 25 à 120 parts en poids et en
10 particulier à raison de 40 à 120 parts en poids, pour 100 parts en poids de composant amylacé.

Le composant amylacé (composant 2), son agent plastifiant (composant 3) et le polymère synthétique
15 (composant 1) peuvent représenter, ensemble, 100% en poids (sec / sec) de la composition polymérique, notamment thermoplastique, obtenue selon l'invention.

Des additifs de toutes natures, dont ceux détaillés ci-après, peuvent cependant être incorporés dans ladite
20 composition. Bien que la proportion de ces ingrédients supplémentaires puisse être assez importante, le composant amylacé (composant 2), son agent plastifiant (composant 3) et le polymère synthétique (composant 1) représentent, ensemble, de préférence au moins 30 %, plus
25 préférentiellement au moins 40 % et en particulier au moins 50 %, en poids (sec/sec) de ladite composition.

Selon une variante préférentielle, cette proportion globale est au moins égale à 80% en poids (sec/sec) de ladite composition.

30 La présente invention a en outre pour objet une composition polymérique, notamment thermoplastique, comprenant des proportions très particulières en composant amylacé (composant 2), en son agent plastifiant (composant 3) et en polymère synthétique (composant 1),

ladite composition étant caractérisée par le fait qu'elle comprend :

- de 15 à 85 %, de préférence de 15 à 80 %, en poids d'au moins un composant amylicé (composant 2),
- 5 - de 4 à 35 % en poids d'au moins un plastifiant dudit composant amylicé (composant 3), et
- de 5 à 80 %, de préférence de 15 à 80 %, en poids d'au moins un polymère synthétique (composant 1), notamment thermoplastique,
- 10 ces pourcentages étant exprimés en poids sec et rapportés au poids sec total de ladite composition.

Toutes les variantes et gammes préférées décrites ci-avant ou ci-après concernant la nature et les proportions respectives des différents ingrédients s'appliquent également à cette composition selon l'invention.

On peut notamment lister les variantes avantageuses suivantes, lesquelles peuvent, ou non, être associées entre elles:

- 20 - ladite composition comprend de 15 à 70 %, de préférence de 15 à 60 %, en poids d'au moins un composant amylicé, de 4 à 25 % en poids d'au moins un plastifiant dudit composant amylicé et de 15 à 80 %, de préférence de 35 à 80 %, en poids d'au moins un polymère synthétique,
- 25 - le polymère synthétique est non biodégradable,
- le polymère synthétique est non hydrosoluble,
- le polymère synthétique est choisi dans le groupe comprenant les polyéthylènes (PE) et polypropylènes (PP), fonctionnalisés et non fonctionnalisés, les polyamides
- 30 (PA), les polyuréthanes thermoplastiques (TPU), les copolymères styrène-éthylène-butylène-styrène (SEBS), de préférence fonctionnalisés, les poly(téréphtalate d'éthylène) amorphes (PETG) et les mélanges de ceux-ci,

- le polymère synthétique est un polymère non biodégradable ou non compostable au sens des normes EN 13432, ASTM D 6400 et ASTM D 6868, et/ou

- le polymère synthétique est un polymère contenant
5 au moins 50 %, de préférence au moins 70 %, en particulier plus de 80 %, de carbone d'origine renouvelable au sens de la norme ASTM D 6852 et/ou la norme ASTM D 6866, par rapport à l'ensemble du carbone présent dans ledit polymère.

10 Parmi les additifs, on peut en particulier incorporer à ladite composition, au moins un agent de liaison.

Comme il résulte des enseignements des demandes
15 françaises n° 08 50659 et 08 50660 de la Demanderesse, il peut être particulièrement avantageux d'incorporer dans les compositions de la présente invention un agent de liaison, c'est-à-dire un composé comportant au moins deux fonctions capables de réagir et de former des liaisons
20 covalentes avec des fonctions réactives présentes sur le composant amylacé (groupes OH), sur l'agent plastifiant (p.ex. groupes OH, C=O ou NH) et, éventuellement sur le polymère synthétique. La réaction de cet agent de liaison aide à lier les différents composants entre eux, améliore
25 ainsi leur compatibilité et confère aux compositions finales obtenues d'excellentes propriétés mécaniques et une bonne résistance à l'eau.

Le procédé de la présente invention peut comprendre par conséquent, en outre, une étape d'incorporation d'au
30 moins un agent de liaison choisi parmi les composés porteurs d'au moins deux fonctions, libres ou masquées, identiques ou différentes, choisies parmi les fonctions isocyanate, carbamoylcaprolactame, époxyde, halogéno, acide protonique, anhydride d'acide, halogénure
35 d'acyle, oxychlorure, trimétaphosphate et alcoxysilane.

Cette étape optionnelle d'incorporation d'un agent de liaison est bien entendu de préférence postérieure à l'incorporation du composant amylic non plastifié et de l'agent plastifiant dans le polymère synthétique. En effet, l'introduction d'un tel agent à un stade précoce pourrait entraîner l'épaississement ou la réticulation indésirable du système avant l'incorporation de l'ensemble des composés que l'on souhaite lier les uns aux autres.

On peut citer à titre d'exemples d'agents de liaison :

- les diisocyanates, de préférence le méthylènediphényldiisocyanate (MDI), l'isophorone-diisocyanate (IPDI), le dicyclohexylméthane-diisocyanate (H12MDI), le toluènediisocyanate (TDI), le naphthalène-diisocyanate (NDI), l'hexaméthylène-diisocyanate (HMDI) et la lysinediisocyanate (LDI),
- les dicarbamoylcaprolactames, de préférence le 1,1'-carbonyl-bis-caprolactame,
- les diépoxydes,
- les composés comportant une fonction époxyde et une fonction halogéno, de préférence l'épichlorhydrine,
- les diacides organiques, de préférence l'acide succinique, l'acide adipique, l'acide glutarique, l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide maléique et les anhydrides correspondants,
- les polyacides, de préférence l'acide mellitique et ses dérivés, tels que l'acide trimellitique ou l'acide pyromellitique,
- les oxychlorures, de préférence l'oxychlorure de phosphore,
- les trimétaphosphates, de préférence le trimétaphosphate de sodium,
- les alcoxysilanes, de préférence le tétraéthoxysilane,

- les composés hétérocycliques, de préférence les bis-oxazolines, les bis-oxazolin-5-ones et les bis-azlactones,
 - les dérivés de diesters méthyléniques ou éthyléniques,
- 5 de préférence les dérivés de carbonates de méthyle ou d'éthyle.

On peut bien entendu utiliser un mélange de plusieurs de ces composés.

De manière particulièrement préférée on utilise en
10 tant qu'agent de liaison un diisocyanate, et parmi ceux-ci l'isophorone-diisocyanate (IPDI) ou le dicyclohexylméthane-diisocyanate (H12MDI) qui permettent d'obtenir des compositions finales particulièrement peu colorées.

15 La quantité d'agent de liaison est généralement comprise entre 0,01 et 15 %, de préférence entre 0,1 et 12 % et plus préférentiellement encore entre 0,1 et 9 %, rapportée au poids total du mélange contenant le polymère synthétique, le composant amylicé et l'agent plastifiant.

20

La présente invention n'est aucunement limitée à l'utilisation d'une famille particulière de polymères synthétiques. Il est en effet possible de mettre en œuvre le procédé selon l'invention avec n'importe quel
25 polymère synthétique, notamment thermoplastique, suffisamment fluide aux températures de malaxage (60 °C à 260 °C) pour permettre l'incorporation du composant amylicé, de l'agent plastifiant et de l'agent de liaison éventuel. Le polymère doit bien entendu résister à la
30 dégradation chimique à la température maximale de malaxage utilisée.

Le polymère synthétique peut être obtenu à partir de monomères d'origine fossile et/ou de monomères issus de ressources naturelles renouvelables.

Le polymère synthétique comporte avantageusement des fonctions à hydrogène actif et/ou des fonctions qui donnent, notamment par hydrolyse, de telles fonctions à hydrogène actif.

5 Le polymère synthétique obtenu à partir de monomères d'origine fossile, comportant de préférence des fonctions à hydrogène actif, peut être choisi parmi les polymères synthétiques de type polyester, polyacrylique, polyacétal, polycarbonate, polyamide, polyimide,
10 polyuréthane, polyoléfine, polyoléfine fonctionnalisée, styrénique, styrénique fonctionnalisé, vinylique, vinylique fonctionnalisé, fluoré, fluoré fonctionnalisé, chloré, chloré fonctionnalisé, polysulfone fonctionnalisé, polyphényléther fonctionnalisé,
15 polyphénylsulfure fonctionnalisé, silicone fonctionnalisée et polyéther fonctionnalisée.

A titre d'exemple, on peut citer les PLA, les PBS, les PBSA, les PBAT, les PET, les polyamides (PA) 6, 6-6, 6-10, 6-12, 11 et 12, les copolyamides, les
20 polyacrylates, le poly(alcool de vinyle), les poly(acétate de vinyle), les poly(chlorure de vinyle) (PVC) et les poly(fluorure de vinylidène) (PVDF), non fonctionnalisés ou fonctionnalisés, par exemple par des motifs anhydride maléique, les copolymères éthylène-
25 acétate de vinyle (EVA), les copolymères éthylène-acrylate de méthyle (EMA), les copolymères éthylène-alcool vinylique (EVOH), les polyoxyméthylènes (POM), les copolymères acrylonitrile-styrène-acrylates (ASA), les polyuréthanes thermoplastiques (TPU), les polyéthylènes
30 ou polypropylènes fonctionnalisés par exemple par des motifs silane, acryliques ou anhydride maléique et les copolymères styrène-butylène-styrènes (SBS) et styrène-éthylène-butylène-styrènes (SEBS) de préférence fonctionnalisés par exemple par des motifs anhydride

maléique, les poly(téréphtalate d'éthylène) amorphes (PETG) et les mélanges quelconques de ces polymères.

Le polymère synthétique peut être en outre un polymère synthétisé à partir de monomères issus de ressources naturelles renouvelables à brève échéance
5 comme les plantes, les microorganismes ou les gaz, notamment à partir de sucres, de glycérine, d'huiles ou de leurs dérivés tels que des alcools ou des acides, mono-, di- ou polyfonctionnels, et en particulier à
10 partir de molécules telles que le bio-éthanol, le bio-éthylèneglycol, le bio-propanediol, le 1,3-propanediol biosourcé, le bio-butane-diol, l'acide lactique, l'acide succinique biosourcé, le glycérol, l'isosorbide, le sorbitol, le saccharose, les diols dérivés d'huiles
15 végétales ou animales et les acides résiniques extraits de pin.

Il peut être notamment du polyéthylène issu de bio-éthanol, du polypropylène issu de bio-propanediol, des polyesters de type PLA ou PBS à base d'acide lactique ou
20 d'acide succinique biosourcés, des polyesters de type PBAT à base de butane-diol ou d'acide succinique biosourcés, de polyesters de type SORONA® à base de 1,3-propanediol biosourcé, des polycarbonates contenant de l'isosorbide, de polyéthylèneglycols à base bio-
25 éthylèneglycol, des polyamides à base d'huile de ricin ou de polyols végétaux, et des polyuréthanes à base par exemple, de diols végétaux, de glycérol, d'isosorbide, de sorbitol ou de saccharose.

De préférence, le polymère synthétique est choisi
30 parmi les copolymères éthylène-acétate de vinyle (EVA), les polyoléfines, notamment les polyéthylènes (PE) et polypropylènes (PP), non fonctionnalisées ou fonctionnalisées, notamment par des motifs silane, des motifs acryliques ou des motifs anhydride maléique, les

polyamides (PA) et copolyamides, les polyuréthanes thermoplastiques (TPU), les poly(butylène succinate) (PBS), les poly(butylène succinate-co-adipate) (PBSA), les poly(butylène adipate téréphtalate) (PBAT), les
5 copolymères styrène-butylène-styrène (SBS) et styrène-éthylène-butylène-styrène (SEBS), de préférence fonctionnalisés, notamment par des motifs anhydride maléique, les poly(téréphtalate d'éthylène) amorphes (PETG), les polymères synthétiques obtenus à partir de
10 monomères bio-sourcés, et les mélanges de ceux-ci.

Selon une variante particulièrement avantageuse, le polymère synthétique est choisi dans le groupe comprenant les polyéthylènes (PE) et polypropylènes (PP), fonctionnalisés et non fonctionnalisés, les polyamides
15 (PA), les polyuréthanes thermoplastiques (TPU), les copolymères styrène-éthylène-butylène-styrène (SEBS), de préférence fonctionnalisés, les poly(téréphtalate d'éthylène) amorphes (PETG) et les mélanges de ceux-ci.

20 Les polymères préférentiels précités, par exemple les polyoléfines et TPU, sont en effet des polymères nécessitant des températures de mise en œuvre relativement élevées et le bénéfice du procédé de la présente invention, à savoir la protection contre la
25 thermo-dégradation de l'amidon, est particulièrement important pour ce groupe de polymères.

En outre, ces polymères, par exemple les polyoléfines et TPU, ne peuvent pas, en pratique industrielle et comme l'a constaté la Demanderesse, être
30 introduits conjointement au composant amylic et à son agent plastifiant. Une mise en œuvre de granulés de tels polymères, par exemple de polypropylène, en présence du composant amylic et de son agent plastifiant génère une masse visqueuse ou « pâte » qui ne peut être

introduite dans une extrudeuse sauf à rajouter un grand volume d'eau pour fluidifier ladite masse. Ceci a pour effet, compte-tenu de la différence de densité entre les composants de cette masse fluidifiée, d'opérer une
5 séparation des granulés de polymère des autres composants et donc une hétérogénéité du mélange résultant et une difficulté à le doser. C'est là également un bénéfice du procédé de la présente invention.

10 Avantageusement, le polymère synthétique présente un poids moléculaire moyen en poids compris entre 8500 et 10 000 000 daltons, en particulier entre 15 000 et 1 000 000 daltons.

 Selon une autre variante préférentielle, le
15 polymère synthétique est un polymère non biodégradable ou non compostable au sens des normes EN 13432, ASTM D 6400 et ASTM D 6868.

 Il peut notamment être non biodégradable.

 Selon une autre variante préférentielle, le
20 polymère synthétique est un polymère contenant au moins 15 %, de préférence au moins 30 %, en particulier au moins 50 %, mieux encore au moins 70 %, voire plus de 80 %, de carbone d'origine renouvelable au sens de la norme ASTM D 6852 et/ou la norme ASTM D 6866, par rapport
25 à l'ensemble du carbone présent dans ledit polymère.

 Enfin, selon une autre variante préférentielle, le polymère synthétique est non hydrosoluble.

 Comme il a été expliqué ci-avant, un agent de
30 liaison peut être incorporé avantageusement dans les compositions de la présente invention. Pour qu'un tel agent de liaison puisse, en outre, réagir avec le polymère synthétique, au moins une partie de celui-ci doit comporter des groupes réactifs, c'est-à-dire des

groupes capables de réagir avec au moins l'une des fonctions de l'agent de liaison énumérées ci-avant.

Bien que la présence de tels groupes réactifs sur au moins une fraction du polymère synthétique soit
5 particulièrement utile et avantageuse lorsque le procédé de la présente prévoit l'utilisation d'un agent de liaison, la présence de groupes réactifs sur le polymère n'est pas forcément liée à l'introduction d'un agent de liaison dans le réacteur au cours du procédé de la
10 présente invention.

La Demanderesse envisage en effet également l'utilisation de polymères synthétiques comportant des groupes réactifs même lorsqu'aucun agent de liaison n'est incorporé dans la composition. Les compositions obtenues
15 à la fin d'un tel procédé ne sont alors pas réticulées, mais peuvent l'être ultérieurement au cours d'un procédé d'extrusion réactive séparé, après incorporation d'un agent de liaison approprié.

Les groupes réactifs du polymère synthétique sont
20 notamment choisis parmi les fonctions acide carboxylique, anhydride d'acide, amine, amide, carbonate, sulfone, imide, uréthane, époxyde, hydroxyle, alcoxysilane, oxazoline, oxazolin-5-one et ester.

La fonctionnalisation du polymère, par exemple d'une
25 polyoléfine, peut d'ailleurs avoir lieu au sein même du réacteur, par exemple par extrusion réactive. Cette fonctionnalisation peut notamment se faire en ligne sur un polymère à l'état ramolli ou fondu avant que celui-ci ne soit mis en contact avec le composant amylicé et/ou le
30 plastifiant.

Des compositions particulièrement avantageuses obtenues conformément à l'invention sont caractérisées en ce qu'elles comprennent :

- de 5 à 50 %, en poids, d'une polyoléfine choisie
35 dans le groupe formé par le polyéthylène, le polypropylène, le polypropylène portant des

groupes anhydride d'acide, le polyéthylène portant des groupes anhydride d'acide et des mélanges de ceux-ci, et
- de 50 à 95 %, en poids, d'un composant amylacé plastifié.

Au-delà des agents de liaison susmentionnés, la composition polymérique, notamment thermoplastique, selon l'invention peut également comprendre différents autres additifs. Il peut s'agir de produits visant à améliorer ses propriétés physico-chimiques, en particulier son comportement de mise en œuvre et sa durabilité ou bien ses propriétés mécaniques, thermiques, conductrices, adhésives ou organoleptiques.

L'additif peut être un agent améliorateur ou d'ajustement des propriétés mécaniques ou thermiques choisi parmi les minéraux, les sels et les substances organiques, en particulier parmi les agents de nucléation comme le talc, les agents compatibilisants comme les agents tensio-actifs, les agents améliorateurs de la résistance aux chocs ou aux rayures comme le silicate de calcium, les agents régulateurs de retrait comme le silicate de magnésium, les agents piègeurs ou désactivateurs d'eau, d'acides, de catalyseurs, de métaux, d'oxygène, de rayons infra-rouges, de rayons UV, les agents hydrophobants comme les huiles et graisses, les agents hygroscopiques comme le pentaérythritol, les agents retardateurs de flamme et les agents anti-feu comme les dérivés halogénés, les agents anti-fumée, les charges de renforcement, minérales ou organiques, comme les argiles, le noir de carbone, le talc, les fibres végétales, les fibres de verre, de polyacrylonitrile ou de kevlar.

L'additif peut être également un agent améliorateur ou d'ajustement des propriétés conductrices ou isolantes vis-à-vis de l'électricité ou de la chaleur, de l'étanchéité par exemple à l'air, à l'eau, aux gaz, aux solvants, aux corps gras, aux essences, aux arômes, aux parfums, choisi notamment parmi les minéraux, les sels et les substances organiques, en particulier parmi les agents de nucléation comme le talc, les agents compatibilisants comme le tensio-actifs, les agents piégeurs ou désactivateurs d'eau, d'acides, de catalyseurs, de métaux, d'oxygène ou du rayonnement infra-rouge, les agents hydrophobants comme les huiles et graisses, les agents perlants, les agents hygroscopiques comme le pentaérythritol, les agents de conduction ou de dissipation de la chaleur comme les poudres métalliques, les graphites et les sels, et les charges de renforcement micrométriques comme les argiles et le noir de carbone.

L'additif peut être encore un agent améliorateur des propriétés organoleptiques, notamment :

- des propriétés odorantes (parfums ou agents de masquage d'odeur),
- des propriétés optiques (agents de brillance, agents de blancheur tels que le dioxyde de titane, colorants, pigments, exhausteurs de colorants, opacifiants, agents de matité tels que le carbonate de calcium, agents thermochromes, agents de phosphorescence et de fluorescence, agents métallisants ou marbrants et agents anti-buée),
- des propriétés sonores (sulfate de baryum et barytes), et
- des propriétés tactiles (matières grasses).

L'additif peut être aussi un agent améliorateur ou d'ajustement des propriétés adhésives, notamment de l'adhésion vis-à-vis des matières cellulosiques comme le

papier ou le bois, des matières métalliques comme l'aluminium et l'acier, des matériaux en verre ou céramiques, des matières textiles et des matières minérales, comme notamment les résines de pin, le colophane, les copolymères d'éthylène/alcool vinylique, les amines grasses, les agents lubrifiants, les agents de démoulage, les agents antistatiques et les agents anti-blocking.

Enfin, l'additif peut être un agent améliorateur de la durabilité du matériau ou un agent de contrôle de sa (bio)dégradabilité, notamment choisi parmi les agents hydrophobants comme les huiles et graisses, les agents anticorrosion, les agents antimicrobiens comme Ag, Cu et Zn, les catalyseurs de dégradation comme les oxo-catalyseurs et les enzymes comme les amylases.

La présente invention a également pour objet les compositions susceptibles d'être obtenues par un procédé tel que décrit ci-dessus.

De telles compositions, bien qu'elles puissent être chimiquement proches de celles décrites dans les demandes n° 08 50659 et 08 50660, diffèrent de celles-ci par une coloration moins prononcée, voire absente, due à une moindre dégradation thermique du composant amylacé incorporé.

Les compositions de la présente invention présentent de préférence une couleur blanche à jaune clair.

Cette coloration peut notamment être caractérisée par la méthode colorimétrique décrite ci-après, basée sur le principe du CIE $L^*a^*b^*$, modèle de représentation international des couleurs (ci-après « méthode CIELab »).

L'instrument de mesure utilisé pour cette détermination de couleur est un colorimètre de marque MINOLTA de type CR-200, dédié à ce type de mesure.

Le protocole de mesure est le suivant :

Les compositions, issues de l'extrudeuse, sont testées sous forme de granulés cylindriques présentant une longueur de 2 à 4 mm et un diamètre de 2 à 3 mm. Ils sont
5 introduits dans un pot en plastique (5 cm de diamètre, 10 cm de hauteur) et ce, sur une épaisseur de 7 cm environ. La tête de lecture du colorimètre est ensuite appliquée perpendiculairement à la surface du pot, en contact avec les granulés, afin d'en déterminer la coloration. Trois
10 mesures successives sont ainsi réalisées pour chaque point d'analyse de la surface des granulés. Ces mesures sont moyennées pour obtenir les valeurs $L^*a^*b^*$ au point d'observation.

Quatre séries de mesure sont effectuées sur chacun
15 des échantillons soumis à l'essai, avec mélange du pot entre chaque série de mesures.

On détermine, pour chaque composition ainsi testée par la méthode CIELab :

- l'indice de clarté L^* ,
- 20 - la composante a^* , et
- la composante b^*

Et il apparaît qu'en regard des compositions selon l'art antérieur pour lesquelles le composant amylicé est plastifié avant d'être mis en contact avec le polymère
25 thermoplastique, les compositions de la présente invention présentent une coloration nettement améliorée et notamment:

- un indice de clarté L^* très significativement augmenté et pouvant tendre vers 100,
- 30 - une composante a^* abaissée et très proche de 0, et
- une composante b^* très significativement abaissée et se rapprochant de 0.

Les compositions de la présente invention peuvent notamment être caractérisées par une coloration, mesurée
35 selon la méthode CIELab précitée, telle que :

- leur indice de clarté L^* est supérieur à 60, en particulier supérieur à 65, et
- leur composante b^* est comprise entre 0 et +15, en particulier entre 0 et + 10.

5 Selon une variante, lesdites compositions présentent, de manière remarquable : a) un indice de clarté L^* au moins égal à 70 et b) une composante b^* comprise entre 0 et + 6.

10 Par ailleurs, lesdites compositions présentent généralement, comme mentionné, une composante a^* proche de 0, généralement comprise entre -1 et + 3,5, en particulier entre - 0,5 et + 1,5.

De manière tout à fait remarquable, cette composante a^* peut être comprise entre - 0,5 et + 0,5.

15

A la connaissance de la Demanderesse il n'existait pas jusqu'alors de composition polymérique, notamment thermoplastique, caractérisée en ce que :

20 - d'une part elle contient de 15 à 85 %, de préférence de 15 à 80 %, en poids d'au moins un composant amylicé, de 4 à 35 % en poids d'au moins un plastifiant dudit composant amylicé et de 5 à 80 %, de préférence de 15 à 80 %, en poids d'au moins un polymère synthétique, et

25 - d'autre part elle présente un indice de clarté L^* supérieur à 65 et une composante b^* comprise entre 0 et + 10.

30 De manière tout à fait remarquable, cette nouvelle composition peut être en outre caractérisée en ce que :

35 - elle contient de 15 à 70 %, de préférence de 15 à 60 %, en poids d'au moins un composant amylicé, de 4 à 25 % en poids d'au moins un plastifiant dudit composant amylicé et de 15 à 80 %, de préférence de 35 à 80 %, en poids d'au moins un polymère synthétique, et/ou

- ledit polymère synthétique est choisi dans le groupe comprenant les polyéthylènes (PE) et polypropylènes (PP), fonctionnalisés et non fonctionnalisés, les polyamides (PA), les polyuréthanes thermoplastiques (TPU), les copolymères styrène-éthylène-butylène-styrène (SEBS), de préférence fonctionnalisés, les poly(téréphtalate d'éthylène) amorphes (PETG) et les mélanges de ceux-ci, et /ou
- elle présente un indice de clarté L^* au moins égal à 70 et une composante b^* comprise entre 0 et + 6, et/ou
- elle présente une composante a^* comprise entre - 0,5 et + 1,5, notamment comprise entre - 0,5 et + 0,5.

En outre, les compositions de la présente invention présentent généralement un aspect translucide à transparent dès lors qu'elles ne contiennent pas ou quasiment pas (généralement moins de 1% en poids) de composés utilisés comme charges ou pigments tels que, par exemple, carbonate de calcium, calcite, dioxyde de titane, fibres de verre, fibres végétales, particules de bois...

Par ailleurs, les compositions de la présente invention, lorsqu'elles ont été préparées par extrusion réactive en présence d'un agent de liaison, ont des propriétés intéressantes au moins équivalentes à celles des compositions de l'état de la technique (demandes françaises n° 08 50659 et 08 50660).

Ces propriétés sont les suivantes :

- un taux d'insolubles dans l'eau, à 20 °C, supérieur à 72 %, de préférence supérieur à 80 %, en particulier supérieur à 90 % ;
- un taux de gonflement, après immersion dans l'eau à 20 °C pendant 24 heures, inférieur à 20 %, de préférence inférieur à 12 %, mieux encore inférieur à 6 % ;

- un allongement à la rupture supérieur à 40%, de préférence supérieur à 80% et en particulier supérieur à 90 % ;
- une contrainte maximale à la rupture supérieure à 4 MPa, de préférence supérieure à 6 MPa et en particulier supérieure à 8 MPa ;

De manière tout à fait remarquable, les compositions de la présente invention, lorsqu'elles ont été préparées par extrusion réactive en présence d'un agent de liaison, peuvent présenter une ou plusieurs propriétés encore améliorées par rapport à celles mentionnées ci-dessus et notamment :

- un taux d'insolubles dans l'eau, à 20 °C, supérieur à 95 %, voire à 97 % ou même à 98% ; et/ou
- un allongement à la rupture supérieur à 100 %, voire à 200 % ou même à 300 %; et/ou
- une contrainte maximale à la rupture supérieure à 10 MPa, voire à 12 MPa ou même à 13 MPa.

De manière particulièrement remarquable, lesdites compositions peuvent présenter un allongement à la rupture très élevé, à savoir supérieur à 400 %, voire à 500 % ou même à 700 %.

De manière également remarquable, les compositions de la présente invention, lorsqu'elles ont été préparées par extrusion réactive en présence, ou non, d'un agent de liaison, peuvent présenter :

- un allongement à la rupture supérieur à 100 %, voire à 200 % ou même à 300 %, et
- une contrainte maximale à la rupture supérieure à 15 MPa, voire à 20 MPa ou même à 25 MPa.

Ceci est notamment le cas lorsque :

- ladite composition comprend de 15 à 70 %, de préférence de 15 à 60 %, en poids d'au moins un composant amylicé, de 4 à 25 % en poids d'au moins un plastifiant dudit composant amylicé et de 15 à 80 %, de préférence de 35 à 80 %, en poids d'au moins un polymère synthétique, et que

- ledit polymère synthétique est choisi dans le groupe comprenant les polyéthylènes (PE) et polypropylènes (PP), fonctionnalisés et non fonctionnalisés, les polyamides (PA), les polyuréthanes thermoplastiques (TPU), les copolymères styrène-éthylène-butylène-styrène (SEBS), de préférence fonctionnalisés, les poly(téréphtalate d'éthylène) amorphes (PETG) et les mélanges de ceux-ci.

Dans de telles conditions, ladite composition peut notamment présenter un allongement à la rupture au moins égal à 350 %, notamment compris entre 350 et 1 500 %.

De manière également remarquable, les compositions de la présente invention, lorsqu'elles ont été préparées par extrusion réactive en présence, ou non, d'un agent de liaison, peuvent présenter un taux d'insolubles dans l'eau, à 20°C, mesuré comme décrit ci-après, supérieur à 90 %, de préférence supérieur à 95 % et notamment supérieur à 97 %.

Les caractéristiques qui viennent d'être mentionnées peuvent être mesurées selon les tests décrits ci-après.

Mesure des taux d'insolubles et taux de gonflement :

On détermine le taux d'insolubles dans l'eau selon le protocole suivant :

- (i) Sécher l'échantillon de composition à caractériser (12 heures à 80°C sous vide)
- 5 (ii) Mesurer la masse de l'échantillon (= Ms1) avec une balance de précision.
- (iii) Immerger l'échantillon dans l'eau, à 20°C (volume d'eau en ml égal à 100 fois la masse en g d'échantillon).
- (iv) Prélever l'échantillon après un temps défini de
10 plusieurs heures.
- (v) Eliminer l'excès d'eau en surface avec un papier absorbant, le plus rapidement possible.
- (vi) Poser l'échantillon sur une balance de précision et suivre la perte de masse pendant 2 minutes (mesure de la
15 masse toute les 20 secondes)
- (vii) Déterminer la masse de l'échantillon gonflé par représentation graphique des prises de mesure précédentes en fonction du temps et extrapolation à t=0 de la masse (= Mg).
- 20 (viii) Sécher l'échantillon (pendant 24 heures à 80°C sous vide). Mesurer la masse de l'échantillon sec (= Ms2)
- (ix) Calculer le taux d'insolubles, exprimé en pourcents, suivant la formule $Ms2/Ms1$.
- (x) Calculer le taux de gonflement, en pourcents, selon
25 la formule $(Mg-Ms1)/Ms1$.

Mesure des propriétés mécaniques :

On détermine les caractéristiques mécaniques en traction d'une composition et ce, selon la norme NF T51-
30 034 (Détermination des propriétés en traction) en utilisant un banc d'essai Lloyd Instrument LR5K, une vitesse de traction : 50 mm/min et des éprouvettes normalisées de type H2.

A partir des courbes de traction (contrainte =
35 f(allongement), obtenues à une vitesse d'étirement de

50 mm/min, on relève, pour la composition testée, l'allongement à la rupture et la contrainte maximale à la rupture correspondante.

5 Les compositions conformes à l'invention sont notamment utilisables :

° comme résines destinées à la préparation directe d'objets injectés, extrudés ou filmés,

10 ° comme résines destinées à être formulées sous forme de mélanges avec des charges, pigments et/ou fibres (mélanges de type « compound »), lesdits mélanges étant eux-mêmes destinés à la préparation directe d'objets, par exemple destinés à l'industrie automobile ou aéronautique,

15 ° comme résines destinées à être formulées sous forme de mélanges avec des colorants, agents antistatiques, agents anti-blocking, agents stabilisants, agents nucléants, agents réticulants et/ou autres agents (mélanges de type « masterbatch »), lesdits mélanges
20 étant eux-mêmes destinés à la préparation, en final, d'objets très divers,

° comme additifs de polymères synthétiques, en particulier de polyoléfines, en vue d'en améliorer les propriétés physico-chimiques et mécaniques, par exemple
25 les propriétés anti-choc et de résistance à l'impact,

° comme sources de carbone d'origine renouvelable, aisément incorporables à des polymères synthétiques, notamment les polyoléfines.

30 **Exemple 1 : préparation de compositions selon un procédé de l'art antérieur à partir d'un amidon thermoplastique**

On retient pour cet exemple :

35 - en tant que composant amylicé (composant 2), un amidon de blé natif commercialisé par la Demanderesse

sous le nom « Amidon de blé SP» présentant une teneur en eau voisine de 12%,

- en tant que plastifiant (composant 3), une composition aqueuse concentrée de polyols à base de glycérol et de sorbitol, commercialisée par la Demanderesse sous l'appellation POLYSORB ® G 84/41/00 ayant une teneur en eau de 16% environ,

A partir de ces deux produits, on prépare une composition d'amidon thermoplastique (TPS) selon l'art antérieur. Pour cela on alimente avec l'amidon de blé et le plastifiant une extrudeuse à double vis de marque TSA, ayant un diamètre (D) 26 mm et de longueur de 50 D, de manière à obtenir un débit matière total de 15 kg/h, le rapport plastifiant/amidon de blé étant fixé à 67 parts/100 parts (Composition AP6040).

Les conditions d'extrusion sont les suivantes :

- Profil de température (dix zones de chauffe Z1 à Z10) : 90/90/110/140/140/110/90/90/90/90
- Vitesse de vis : 200 tr/min.

En sortie d'extrudeuse, on constate que la matière ainsi obtenue est trop collante pour être granulée sur un matériel utilisé couramment avec des polymères synthétiques. On constate également que la composition est trop sensible à l'eau pour être refroidie dans un bac d'eau froide. Pour ces raisons, les joncs d'amidons plastifiés sont refroidis à l'air sur un tapis roulant pour être ensuite séchés à 80°C en étuve sous vide pendant 24 heures puis granulés.

On détermine le taux de reprise en eau de cet amidon plastifié selon le test suivant :

Test de reprise en eau :

Le taux de reprise d'humidité est déterminé en mesurant la masse d'un échantillon après un mois de stockage, avant séchage (M_h) et après séchage sous vide à 80°C pendant 24 heures (M_s). Le taux de reprise d'humidité
5 correspond à la différence $(1-M_s/M_h)$ exprimée en pourcent.

On mesure également le taux d'insolubles de cet amidon plastifié après respectivement 1h, 3h et 24h d'immersion dans l'eau et ce, selon le test préalablement
10 décrit au niveau de la description générale.

Les résultats obtenus pour l'amidon thermoplastique ainsi préparé sont les suivants :

- Taux de reprise d'humidité : 5,8 %
- 15 - Taux d'insolubles (après 1h/3h/24h d'immersion) :
86,3/74,1/63,7 %

A partir de cet amidon thermoplastique un alliage 1 a été préparé, contenant 50% au total, en poids, d'un
20 mélange polymérique synthétique (composant 1) à base de polyoléfines constitué, pour moitié, de polypropylène du commerce et, pour autre moitié, de polypropylène greffé anhydride maléique.

25 Les conditions d'extrusion sont données ci-dessous.

- Mélange à sec des polypropylènes (50% en poids au total) et de l'amidon thermoplastique (50% en poids) en trémie principale
- Vitesse de vis, 400 tr/min
- 30 - Profil Température (en °C pour chacune des dix zones de chauffe Z1 à Z10)
: 200/120/140/140/160/170/160/150/160/160

L'alliage 1 ainsi obtenu présente une coloration
35 brune.

Il présente la coloration suivante, mesurée selon la « méthode CIELab » décrite ci-avant :

- un indice de clarté L^* très significativement inférieur à 60,
- 5 - une composante b^* très significativement supérieure à + 15, et
- une composante a^* supérieure à 3,5.

Les résultats obtenus avec cet alliage 1 obtenu
10 selon l'art antérieur, sont les suivants :

- Taux d'insolubles après 24h d'immersion : 94,5 %
- Taux d'humidité : 2,1 %
- Taux de gonflement après 24h d'immersion : 10 %
- Allongement à la rupture : 220 %
- 15 - Contrainte maximale à la rupture : 15 MPa.

A partir du même amidon thermoplastique tel qu'obtenu précédemment, un alliage 2 a été préparé, contenant :

- 20 - 49% au total, en poids, d'un mélange polymérique synthétique (composant 1) constitué, pour moitié, de polypropylène du commerce et, pour autre moitié, de polypropylène greffé anhydride maléique, et
- 2% au total d'un agent de liaison, en
- 25 l'occurrence d'isophorone-diisocyanate (IPDI).

Les conditions d'extrusion sont données ci-dessous.
- Mélange à sec des polypropylènes (49 % en poids au total), de l'amidon thermoplastique (49 % en poids) et de
30 L'IPDI (2%) en trémie principale

- Vitesse de vis, 400 tr/min
- Profil Température (en °C pour chacune des dix zones de chauffe Z1 à Z10)

: 200/120/140/140/160/170/160/150/160/160.

L'alliage 2 ainsi obtenu présente une coloration jaune foncé.

- Les résultats obtenus avec cet alliage 2 obtenu
- 5 selon l'art antérieur, sont les suivants :
- Taux d'insolubles après 24h d'immersion : 98,2 %
 - Taux d'humidité : 2,1 %
 - Taux de gonflement après 24h d'immersion : 14 %
 - Allongement à la rupture : 190 %
 - 10 - Contrainte maximale à la rupture : 15 Mpa.

Cet exemple 1 pour lequel les alliages amidon / polyoléfines ont été préparés à partir d'un amidon préalablement plastifié ont montré que lesdits alliages

15 présentaient une coloration qui n'était pas satisfaisante. Mesurée selon la « méthode CIELab » décrite ci-avant, cette coloration a notamment donné les résultats globaux ci-après :

- un indice de clarté L^* inférieur, voire très
- 20 significativement inférieur, à 60, y compris pour l'alliage 2 et
- une composante b^* supérieure, voire très significativement supérieure, à + 15, y compris pour l'alliage 2.

25

Exemple 2 : préparation de compositions selon l'invention

Dans le cadre de cet exemple, conforme à

30 l'invention, on utilise le même équipement d'extrusion que celui décrit à l'exemple 1 et les mêmes conditions d'extrusion que celles mises en œuvre pour la préparation de l'alliage dans l'exemple 1 et notamment le profil de

Température suivant(en °C pour chacune des dix zones de chauffe Z1 à Z10)

: 200/120/140/140/160/170/160/150/160/160.

5 Les produits mis en œuvre sont identiques en nature et proportions à ceux mis en œuvre pour l'obtention, respectivement, des alliages 1 et 2 décrits à l'exemple 1.

10 Cependant, dans le cas présent, il n'y a pas de préparation préalable d'un amidon thermoplastique mais l'introduction séparément, au sens de l'invention, du composant amylacé non plastifié (composant 2) et de son agent plastifiant (composant 3) ainsi que, éventuellement
15 de l'agent de liaison au sein de l'extrudeuse contenant déjà le mélange polymérique (composant 1) dans un état fondu.

Selon une première variante (alliage 1' selon
20 l'invention), il n'y a pas de mise en œuvre d'agent de liaison. Selon une seconde variante (alliage 2' selon l'invention), il y a mise en œuvre d'agent de liaison (2% d'IPDI), celui-ci étant incorporé en fin de ligne après élimination de l'eau.

25

Plus précisément, on introduit dans l'extrudeuse:

- le mélange polymérique dans la trémie principale de l'extrudeuse, en suite de quoi ledit mélange traverse l'ensemble des dix zones de chauffe Z1 à Z10 de
30 l'extrudeuse,
- le plastifiant du composant amylacé (POLYSORB ®) au niveau de la zone Z2, et
- le composant amylacé (amidon de blé non plastifié) au niveau de la zone Z3
- 35 - l'agent de liaison éventuel au niveau de la zone Z7.

A noter que l'élimination de l'eau (légère dépression) est réalisée en zone Z6.

- 5 Les résultats obtenus avec l'alliage 1' préparé selon l'invention, sont les suivants :
- Coloration : jaune pâle
 - Taux d'insolubles après 24h d'immersion : 97,4 %
 - Taux de gonflement après 24h d'immersion : 9 %
 - 10 - Allongement à la rupture : 950 %
 - Contrainte maximale à la rupture : 18 MPa.

Par ailleurs, les résultats obtenus avec l'alliage 2' préparé selon l'invention, sont les suivants :

- 15 - Coloration : blanche translucide
- Taux d'insolubles après 24h d'immersion : 98,4 %
 - Taux de gonflement après 24h d'immersion : 2,9 %
 - Allongement à la rupture : 630 %
 - Contrainte maximale à la rupture : 15 MPa.

20

- Cet exemple 2 selon l'invention a montré que lesdits alliages présentaient une coloration qui était significativement améliorée par rapport à celle obtenue pour les alliages de l'exemple 1. Mesurée selon la
- 25 « méthode CIELab » décrite ci-avant, cette coloration a notamment donné les résultats globaux ci-après :
- un indice de clarté L^* supérieur, voire très significativement supérieur, à 60, voire à 70 comme pour l'alliage 2', et
 - 30 - une composante b^* inférieure, voire très significativement inférieure, à + 15, voire à + 10 comme pour l'alliage 2'.

En outre, la composante a^* de ces alliages obtenus conformément à l'invention était toujours comprise entre

- 0,5 et + 1,5, voire comprise entre - 0,5 et + 0,5 comme pour l'alliage 2'.

Ces résultats montrent que les compositions obtenues conformément à l'invention présentent globalement des caractéristiques de coloration mais aussi des caractéristiques mécaniques améliorées en regard de compositions préparées selon l'art antérieur pour lesquelles le composant amylicé est plastifié avant d'être mis en contact avec le polymère synthétique.

Ces caractéristiques améliorées permettent d'envisager des domaines applicatifs élargis pour les compositions selon l'invention, notamment du fait de leurs remarquables propriétés en termes d'allongement à la rupture, propriétés qui peuvent être mises à profit dans le cadre d'opérations industrielles d'étirage en vue de l'obtention de films ou de fibres, y compris textiles, ou autres articles qui soient à la fois minces et résistants.

20

Exemple 3 : préparation d'une composition selon un procédé de l'art antérieur à partir d'un amidon thermoplastique

25 A partir de l'amidon thermoplastique précédemment décrit dans l'exemple 1, un alliage 3 a été préparé, contenant 50% au total, en poids, d'un polymère synthétique (composant 1) constitué d'un polyamide du commerce, lequel présente les caractéristiques mécaniques
30 suivantes :

- Allongement à la rupture : > 300 %
- Contrainte maximale à la rupture > 60 MPa.

Les conditions d'extrusion sont données ci-dessous.

- Mélange à sec du polyamide (50% en poids au total) et de l'amidon thermoplastique (50% en poids) en trémie principale
- Vitesse de vis, 400 tr/min
- 5 - Profil Température (en °C pour chacune des dix zones de chauffe Z1 à Z10)
: 230/100/100/140/140/140/160/190/190/200

10 L'alliage 3 ainsi obtenu présente une coloration brune-marron.

Les caractéristiques mécaniques obtenues pour cet alliage 3 obtenu selon l'art antérieur, sont les suivantes :

- Allongement à la rupture : 60%
- 15 - Contrainte maximale à la rupture : 17 MPa.

Exemple 4 : préparation d'une composition selon l'invention

20 Dans le cadre de cet exemple, conforme à l'invention, on utilise le même équipement d'extrusion que celui décrit à l'exemple 1 et les mêmes conditions d'extrusion que celles mises en œuvre pour la préparation de l'alliage 3 dans l'exemple 3 et notamment le profil de
25 Température suivant(en °C pour chacune des dix zones de chauffe Z1 à Z10)
: 230/100/100/140/140/140/160/190/190/200.

30 Les produits mis en œuvre sont identiques en nature et proportions à ceux mis en œuvre pour l'obtention de l'alliage 3 de l'exemple 3.

Cependant, dans le cas présent, il n'y a pas de préparation préalable d'un amidon thermoplastique mais l'introduction séparément, au sens de l'invention, du composant amylicé non plastifié (composant 2) et de son agent plastifiant (composant 3) au sein de l'extrudeuse contenant déjà le polymère (composant 1) dans un état fondu.

Plus précisément, on introduit dans l'extrudeuse:

- le polymère dans la trémie principale de l'extrudeuse, en suite de quoi ledit mélange traverse l'ensemble des dix zones de chauffe Z1 à Z10 de l'extrudeuse,
- le plastifiant du composant amylicé (POLYSORB ®) au niveau de la zone Z2, et
- le composant amylicé (amidon de blé non plastifié) au niveau de la zone Z3.

A noter que l'élimination de l'eau (légère dépression) est réalisée en zone Z6.

Les résultats obtenus avec l'alliage 3' préparé selon l'invention, sont les suivants :

- Coloration : jaune pâle
- Indice de clarté L* supérieur à 65, composante b* comprise entre 0 et +10 et composante a* comprise entre - 0,5 et + 1,5
- Allongement à la rupture : 350 %
- Contrainte maximale à la rupture : 28 MPa.

Ces résultats montrent qu'une composition obtenue conformément à l'invention et contenant un polyamide comme polymère synthétique présente des caractéristiques de coloration mais aussi des caractéristiques mécaniques très significativement améliorées en regard d'une

composition préparées selon l'art antérieur pour laquelle le composant amylicé est plastifié avant d'être mis en contact avec le polyamide.

5 **Exemple 5 : préparation d'une composition selon un procédé de l'art antérieur à partir d'un amidon thermoplastique**

10 A partir de l'amidon thermoplastique précédemment décrit dans l'exemple 1, un alliage 4 a été préparé, contenant 50% au total, en poids, d'un polymère synthétique (composant 1) constitué de polyuréthane thermoplastique (TPU) commercialisé sous la marque « Estane 58277 ».

15

 Les conditions d'extrusion sont données ci-dessous.

- Mélange à sec du TPU (50% en poids au total) et de l'amidon thermoplastique (50% en poids) en trémie principale
- 20 - Vitesse de vis, 300 tr/min
- Profil Température (en °C pour chacune des dix zones de chauffe Z1 à Z10)
: 180/180/160/140/140/130/130/160/160/160

25 L'alliage 4 ainsi obtenu présente une coloration marron.

 Les caractéristiques mécaniques de cet alliage, obtenu selon l'art antérieur, sont les suivantes :

- Allongement à la rupture : 500%
- 30 - Contrainte maximale à la rupture : 20 MPa.

Exemple 6 : préparation de compositions selon l'invention

Dans le cadre de cet exemple, conforme à l'invention, on utilise le même équipement d'extrusion que celui décrit à l'exemple 1 et les mêmes conditions d'extrusion que celles mises en œuvre pour la préparation de l'alliage 4 dans l'exemple 5 et notamment le profil de Température suivant(en °C pour chacune des dix zones de chauffe Z1 à Z10)

: 180/180/160/140/140/130/130/160/160/160.

10

Les produits mis en œuvre sont identiques en nature et proportions à ceux mis en œuvre pour l'obtention de l'alliage 4 de l'exemple 5.

15

Cependant, dans le cas présent, il n'y a pas de préparation préalable d'un amidon thermoplastique mais l'introduction séparément, au sens de l'invention, du composant amylicé non plastifié (composant 2) et de son agent plastifiant (composant 3) au sein de l'extrudeuse contenant déjà le polymère (composant 1) dans un état fondu.

20

Plus précisément, on introduit dans l'extrudeuse:

-

le polymère dans la trémie principale de l'extrudeuse, en suite de quoi ledit mélange traverse l'ensemble des dix zones de chauffe Z1 à Z10 de l'extrudeuse,

25

-

le plastifiant du composant amylicé (POLYSORB ®) au niveau de la zone Z2, et

30

le composant amylicé (amidon de blé non plastifié) au niveau de la zone Z3.

A noter que l'élimination de l'eau (légère dépression) est réalisée en zone Z6.

Les résultats obtenus avec l'alliage 4' préparé selon l'invention, sont les suivants :

- Coloration : jaune pâle
- Indice de clarté L^* supérieur à 65, composante b^* comprise entre 0 et +10 et composante a^* comprise entre - 0,5 et + 1,5
- Allongement à la rupture : 500 %
- Contrainte maximale à la rupture : 20 MPa.

10 Ces résultats montrent qu'une composition obtenue conformément à l'invention et contenant un polyuréthane thermoplastique (TPU) comme polymère synthétique présente des caractéristiques de coloration très significativement améliorées en regard d'une composition préparées selon
15 l'art antérieur pour laquelle le composant amylicé est plastifié avant d'être mis en contact avec le TPU.

Ceci, sans nuire aux caractéristiques mécaniques de ladite composition.

20 De manière remarquable, la Société Demanderesse a observé par ailleurs que lorsque cette composition selon l'invention était, dans les mêmes conditions d'extrusion que celles décrites ci-dessus, modifiée de façon à contenir, respectivement, en poids : a) 67 % de composant
25 1 ; b) 19,8 % de composant 2 et c) 13,2 % du composant 3, les caractéristiques de coloration mais aussi les caractéristiques mécaniques de l'alliage obtenu (alliage 4'') pouvaient être encore très significativement améliorées, à savoir :

- 30 - Coloration : transparente
- Indice de clarté L^* supérieur à 70, composante b^* comprise entre 0 et + 6 et composante a^* comprise entre - 0,5 et + 0,5
- Allongement à la rupture : 750 %

- Contrainte maximale à la rupture : 35 MPa.

On se rapproche ainsi, pour cet alliage 4'', des caractéristiques tant de coloration que mécaniques du polymère synthétique (TPU) en tant que tel.

Exemple 7 : préparation de compositions selon l'invention

10 Dans le cadre de cet exemple, conforme à l'invention, on utilise le même équipement d'extrusion que celui décrit à l'exemple 1

Le profil de Température employé est le suivant(en °C pour chacune des dix zones de chauffe Z1 à Z10)

15 : 180/100/100/140/180/180/180/180/180/180.

Les produits mis en œuvre sont identiques en nature et proportions à ceux mis en œuvre pour l'obtention de l'alliage 3 de l'exemple 3. Ceci, à l'exception de la nature du polymère qui, en l'occurrence, est un PETG et plus particulièrement un poly (éthylène téréphtalate - co- 1,4 - cyclohexane diméthylène téréphtalate).

Cependant, dans le cas présent, il n'y a pas de préparation préalable d'un amidon thermoplastique mais l'introduction séparément, au sens de l'invention, du composant amylicé non plastifié (composant 2) et de son agent plastifiant (composant 3) au sein de l'extrudeuse contenant le PETG (composant 1), dans un état fondu.

30 Plus précisément, on introduit dans l'extrudeuse:

- le polymère dans la trémie principale de l'extrudeuse, en suite de quoi ledit mélange traverse l'ensemble des dix zones de chauffe Z1 à Z10 de l'extrudeuse,

- le plastifiant du composant amylacé (POLYSORB ®) au niveau de la zone Z2, et
- le composant amylacé (amidon de blé non plastifié) au niveau de la zone Z3.

5

A noter que l'élimination de l'eau (légère dépression) est réalisée en zone Z6.

Les résultats obtenus avec l'alliage 5' préparé selon l'invention, sont les suivants :

- Coloration : jaune pâle
- Indice de clarté L^* supérieur à 65, composante b^* comprise entre 0 et +10 et composante a^* comprise entre -0,5 et +1,5
- 15 - Allongement à la rupture : 100 %
- Contrainte maximale à la rupture : 20 MPa.

De manière remarquable, la Société Demanderesse a observé par ailleurs que lorsque cette composition selon l'invention était, dans les mêmes conditions d'extrusion que celles décrites ci-dessus, modifiée de façon à contenir, respectivement, en poids : a) 67 % de composant 1 ; b) 19,8 % de composant 2 et c) 13,2 % du composant 3, les caractéristiques mécaniques de l'alliage obtenu (alliage 5'') pouvaient être encore très significativement améliorées, à savoir :

- Allongement à la rupture : 380%
- Contrainte maximale à la rupture : 30 MPa.

30

Ceci, sans nuire aux caractéristiques de coloration de ladite composition qui reste jaune pâle.

Exemple 8 : préparation d'une composition selon l'invention

Dans le cadre de cet exemple, conforme à
5 l'invention, on utilise le même équipement d'extrusion
que celui décrit à l'exemple 1

Le profil de Température employé est le suivant(en
°C pour chacune des dix zones de chauffe Z1 à Z10)

: 230/100/100/150/210/210/210/180/190/190.

10

Les produits mis en œuvre sont identiques en nature
et proportions à ceux mis en œuvre pour l'obtention de
l'alliage 3 de l'exemple 3. Ceci, à l'exception de la
nature du polymère qui, en l'occurrence, est un
15 copolymère poly (styrène-*b*-(éthylène-co-butadiène)-*b*-
styrène) ou SEBS, greffé à 1% par de l'anhydride
maléique.

20 Cependant, dans le cas présent, il n'y a pas de
préparation préalable d'un amidon thermoplastique mais
l'introduction séparément, au sens de l'invention, du
composant amylic non plastifié (composant 2) et de son
agent plastifiant (composant 3) au sein de l'extrudeuse
25 contenant le SEBS greffé (composant 1) dans un état
fondu.

Plus précisément, on introduit dans l'extrudeuse:

- le polymère dans la trémie principale de l'extrudeuse,
30 en suite de quoi ledit mélange traverse l'ensemble des
dix zones de chauffe Z1 à Z10 de l'extrudeuse,
- le plastifiant du composant amylic (POLYSORB ®) au
niveau de la zone Z2, et

- le composant amylacé (amidon de blé non plastifié) au niveau de la zone Z3.

A noter que l'élimination de l'eau (légère
5 dépression) est réalisée en zone Z6.

Les résultats obtenus avec l'alliage 6' préparé selon l'invention, sont les suivants :

- Coloration : jaune pâle
- 10 - Indice de clarté L^* supérieur à 65, composante b^* comprise entre 0 et +10 et composante a^* comprise entre -0,5 et + 1,5
- Allongement à la rupture : > 1300 %
- Contrainte maximale à la rupture : 22 MPa.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'une composition à base de polymère synthétique et de composant amylicé, 5 comprenant :

- l'introduction, dans un réacteur contenant un polymère synthétique (composant 1) ramolli ou fondu, d'un composant amylicé non plastifié (composant 2) et d'un agent plastifiant de celui-ci (composant 3), et
- 10 • le malaxage du mélange obtenu dans des conditions suffisantes pour obtenir la plastification du composant amylicé (composant 2) par l'agent plastifiant (composant 3) et un mélange homogène du polymère synthétique et du composant amylicé plastifié.

15

2. Procédé de préparation d'une composition à base de polymère synthétique selon la revendication 1, comprenant :

- l'introduction, dans un réacteur contenant un 20 polymère synthétique thermoplastique (composant 1) soumis à des forces de cisaillement et chauffé à une température comprise entre 60 °C et 260 °C, d'un composant amylicé non plastifié (composant 2) et d'un agent plastifiant de celui-ci (composant 3), et
- 25 • le malaxage du mélange obtenu, à une température comprise entre 60 °C et 260 °C, avec une force de cisaillement et pendant une durée suffisantes pour obtenir la plastification du composant amylicé (composant 2) par l'agent plastifiant (composant 3) et un mélange 30 homogène du polymère et du composant amylicé plastifié.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'une partie ou la totalité du composant amylicé non plastifié ou de l'agent plastifiant

est introduite dans le réacteur en même temps que le polymère synthétique préalablement ramolli ou fondu.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce le composant amylicé et l'agent plastifiant sont introduits dans le réacteur par deux entrées séparées, ces deux entrées étant avantageusement différentes de l'entrée du polymère synthétique ramolli ou fondu.

10

5. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'agent plastifiant est introduit dans le réacteur et incorporé dans le polymère synthétique avant l'introduction du composant amylicé non plastifié.

15

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes :

(a) introduction d'un polymère synthétique thermoplastique dans une extrudeuse,

20

(b) chauffage et malaxage du polymère synthétique thermoplastique à une température comprise entre 60 °C et 260 °C,

(c) introduction dans l'extrudeuse et incorporation, dans le polymère synthétique thermoplastique chauffé, d'un agent plastifiant du composant amylicé ajouté à l'étape suivante,

25

(d) introduction dans l'extrudeuse et incorporation, dans le mélange obtenu à l'étape précédente, d'un composant amylicé non plastifié,

30

(e) malaxage du mélange obtenu, à une température comprise entre 60 °C et 260 °C, avec une force de cisaillement et pendant une durée suffisantes pour obtenir la plastification du composant amylicé par l'agent plastifiant et un mélange homogène du polymère et du composant amylicé plastifié, et

35

(f) mise en forme de la masse homogène obtenue.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les
5 températures auxquelles, respectivement:

- se trouve le polymère synthétique ramolli ou fondu lorsqu'il est mis en contact du composant amylacé non plastifié, et
- se fait ensuite la plastification du composant
10 amylacé par son plastifiant,
, sont comprises entre 80 °C et 240 °C.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le polymère
15 synthétique est un polymère non biodégradable.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le polymère synthétique est un polymère non biodégradable ou non
20 compostable au sens des normes EN 13432, ASTM D 6400 et ASTM D 6868, et/ou

- le polymère synthétique est un polymère contenant au moins 50 %, de préférence au moins 70 %, en particulier plus de 80 %, de carbone d'origine
25 renouvelable au sens de la norme ASTM D 6852 et/ou la norme ASTM D 6866, par rapport à l'ensemble du carbone présent dans ledit polymère, et/ou

- le polymère synthétique est non hydrosoluble.

30 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le polymère synthétique est choisi dans le groupe comprenant les polyéthylènes (PE) et polypropylènes (PP), fonctionnalisés et non fonctionnalisés, les polyamides

(PA), les polyuréthanes thermoplastiques (TPU), les copolymères styrène-éthylène-butylène-styrène (SEBS), de préférence fonctionnalisés, les poly(téréphtalate d'éthylène) amorphes (PETG) et les mélanges de ceux-ci.

5

11. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que :

- lesdites températures sont comprises entre 120 °C et 200 °C, en particulier entre 130 °C et 190 °C, et
- 10 - le polymère synthétique est choisi parmi les polyoléfines, en particulier parmi les polyéthylènes (PE) et polypropylènes (PP), fonctionnalisés et non fonctionnalisés.

15

12. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que :

- lesdites températures sont comprises entre 100 °C et 230 °C, et
- le polymère synthétique est choisi parmi les
- 20 polyamides (PA), les polyuréthanes thermoplastiques (TPU), les copolymères styrène-butylène-styrènes (SBS) et styrène-éthylène-butylène-styrènes (SEBS), de préférence fonctionnalisés, notamment par des motifs anhydride maléique.

25

13. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que :

- lesdites températures sont comprises entre 100 °C et 180 °C, et
- 30 - le polymère synthétique est choisi parmi les poly(téréphtalate d'éthylène) amorphes (PETG).

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le composant

35 amylicé est incorporé dans le polymère synthétique à

raison de 20 à 3 000 % en poids sec, de préférence à
raison de 20 à 1 000 % en poids sec, et plus
préférentiellement encore à raison de 20 à 500 % en poids
sec, rapporté au poids sec du polymère synthétique
5 présent dans la composition.

15 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé
en ce que le composant amylacé est incorporé dans le
polymère synthétique à raison de 20 à 400 % en poids sec,
10 de préférence à raison de 20 à 200 % en poids sec, et
plus préférentiellement encore à raison de 25 à 150 % en
poids sec, rapporté au poids sec du polymère synthétique
présent dans la composition.

15 16. Procédé selon l'une quelconque des
revendications 1 à 15, caractérisé en ce que l'agent
plastifiant est mis en œuvre à raison de 10 à 150 parts
en poids, de préférence à raison de 25 à 120 parts en
poids et en particulier à raison de 40 à 120 parts en
20 poids, pour 100 parts en poids de composant amylacé.

17. Procédé selon l'une quelconque des
revendications 1 à 16, caractérisé en ce qu'il comprend
en outre une étape d'incorporation d'au moins un agent de
25 liaison (composant 4) choisi parmi les composés porteurs
d'au moins deux fonctions, libres ou masquées, identiques
ou différentes, choisies parmi les fonctions isocyanate,
carbamoylcaprolactame, époxyde, halogéno, acide
protonique, anhydride d'acide, halogénure d'acyle,
30 oxychlorure, trimétaphosphate et alcoxysilane, cette
étape d'incorporation d'un agent de liaison étant
postérieure à l'incorporation du composant amylacé non
plastifié (composant 2) et de l'agent plastifiant
(composant 3) dans le polymère thermoplastique.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que l'agent de liaison est un diisocyanate, de préférence l'isophorone-diisocyanate (IPDI) ou le dicyclohexylméthane-diisocyanate (H12MDI).

5

19. Procédé selon l'une des revendications 17 ou 18, caractérisé en ce que la quantité d'agent de liaison est comprise entre 0,01 et 15 %, de préférence entre 0,1 et 12 % et plus préférentiellement encore entre 0,1 et 9 %, rapportée au poids total du mélange contenant le polymère synthétique, le composant amylacé et l'agent plastifiant.

20. Composition polymérique, notamment thermoplastique, obtenue selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- de 15 à 85 %, de préférence de 15 à 80 %, en poids d'au moins un composant amylacé (composant 2),
- 20 - de 4 à 35 % en poids d'au moins un plastifiant dudit composant amylacé (composant 3), et
- de 5 à 80 %, de préférence de 15 à 80 %, en poids d'au moins un polymère synthétique (composant 1), notamment thermoplastique,
- 25 ces pourcentages étant exprimés en poids sec et rapportés au poids sec total de ladite composition.

21. Composition selon la revendication 20, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- 30 - de 15 à 70 %, de préférence de 15 à 60 %, en poids d'au moins un composant amylacé,
- de 4 à 25 % en poids d'au moins un plastifiant dudit composant amylacé, et
- de 15 à 80 %, de préférence de 35 à 80 %, en
- 35 poids d'au moins un polymère synthétique.

22. Composition selon l'une des revendications 20 ou 21, caractérisée en ce qu'elle présente une coloration (méthode CIELab) telle que :

- 5 - son indice de clarté L^* est supérieur à 60, en particulier supérieur à 65, et
 - sa composante b^* est comprise entre 0 et +15, en particulier entre 0 et + 10.

10 23. Composition selon la revendication 22, caractérisée en ce que :

- son indice de clarté L^* est au moins égal à 70, et
 - sa composante b^* comprise entre 0 et + 6.

15

24. Composition selon l'une des revendications 22 ou 23, caractérisée en ce que sa composante a^* est comprise entre -1 et + 3,5, en particulier entre - 0,5 et + 1,5 et notamment entre - 0,5 et + 0,5.

20

25. Composition selon l'une des revendications 20 à 24, caractérisée en ce que le polymère synthétique est choisi dans le groupe comprenant les polyéthylènes (PE) et polypropylènes (PP), fonctionnalisés et non fonctionnalisés, les polyamides (PA), les polyuréthanes thermoplastiques (TPU), les copolymères styrène-éthylène-butylène-styrène (SEBS), de préférence fonctionnalisés, les poly(téréphtalate d'éthylène) amorphes (PETG) et les mélanges de ceux-ci.

30

26. Composition selon l'une des revendications 20 à 25, caractérisée en ce qu'elle présente :

- un allongement à la rupture supérieur à 100 %, et

- une contrainte maximale à la rupture supérieure à 15 MPa.

27. Composition polymérique, notamment
5 thermoplastique, caractérisée en ce que :

a) elle comprend :

- de 15 à 85 %, de préférence de 15 à 80 %, en poids d'au moins un composant amylicé,
- de 4 à 35 % en poids d'au moins un plastifiant
10 dudit composant amylicé, et

- de 5 à 80 %, de préférence de 15 à 80 %, en poids d'au moins un polymère synthétique choisi dans le groupe comprenant les polyéthylènes (PE) et polypropylènes (PP), fonctionnalisés et non fonctionnalisés, les
15 polyamides (PA), les polyuréthanes thermoplastiques (TPU), les copolymères styrène-éthylène-butylène-styrène (SEBS), de préférence fonctionnalisés, les poly(téréphtalate d'éthylène) amorphes (PETG) et les mélanges de ceux-ci, et

20 b) elle présente une coloration (méthode CIELab) telle que :

- son indice de clarté L^* est supérieur à 65,
- sa composante b^* est comprise entre 0 et + 10, et
- sa composante a^* est comprise entre -1 et + 3,5,
25 en particulier entre - 0,5 et + 1,5 et notamment entre - 0,5 et + 0,5.

28. Composition selon la revendication 27, caractérisée en ce que :

30 a) elle comprend :

- de 15 à 70 %, de préférence de 15 à 60 %, en poids d'au moins un composant amylicé,
- de 4 à 25 % en poids d'au moins un plastifiant dudit composant amylicé, et

- de 15 à 80 %, de préférence de 35 à 80 %, en poids d'au moins un polymère synthétique choisi dans le groupe comprenant les polyéthylènes (PE) et polypropylènes (PP), fonctionnalisés et non fonctionnalisés, les polyamides (PA), les polyuréthanes thermoplastiques (TPU), les copolymères styrène-éthylène-butylène-styrène (SEBS), de préférence fonctionnalisés, les poly(téréphtalate d'éthylène) amorphes (PETG) et les mélanges de ceux-ci, et
- 10 b) elle présente une coloration (méthode CIELab) telle que :
- son indice de clarté L^* est au moins égal à 70,
 - sa composante b^* est comprise entre 0 et + 6, et
 - sa composante a^* est comprise entre -1 et + 3,5,
- 15 en particulier entre - 0,5 et + 1,5 et notamment entre - 0,5 et + 0,5, et
- c) qu'elle présente :
- un allongement à la rupture supérieur à 100 %, et
- 20 - une contrainte maximale à la rupture supérieure à 15 MPa.

29. Composition selon la revendication 28, caractérisée en ce qu'elle présente :
- 25 - une composante a^* comprise entre - 0,5 et + 1,5 et notamment entre - 0,5 et + 0,5, et
- un allongement à la rupture au moins égal à 350 %.

- 30 30. Composition selon l'une des revendications 27 à 29, caractérisée en ce qu'elle présente un taux d'insolubles dans l'eau, à 20°C, supérieur à 90 %, de préférence supérieur à 95 % et notamment supérieur à 97 %.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2009/051435

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV: C08L3/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 462 981 A (BASTIOLI CATIA [IT] ET AL) 31 October 1995 (1995-10-31) column 3, lines 42-53 column 4, lines 6-28 column 4, lines 29-38 column 5, lines 2-8 column 5, lines 15-37	1-30
X	DE 195 33 800 A1 (BERGER WERNER PROF DR RER NAT [DE]; JEROMIN LUTZ DR [DE]) 10 April 1997 (1997-04-10) page 3, lines 10-50; examples 1-8 page 2, lines 33-37	1-30
X	US 6 365 079 B1 (WINKLER MARIE S [US] ET AL) 2 April 2002 (2002-04-02) claims 1-9; examples 1-3	1-30
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 décembre 2009

Date of mailing of the international search report

29/12/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gerber, Myriam

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2009/051435

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2001/039303 A1 (LOERCKS JURGEN [DE] ET AL) 8 November 2001 (2001-11-08) paragraph [0021]; claim 20; tables 1-4 -----	1-30
X	EP 1 229 075 A (BIOP BIOPOLYMER GMBH [DE]; TNO INST OF IND TECHNOLOGY [NL] BIOP BIOPOL) 7 August 2002 (2002-08-07) *"Exemple de mise en oeuvre 4 et Tableau 5" claims 1-12 -----	1-30
X	WANG H ET AL: "Effects of Starch Moisture on Properties of Wheat Starch/Poly(Lactic acid) Blend Containing Methylenediphenyl Diisocyanate" JOURNAL OF POLYMERS AND THE ENVIRONMENT, KLUWER ACADEMIC/PLENUM PRESS, NEW YORK, NY, US, vol. 10, no. 4, 1 January 2002 (2002-01-01), pages 133-138, XP002491347 ISSN: 1566-2543 *"Sample preparation" on page 134* -----	1-30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2009/051435

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5462981	A	31-10-1995	NONE	
DE 19533800	A1	10-04-1997	NONE	
US 6365079	B1	02-04-2002	NONE	
US 2001039303	A1	08-11-2001	NONE	
EP 1229075	A	07-08-2002	HK 1050375 A1	21-07-2006

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2009/051435

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C08L3/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

C08L C08J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 462 981 A (BASTIOLI CATIA [IT] ET AL) 31 octobre 1995 (1995-10-31) colonne 3, ligne 42-53 colonne 4, ligne 6-28 colonne 4, ligne 29-38 colonne 5, ligne 2-8 colonne 5, ligne 15-37	1-30
X	DE 195 33 800 A1 (BERGER WERNER PROF DR RER NAT [DE]; JEROMIN LUTZ DR [DE]) 10 avril 1997 (1997-04-10) page 3, ligne 10-50; exemples 1-8 page 2, ligne 33-37	1-30
X	US 6 365 079 B1 (WINKLER MARIE S [US] ET AL) 2 avril 2002 (2002-04-02) revendications 1-9; exemples 1-3	1-30
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

18 décembre 2009

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

29/12/2009

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Gerber, Myriam

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2009/051435

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2001/039303 A1 (LOERCKS JURGEN [DE] ET AL) 8 novembre 2001 (2001-11-08) alinéa [0021]; revendication 20; tableaux 1-4	1-30
X	EP 1 229 075 A (BIOP BIOPOLYMER GMBH [DE]; TNO INST OF IND TECHNOLOGY [NL] BIOP BIOPOL) 7 août 2002 (2002-08-07) *"Exemple de mise en oeuvre 4 et Tableau 5" revendications 1-12	1-30
X	WANG H ET AL: "Effects of Starch Moisture on Properties of Wheat Starch/Poly(Lactic acid) Blend Containing Methylenediphenyl Diisocyanate" JOURNAL OF POLYMERS AND THE ENVIRONMENT, KLUWER ACADEMIC/PLENUM PRESS, NEW YORK, NY, US, vol. 10, no. 4, 1 janvier 2002 (2002-01-01), pages 133-138, XP002491347 ISSN: 1566-2543 *"Sample preparation" on page 134*	1-30

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2009/051435

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5462981	A	31-10-1995	AUCUN	
DE 19533800	A1	10-04-1997	AUCUN	
US 6365079	B1	02-04-2002	AUCUN	
US 2001039303	A1	08-11-2001	AUCUN	
EP 1229075	A	07-08-2002	HK 1050375 A1	21-07-2006