



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2009/01/29
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2009/08/06
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2010/07/21
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2009/050135
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2009/095622
(30) Priorité/Priority: 2008/02/01 (FR0850659)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C08L 3/02* (2006.01),
C08G 18/32 (2006.01), *C08G 18/64* (2006.01),
C08J 3/20 (2006.01), *C08K 5/053* (2006.01),
C08K 5/29 (2006.01), *C08L 3/04* (2006.01),
C08L 51/06 (2006.01)

(71) Demandeur/Applicant:
ROQUETTE FRERES, FR

(72) Inventeurs/Inventors:
MENTINK, LEON, FR;
LAGNEAUX, DIDIER, FR;
GIMENEZ, JEROME, FR

(74) Agent: OGILVY RENAULT LLP/S.E.N.C.R.L.,S.R.L.

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION DE COMPOSITIONS THERMOPLASTIQUES A BASE D'AMIDON PLASTIFIE
ET COMPOSITIONS AINSI OBTENUES
(54) Title: METHOD FOR PREPARING THERMOPLASTIC COMPOSITIONS BASED ON PLASTICIZED STARCH AND
RESULTING COMPOSITIONS

(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention a pour objet une composition à base d'amidon comprenant: (a) au moins 51% en poids d'une composition amyliée plastifiée constituée d'amidon et d'un plastifiant de celui-ci, obtenue par mélange thermomécanique d'amidon granulaire et d'un agent plastifiant de celui-ci, (b) au plus 49% en poids d'au moins un polymère non amylié, et (c) un agent de liaison ayant une masse moléculaire inférieure à 5000 comportant au moins deux fonctions dont au moins une est capable de réagir avec le plastifiant et au moins une autre est capable de réagir avec l'amidon et/ou le polymère non amylié, ces quantités étant exprimées en matières sèches et rapportées à la somme de (a) et (b), un procédé de préparation d'une telle composition ainsi qu'une composition thermoplastique obtenue par chauffage d'une telle composition.

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/095622 A3(43) Date de la publication internationale
6 août 2009 (06.08.2009)(51) Classification internationale des brevets :
C08L 3/02 (2006.01) C08G 18/64 (2006.01)
C08L 51/06 (2006.01) C08G 18/32 (2006.01)(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2009/050135(22) Date de dépôt international :
29 janvier 2009 (29.01.2009)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0850659 1 février 2008 (01.02.2008) 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) :
MENTINK, Léon [FR/FR]; 30, façade de l'Esplanade,
F-59800 Lille (FR). LAGNEAUX, Didier [FR/FR]; Le
Bossou, F-74290 Bluffy (FR). GIMENEZ, Jérôme [FR/
FR]; 1, rue Marteret, F-69009 Villeurbanne (FR).(74) Mandataires : CABINET PLASSERAUD et al.; 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, 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, 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, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

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))(88) Date de publication du rapport de recherche
internationale :

24 septembre 2009

(54) Title : METHOD FOR PREPARING THERMOPLASTIC COMPOSITIONS BASED ON PLASTICIZED STARCH AND
RESULTING COMPOSITIONS(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION DE COMPOSITIONS THERMOPLASTIQUES A BASE D'AMIDON PLASTIFIE
ET COMPOSITIONS AINSI OBTENUES(57) Abstract : The subject matter of the present invention is a starch-based composition comprising: (a) at least 51% by weight
of a plasticized amylaceous composition comprising starch and a plasticizer for said starch, obtained by thermomechanically
mixing granular starch and a plasticizer for said starch, (b) at most 49% by weight of at least one non-amylaceous polymer, and (c)
a bonding agent having a molecular mass of less than 5000, comprising at least two functions, at least one which is capable of
reacting with the plasticizer and at least another of which is capable of reacting with the starch and/or the non-amylaceous
polymer, these amounts being expressed with respect to solids and relative to the sum of (a) and (b), a method for preparing such a
composition and a thermoplastic composition obtained by heating such a composition.(57) Abrégé : La présente invention a pour objet une composition à base d'amidon comprenant: (a) au moins 51% en poids d'une
composition amylacée plastifiée constituée d'amidon et d'un plastifiant de celui-ci, obtenue par mélange thermomécanique d'amidon
granulaire et d'un agent plastifiant de celui-ci, (b) au plus 49% en poids d'au moins un polymère non amylacé, et (c) un agent de
liaison ayant une masse moléculaire inférieure à 5000 comportant au moins deux fonctions dont au moins une est capable de
réagir avec le plastifiant et au moins une autre est capable de réagir avec l'amidon et/ou le polymère non amylacé, ces quantités
étant exprimées en matières sèches et rapportées à la somme de (a) et (b), un procédé de préparation d'une telle composition ainsi
qu'une composition thermoplastique obtenue par chauffage d'une telle composition.

WO 2009/095622 A3

**PROCEDE DE PREPARATION DE COMPOSITIONS THERMOPLASTIQUES A
BASE D'AMIDON PLASTIFIE ET COMPOSITIONS AINSI OBTENUES**

La présente invention concerne de nouvelles
5 compositions à base d'amidon et des compositions
amylacées thermoplastiques obtenues à partir de celles-
ci, ainsi que les procédés de préparation de ces
compositions.

On entend par « composition thermoplastique » dans
10 la présente invention une composition qui, de manière
réversible, se ramollit sous l'action de la chaleur et se
durcit en se refroidissant. Elle présente au moins une
température dite de transition vitreuse (T_g) en dessous
15 de laquelle la fraction amorphe de la composition est à
l'état vitreux cassant, et au-dessus de laquelle la
composition peut subir des déformations plastiques
réversibles. La température de transition vitreuse ou
l'une, au moins, des températures de transition vitreuse
20 de la composition thermoplastique à base d'amidon de la
présente invention est de préférence comprise entre -
50 °C et 150°C. Cette composition à base d'amidon peut,
bien entendu, être mise en forme par les procédés
utilisés traditionnellement en plasturgie, tels que
25 l'extrusion, l'injection, le moulage, le soufflage et le
calandrage. Sa viscosité, mesurée à une température de
100 °C à 200°C, est généralement comprise entre 10 et 10⁶
Pa.s.

De préférence, ladite composition est «thermo-
fusible», c'est-à-dire qu'elle peut être mise en forme
30 sans application de forces de cisaillement importantes,
c'est-à-dire par simple écoulement ou par simple pressage
de la matière fondue. Sa viscosité, mesurée à une
température de 100 °C à 200°C, est généralement comprise
entre 10 et 10³ Pa.s.

Dans le contexte actuel de perturbations climatiques dues à l'effet de serre et au réchauffement planétaire, de l'évolution à la hausse des coûts des matières premières fossiles, en particulier du pétrole dont sont issues les matières plastiques, de l'état de l'opinion publique en quête d'un développement durable, de produits plus naturels, plus propres, plus sains et moins dispendieux en énergie, et de l'évolution des réglementations et des fiscalités, il est nécessaire de disposer de nouvelles compositions issues de ressources renouvelables, qui conviennent en particulier au domaine des matériaux plastiques, et qui soient à la fois compétitives, conçues dès l'origine pour n'avoir que peu ou pas d'impacts négatifs sur l'environnement, et techniquement aussi performantes que les polymères préparés à partir de matières premières d'origine fossiles.

L'amidon constitue une matière première présentant les avantages d'être renouvelable, biodégradable et disponible en grandes quantités à un prix économiquement intéressant par rapport au pétrole et au gaz, utilisés comme matières premières pour les plastiques actuels.

Le caractère biodégradable de l'amidon a déjà été exploité dans la fabrication de matières plastiques, et cela selon deux solutions techniques principales.

Les premières compositions à base d'amidon ont été développées il y a une trentaine d'années environ. Les amidons ont été alors employés sous forme de mélanges avec des polymères synthétiques tels que le polyéthylène, en tant que charge, à l'état natif granulaire. Avant dispersion dans le polymère synthétique constituant la matrice, ou phase continue, l'amidon natif est de préférence séché jusqu'à un taux d'humidité inférieur à 1% en poids, pour réduire son caractère hydrophile. Dans

ce même but, il peut également être enrobé par des corps gras (acides gras, silicones, siliconates) ou encore être modifié à la surface des grains par des siloxanes ou des isocyanates.

5 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 obtenus devenaient trop imparfaites et abaissées par rapport à
10 celles des polymères synthétiques formant la matrice. De plus, il est apparu que de telles compositions à base de polyéthylène étaient seulement bio-fragmentables et non biodégradables comme escompté, de sorte que l'essor attendu de ces compositions n'a pas eu lieu. Pour pallier
15 au défaut de biodégradabilité, des développements ont été menés par la suite sur le même principe en remplaçant le polyéthylène classique par des polyéthylènes dégradables par oxydation ou par des polyesters biodégradables tels que le polyhydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate (PHBV) ou
20 le poly(acide lactique) (PLA). Là encore, les propriétés mécaniques de tels composites, obtenus par mélange avec de l'amidon granulaire, se sont avérées être insuffisantes. On pourra se référer au besoin à l'excellent livre « La Chimie Verte », Paul Colonna,
25 Edition TEC & DOC, Janvier 2006, chapitre 6 intitulé « Matériaux à base d'amidons et de leurs dérivés » de Denis Lourdin et Paul Colonna, pages 161 à 166.

Par la suite, l'amidon a été utilisé dans un état essentiellement amorphe et thermoplastique. Cet état est
30 obtenu par plastification de l'amidon par incorporation d'un plastifiant approprié à un taux compris généralement entre 15 et 25 % par rapport à l'amidon granulaire, par apport d'énergie mécanique et thermique. Les brevets US 5 095 054 de la société Warner Lambert et EP 0 497 706 B1

de la Demanderesse décrivent en particulier cet état déstructuré, à cristallinité réduite ou absente, et des moyens pour obtenir de tels amidons thermoplastiques.

5 Toutefois, les propriétés mécaniques des amidons thermoplastiques, bien qu'elles puissent être dans une certaine mesure modulées par le choix de l'amidon, du plastifiant et du taux d'emploi de ce dernier, sont globalement assez médiocres car les matières ainsi obtenues sont toujours très hautement visqueuses, même à
10 haute température (120°C à 170°C) et très fragiles, trop cassantes et très dures à basse température, c'est-à-dire en dessous de la température de transition vitreuse ou en dessous de la température de transition vitreuse la plus élevée.

15 Ainsi, l'allongement à la rupture de tels amidons thermoplastiques est très faible, toujours inférieur à environ 10%, et cela même avec une teneur en plastifiant très élevée de l'ordre de 30%. A titre de comparaison, l'allongement à la rupture de polyéthylènes basse densité
20 est généralement compris entre 100 et 1000 %.

 De plus, la contrainte maximale à la rupture des amidons thermoplastiques diminue très fortement lorsque le taux de plastifiant augmente. Elle a une valeur acceptable, de l'ordre de 15 à 60 MPa, pour une teneur en
25 plastifiant de 10 à 25 %, mais diminue de manière inacceptable au-delà de 30 %.

 De ce fait, ces amidons thermoplastiques ont fait l'objet de nombreuses recherches visant à mettre au point des formulations biodégradables et/ou hydrosolubles
30 présentant de meilleures propriétés mécaniques par mélange physique de ces amidons thermoplastiques, soit avec des polymères d'origine pétrolière comme le poly(acétate de vinyle) (PVA), les poly(alcool vinylique) (PVOH), les copolymères éthylène/alcool vinylique (EVOH),

des polyesters biodégradables tels que les polycaprolactones (PCL), les poly(butylène adipate téréphtalate) (PBAT) et les poly(butylène succinate) (PBS), soit avec des polyesters d'origine
5 renouvelable comme les poly(acide lactique) (PLA) ou des polyhydroxyalkanoates microbiens (PHA, PHB et PHBV), soit encore avec des polymères naturels extraits de plantes ou de tissus d'animaux. On pourra se référer à nouveau au livre « La Chimie Verte », Paul Colonna, Edition TEC &
10 DOC, pages 161 à 166, mais aussi par exemple aux brevets EP 0 579 546 B1, EP 0 735 104 B1 et FR 2 697 259 de la Demanderesse qui décrivent des compositions contenant des amidons thermoplastiques.

Au microscope, ces résines apparaissent comme très
15 hétérogènes et présentent des îlots d'amidon plastifié dans une phase continue de polymères synthétiques. Ceci est dû au fait que les amidons thermoplastiques sont très hydrophiles et sont en conséquence très peu compatibles avec les polymères synthétiques. Il en découle que les
20 propriétés mécaniques de tels mélanges, même avec ajout d'agents de compatibilisation tels que par exemple des copolymères comportant des motifs hydrophobes et des motifs hydrophiles en alternance comme des copolymères éthylène/acide acrylique (EAA), ou encore des
25 cyclodextrines ou des organosilanes, restent assez limitées .

A titre d'exemple, le produit commercial MATER-BI de grade Y présente, selon les renseignements donnés par son fabricant, un allongement à la rupture de 27% et une
30 contrainte maximale à la rupture de 26 MPa. En conséquence, ces matières composites trouvent aujourd'hui des usages restreints, c'est-à-dire limités essentiellement aux seuls secteurs du suremballage, des

sacs poubelle, des sacs de caisses et de certains objets massiques rigides, biodégradables.

La déstructuration de l'état granulaire natif semi-cristallin de l'amidon pour obtenir des amidons amorphes thermoplastiques peut être réalisée en milieu peu hydraté par des procédés d'extrusion. L'obtention d'une phase fondue à partir des granules d'amidon nécessite non seulement un apport important d'énergie mécanique et d'énergie thermique mais également la présence d'un plastifiant au risque, sinon, de carboniser l'amidon.

De tels agents plastifiants peuvent être des sucres, polyols ou autres molécules organiques de faible masse moléculaire.

La quantité d'énergie à appliquer pour plastifier l'amidon peut être avantageusement réduite en augmentant la quantité de plastifiant. En pratique, l'usage d'un plastifiant à un taux important par rapport à l'amidon induit toutefois différents problèmes techniques parmi lesquels on peut citer les suivants :

- o un relargage du plastifiant de la matrice plastifiée dès la fin de la fabrication ou au cours du temps lors du stockage, de sorte qu'il est impossible de retenir une quantité de plastifiant aussi élevée que souhaité et par conséquent d'obtenir une matière suffisamment souple et filmogène,

- o une forte instabilité des propriétés mécaniques de l'amidon plastifié qui se durcit ou se ramollit en fonction de l'humidité de l'air, respectivement lorsque sa teneur en eau diminue ou augmente,

- o le blanchissement ou l'opacification de la surface de la composition par cristallisation du plastifiant utilisé à haute dose, comme par exemple dans le cas du xylitol,

o un caractère collant ou huileux de la surface, comme dans le cas du glycérol par exemple,

o une très mauvaise tenue à l'eau, d'autant plus problématique que la teneur en plastifiant est élevée.

5 Une perte d'intégrité physique est constatée dans l'eau, de sorte que l'amidon plastifié ne peut pas, en fin de fabrication, être refroidi par immersion dans un bain d'eau comme pour les polymères traditionnels. De ce fait, ses usages sont très limités. Pour étendre ses
10 possibilités d'usage, il est nécessaire de le mélanger avec des quantités importantes, généralement supérieures ou égales à 60 %, de polyesters ou d'autres polymères couteux.

o une hydrolyse prématurée possible des
15 polyesters (PLA, PBAT, PCL, PET) éventuellement associés à l'amidon thermoplastique.

La présente invention apporte une solution efficace aux problèmes énoncés ci-dessus en proposant de nouvelles compositions thermoplastiques à base d'amidon et de
20 polymères non amylacés, dans lesquelles l'agent plastifiant est lié de manière covalente à l'amidon et/ou au polymère par l'intermédiaire d'un agent de liaison.

La Demanderesse a en effet constaté après de nombreux travaux que, de façon surprenante et inattendue,
25 l'utilisation d'un tel agent de liaison permettait d'introduire dans les compositions de la présente invention de façon stable une quantité de plastifiant considérablement plus élevée que celles décrites dans l'art antérieur, améliorant ainsi avantageusement les
30 propriétés des compositions finales.

La présente invention a par conséquent pour objet une composition à base d'amidon comprenant:

(a) au moins 51 % en poids d'une composition amylacée plastifiée constituée d'amidon et d'un

plastifiant organique de celui-ci, obtenue par mélange thermomécanique d'amidon granulaire et d'un agent plastifiant de celui-ci,

5 (b) au plus 49 % en poids d'au moins un polymère non amylicé, et

(c) un agent de liaison ayant une masse molaire inférieure à 5000, de préférence inférieure à 1000, comportant au moins deux fonctions dont au moins une est capable de réagir avec le plastifiant et au moins une
10 autre est capable de réagir avec l'amidon et/ou le polymère non amylicé,

ces quantités étant exprimées en matières sèches et rapportées à la somme de (a) et (b).

Elle a également pour objet un procédé de
15 préparation d'une telle composition à base d'amidon comprenant les étapes suivantes :

(i) sélection d'au moins un amidon granulaire et d'au moins un plastifiant organique de cet amidon,

(ii) préparation d'une composition amylicée plastifiée
20 (a) par mélange thermomécanique de cet amidon granulaire et de ce plastifiant,

(iii) incorporation, dans cette composition amylicée plastifiée (a) obtenue à l'étape (ii), d'un polymère non amylicé (b) en une quantité telle que la composition amylicée plastifiée (a) représente au moins 51 % en poids et le polymère non amylicé (b) représente au plus 49 % en poids, ces quantités étant exprimées en matières sèches et rapportées à la somme de (a) et (b), et

(iv) incorporation, dans la composition ainsi obtenue,
30 d'au moins un agent de liaison ayant une masse molaire inférieure à 5000, de préférence inférieure à 1000, comportant au moins deux fonctions dont au moins une est capable de réagir avec le plastifiant et au moins une

autre est capable de réagir avec l'amidon et/ou le polymère non amylicé, l'étape (iii) pouvant être mise en œuvre avant, pendant ou après l'étape (iv).

5 Les compositions à base d'amidon obtenues par ce procédé contiennent les différents ingrédients, à savoir l'amidon, le plastifiant, le polymère non amylicé et l'agent de liaison, mélangés intimement les uns aux autres. Dans ces compositions, l'agent de liaison n'a en
10 principe pas encore réagi avec le plastifiant le fixant ainsi de manière covalente sur l'amidon et/ou le polymère non amylicé. Ces compositions servent ensuite à préparer des compositions, appelées ci-après « compositions amylicées thermoplastiques ». Dans ces compositions
15 amylicées thermoplastiques, au moins une partie de l'agent de liaison a réagi avec l'agent plastifiant et avec l'amidon et/ou le polymère non amylicé. C'est cette fixation du plastifiant sur l'un ou l'autre ou les deux composants qui confère aux compositions amylicée
20 thermoplastique de la présente invention les propriétés intéressantes précisées par la suite.

La Demanderesse souhaite simplement souligner que, bien que les deux types de compositions de la présente invention (avant et après réaction de l'agent de liaison)
25 contiennent de l'amidon et présentent un caractère thermoplastique, les compositions avant réaction de l'agent de liaison seront appelées ci-après systématiquement « compositions à base d'amidon » alors que les compositions obtenues par chauffage de celles-ci
30 et contenant le produit réactionnel du plastifiant, de l'agent de liaison et de l'amidon et/ou du polymère non amylicé, seront appelées « compositions thermoplastiques » ou « compositions amylicées thermoplastiques ».

La présente invention a donc également pour objet un procédé de préparation d'une telle « composition amylacée thermoplastique » comprenant le chauffage d'une composition à base d'amidon, telle que définie ci-dessus, jusqu'à une température suffisante et pendant une durée suffisante pour faire réagir l'agent de liaison, d'une part, avec le plastifiant et, d'autre part, avec l'amidon de la composition amylacée plastifiée (a) et/ou le polymère non amylacé (b), ainsi qu'une composition amylacée thermoplastique susceptible d'être obtenue par un tel procédé.

On entend au sens de l'invention 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 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 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. L'amidon granulaire, placé sous lumière polarisée, présente en microscopie une croix noire caractéristique, dite « Croix de Malte », typique de l'état granulaire cristallin. 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 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.

5 L'amidon granulaire employé pour la préparation de la composition amylacée plastifiée (a) peut provenir de toutes origines botaniques. Il peut s'agir d'amidon natif de céréales telles que le blé, le maïs, l'orge, le triticales, le sorgo ou le riz, de tubercules tels que la pomme de terre ou le manioc, ou de légumineuses telles
10 que le pois et le soja, et de mélanges de tels amidons. Selon une variante préférée, l'amidon granulaire, d'origine botanique quelconque, est un amidon modifié par hydrolyse acide, oxydante ou enzymatique, ou par oxydation. Il peut s'agir en particulier d'un amidon
15 communément appelé amidon fluidifié, d'un amidon oxydé ou d'une dextrine blanche. Il peut s'agir également d'un amidon modifié par voie physico-chimique mais ayant essentiellement conservé la structure de l'amidon natif de départ, comme notamment les amidons estérifiés et/ou
20 éthérifiés, en particulier modifiés par acétylation, hydroxypropylation, cationisation, réticulation, phosphatation ou succinylation, ou les amidons traités en milieu aqueux à basse température (« annealing »), traitement dont on sait qu'il augmente la cristallinité
25 de l'amidon. Il peut s'agir enfin d'un amidon modifié par une combinaison des traitements énoncés ci-dessus ou d'un mélange quelconque de ces amidons natifs, amidons modifiés par hydrolyse, amidons modifiés par oxydation et amidons modifiés par voie physico-chimique.

30 L'amidon granulaire utilisé dans la présente invention présente, avant plastification par le plastifiant, un taux de solubles à 20°C dans l'eau déminéralisée, inférieur à 5 % en masse. Il peut être quasiment insoluble dans l'eau froide.

Dans un mode de réalisation préféré, l'amidon granulaire est choisi parmi les amidons fluidifiés, les amidons oxydés, les amidons ayant subi une modification chimique, les dextrines blanches ou un mélange de ces produits.

On entend par « plastifiant de l'amidon », toute molécule organique de faible masse moléculaire, c'est-à-dire ayant une masse moléculaire inférieure à 5000, en particulier inférieure à 1000, qui, lorsqu'elle est incorporée à l'amidon par un traitement thermomécanique à une température comprise entre 20 et 200°C aboutit à une diminution de la température de transition vitreuse et/ou à une réduction de la cristallinité d'un amidon granulaire jusqu'à une valeur inférieure à 15 %, voire à un état essentiellement amorphe. Cette définition de l'agent plastifiant n'englobe pas l'eau. La Demanderesse a constaté que l'eau, bien qu'elle ait un effet de plastification de l'amidon, présente l'inconvénient majeur d'inactiver la plupart des fonctions susceptibles d'être présentes sur l'agent de réticulation, telles que les fonctions isocyanate.

On peut citer à titre d'exemples d'agents plastifiants les sucres tels que le glucose, le maltose, le fructose ou le saccharose ; les polyols tels que l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, les polyéthylèneglycols (PEG), le glycérol, le sorbitol, le xylitol, le maltitol ou les sirops de glucose hydrogénés ; l'urée, les sels d'acides organiques tels que le lactate de sodium ainsi que les mélanges de ces produits.

Le plastifiant de l'amidon est de préférence choisi parmi les diols, les triols et les polyols tels que le glycérol, le polyglycérol, l'isosorbide, les sorbitans, le sorbitol, le mannitol, et les sirops de glucose

hydrogénés, les sels d'acides organiques comme le lactate de sodium, l'urée et les mélanges de ces produits. Le plastifiant présente de façon avantageuse une masse molaire inférieure à 5000, de préférence inférieure à 1000, et en particulier inférieur à 400. L'agent plastifiant a une masse molaire supérieure à celle de l'eau, à savoir supérieure à 18.

Le plastifiant est incorporé dans l'amidon granulaire de préférence à raison de 10 à 150 parts en poids sec, de préférence à raison de 25 à 120 parts en poids sec et en particulier à raison de 40 à 120 parts en poids sec pour 100 parts en poids sec d'amidon granulaire.

La composition amylacée plastifiée (a) constituée d'amidon et de plastifiant, exprimée en poids sec, représente de préférence plus de 51%, plus préférentiellement plus de 55 % et mieux encore plus de 60 % en poids de matière sèche de la somme de (a) et de (b), cette quantité étant idéalement supérieure à 70% et peut même atteindre 99,8 %.

Plus particulièrement, la quantité de la composition amylacée plastifiée (a), exprimée en matières sèches et rapportée à la somme de (a) et (b), est comprise de préférence entre 51 % et 99,8 % en poids, mieux encore entre 55 % et 99,5 % en poids, et en particulier entre à 60 % et 99 % en poids, la composante (b), c'est-à-dire le polymère non amylacé représentant la partie complémentaire jusqu'à 100 % en poids.

Cette quantité de composition amylacée plastifiée est de préférence comprise entre 65 % et 85 % en poids.

Des charges et autres additifs, détaillés ci-après, peuvent être incorporés dans les compositions à base d'amidon de la présente invention. Bien que la proportion de ces ingrédients supplémentaires puisse être assez

importante, la composition amylacée plastifiée (a) et le polymère non amylacé (b) représentent, ensemble, de préférence au moins 20 % poids, en particulier au moins 30 % en poids et idéalement au moins 50 % en poids des compositions à base d'amidon de la présente invention.

On entend par « agent de liaison » dans la présente invention, toute molécule organique porteuse d'au moins deux groupements fonctionnels, libres ou masquées, aptes à réagir avec des molécules porteuses de fonctions à hydrogène actif telles que l'amidon ou le plastifiant de l'amidon. Comme expliqué ci-dessus, cet agent de liaison permet la fixation, par liaisons covalentes, d'au moins une partie du plastifiant sur l'amidon et/ou sur le polymère non amylacé. L'agent de liaison se distingue donc des agents d'adhésion, des agents de compatibilisation physique ou des agents de greffage, décrits dans l'état de la technique, par le fait que ces derniers soit créent uniquement des liaisons faibles (non covalentes), soit ne sont porteurs que d'une seule fonction réactive.

Comme indiqué ci-dessus, la masse moléculaire de l'agent de liaison utilisé dans la présente invention est inférieure à 5000 et de préférence inférieure à 1000. En effet, le faible poids moléculaire de l'agent de liaison favorise sa diffusion rapide dans la composition d'amidon plastifié.

De préférence, ledit agent de liaison présente une masse moléculaire comprise entre 50 et 500, en particulier entre 90 et 300.

L'agent de liaison peut être choisi par exemple 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, oxychlorure, trimétaphosphate, alcoxysilane et des combinaisons de celles-ci.

Il peut s'agir avantageusement des composés suivants:

- 5 - les diisocyanates et polyisocyanates, de préférence le 4,4'-dicyclohexylméthane-diisocyanate (H12MDI), le méthylènediphényl-diisocyanate (MDI), le toluène-diisocyanate (TDI), le naphthalène-diisocyanate (NDI), l'hexaméthylène-diisocyanate (HMDI) et la lysine-
10 diisocyanate (LDI),
 - les dicarbamoylcaprolactames, de préférence le 1,1' carbonyl-biscaprolactame,
 - les diépoxydes,
 - les halogénhydrines, c'est-à-dire les composés
15 comportant une fonction époxyde et une fonction halogène, de préférence l'épichlorohydrine,
 - 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
20 anhydrides correspondants,
 - les oxychlorures, de préférence l'oxychlorure de phosphore,
 - les trimétaphosphates, de préférence le trimétaphosphate de sodium,
 - 25 - les alcoxysilanes, de préférence le tétraéthoxysilane,
- et les mélanges quelconques de ces composés.

Dans un mode de réalisation préféré de la présente invention, l'agent de liaison est choisi parmi les
30 diacides organiques et les composés porteurs d'au moins deux fonctions, libres ou masquées, identiques ou différentes, choisies parmi les fonctions isocyanate, carbamoyl-caprolactame, époxyde, halogéno, anhydride

d'acide, halogénure d'acyle, oxychlorure, trimétaphosphate et alcoxysilane.

Dans un mode de réalisation préféré du procédé de l'invention, l'agent de liaison est choisi parmi les diépoxydes, les diisocyanates et les halogénhydrines. On préfère en particulier utiliser un agent de liaison choisi parmi les diisocyanates, le méthylènediphényldiisocyanate (MDI) et le 4,4'-dicyclohexylméthane-diisocyanate (H12MDI) étant particulièrement préféré.

La quantité d'agent de liaison, exprimée en matières sèches et rapportée à la somme de la composition amylacée plastifiée (a) et du polymère non amylacé (b), est avantageusement comprise entre 0,1 et 15 % en poids, de préférence entre 0,1 et 12 % en poids, mieux encore entre 0,2 et 9 % en poids et en particulier entre 0,5 et 5 % en poids.

A titre d'exemple, cette quantité d'agent de liaison peut être comprise entre 0,5 et 3 % en poids.

L'usage de diisocyanates en présence d'amidon a, certes, déjà été décrit mais dans des conditions et dans des buts très différents de ceux de la présente invention.

En effet, il est connu et décrit dans la littérature, de mettre en présence de l'amidon granulaire et des diisocyanates, mais toujours en absence de plastifiant de l'amidon, dans les buts de permettre :

- une fonctionnalisation de l'amidon granulaire par greffage de motifs mono-fonctionnels à base d'isocyanates et par exemple d'un mon-alcool ou d'une mono-amine,
- une compatibilisation d'amidon granulaire séché avec une matrice hydrophobe, comme du PLA, du PBS, de la PCL ou du polyuréthane,
- ou une préparation de mousses de polyuréthane à base d'amidon.

L'article intitulé « *Effect of Compatibilizer Distribution on the Blends of Starch/Biodegradable Polyesters* » de Long Yu et al., *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.103, 812-818 (2007), 2006, Wiley Periodicals Inc, décrit l'effet du méthylènediphenyl-diisocyanate (MDI) comme agent compatibilisant de mélanges d'un amidon gélatinisé par de l'eau (70% amidon, 30% eau) et d'un polyester biodégradable (PCL ou PBSA), lesquels sont connus pour être non miscibles entre eux d'un point de vue thermodynamique. Ce document n'envisage à aucun moment l'utilisation d'un agent plastifiant organique, susceptible de remplacer l'eau qui présente l'inconvénient de désactiver les fonctions isocyanate du MDI utilisé et de ne pas permettre l'obtention d'une composition amylacée thermoplastique de souplesse suffisante, probablement en raison de l'évaporation de l'eau en sortie du dispositif de traitement thermomécanique ou lors du stockage.

L'article intitulé « *Effects of Starch Moisture on Properties on Wheat Starch/Poly(Lactic Acid) Blend Containing Methylenediphenyl Diisocyanate* », de Wang et al., publié dans *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 10, No 4, Octobre 2002, concerne également la compatibilisation d'une phase amidon et d'une phase de poly(acide lactique) (PLA) par l'ajout de méthylène-diphényl-isocyanate (MDI). Comme dans l'article précédent, l'eau est le seul plastifiant envisagé mais présente, comme précédemment signalé, les inconvénients indiqués ci-dessus.

L'article intitulé « *Thermal and Mechanical Properties of Poly(lactic acid)/Starch/Methylenediphenyl Diisocyanate Blending with Triethyl Citrate* » de Ke et al., *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 88, 2947-

2955 (2003), concerne, comme les deux articles ci-dessus, le problème de l'incompatibilité thermodynamique de l'amidon et du PLA. Ce document étudie l'effet de l'utilisation de citrate de triéthyle, en tant qu'agent
5 plastifiant dans les mélanges amidon/PLA/MDI. Il ressort toutefois clairement de ce document (voir page 2952, colonne de gauche, *Morphology*) que le citrate de triéthyle joue le rôle d'agent plastifiant uniquement pour la phase de PLA mais non pas pour la phase amyliacée
10 qui reste sous forme de granules d'amidon dispersés dans une matrice de PLA plastifiée par le citrate de triéthyle. Par ailleurs, la fraction de l'amidon des compositions divulguées dans ce document ne dépasse pas 45% en poids.

15 La demande internationale WO 01/48078 décrit un procédé de préparation de matériaux thermoplastiques par incorporation d'un polymère synthétique à l'état fondu dans des compositions thermoplastiques. Ce document envisage, certes, l'utilisation d'un agent plastifiant de
20 type polyol, mais ne mentionne à aucun moment la possibilité de fixation de l'agent plastifiant sur l'amidon et/ou le polymère synthétique via un agent de liaison de faible poids moléculaire.

L'article intitulé « *The influence of citric acid on the properties of thermoplastic starch/linear low-density polyethylene blends* » de Ning et al., dans *Carbohydrate Polymers*, 67, (2007), 446-453, étudie l'effet de la
25 présence d'acide citrique sur des mélanges amidon thermoplastique/polyéthylène. Ce document n'envisage à aucun moment la fixation de l'agent plastifiant utilisé
30 (glycérol) sur l'amidon ou le polyéthylène via un composé bi- ou polyfonctionnel. Les résultats de spectroscopie présentés dans ce document ne mettent en évidence aucune liaison covalente entre l'acide citrique et l'amidon ou

le glycérol. Il est simplement constaté que les liaisons physiques (liaisons hydrogène) entre l'amidon et le glycérol sont renforcés par la présence d'acide citrique.

En conclusion, aucun des documents ci-dessus ne décrit ni ne suggère une composition thermoplastique
5 similaire à celle de la présente invention comprenant un agent de liaison réactif, au moins bifonctionnel, dans une composition contenant au moins 51 % en poids d'une composition amylacée plastifiée et au plus 49 % en poids
10 d'un polymère non amylacé.

Dans un mode de réalisation de la présente invention, la composition amylacée plastifiée (a) décrite ci-dessus, peut être remplacée partiellement par un amidon soluble dans l'eau ou les solvants organiques.

On entend au sens de l'invention par « amidon soluble », toute matière polysaccharidique dérivée d'amidon, présentant à 20°C, une fraction soluble dans un solvant choisi parmi l'eau déminéralisée, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de butyle, le
15 carbonate de diéthyle, 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
20 esters méthyliques d'huiles 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 soluble peut être totalement soluble dans l'un ou plusieurs des solvants
25 indiqués ci-dessus (fraction soluble = 100 %).
30

Dans le cas du remplacement partiel de la composition amylacée plastifiée (a), l'amidon soluble est utilisé sous forme solide, de préférence essentiellement anhydre, c'est-à-dire non dissoute dans un solvant aqueux

ou organique. Il est donc important de ne pas confondre, tout au long de la description qui suit, le terme « soluble » avec le terme « dissous ».

De tels amidons solubles peuvent être obtenus par
5 pré-gélatinisation sur tambour, atomisation, cuisson hydro-thermique, fonctionnalisation chimique ou autre. Il s'agit en particulier d'un amidon pré-gélatinisé, d'une dextrine hautement transformée (appelée aussi dextrine jaune), d'une maltodextrine, d'un amidon hautement
10 fonctionnalisé ou d'un mélange des ces amidons.

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 tambours, cuisson
15 dans des systèmes de malaxeur/extrudeur puis séchage par exemple en étuve, par air chaud sur lit fluidisé, sur tambours rotatifs, par atomisation, par extrusion ou par lyophilisation. De tels amidons présentent d'ordinaire une solubilité dans l'eau déminéralisée à 20°C supérieure
20 à 5 % et plus généralement comprise entre 10 et 100 %. 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
25 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 des dextrines jaunes. A titre d'exemple, on peut citer les produits STABILYS® A 053 ou TACKIDEX® C072 fabriqués
30 et commercialisés par la Demanderesse. De telles dextrines présentent dans l'eau déminéralisée à 20°C, une solubilité comprise d'ordinaire entre 10 et 95 %.

Les maltodextrines peuvent être obtenues par hydrolyse acide, oxydante ou enzymatique d'amidons en

milieu aqueux. Elles peuvent présenter en particulier un dextrose équivalent 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 dans l'eau déminéralisée à 20°C, une solubilité généralement supérieure à 90%, voire proche de 100%.

Les amidons hautement 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 ou 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 préférence supérieure à 10 %, mieux encore supérieure à 50%.

La haute fonctionnalisation peut s'obtenir en particulier par acétylation en phase solvant d'anhydride acétique et d'acide acétique, greffage par emploi par exemple d'anhydrides d'acides, d'anhydrides mixtes, de chlorures d'acides gras, d'oligomères de caprolactones ou de lactides, 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 peuvent être hydrosolubles et présenter alors un degré de substitution compris entre 0,1 et 3, et mieux encore compris entre 0,25 et 3.

Dans le cas des amidons hautement fonctionnalisés organosolubles, tels que des acétates d'amidon, de dextrine ou de maltodextrine, le degré de substitution est d'ordinaire plus élevé et supérieur à 0,1, mieux compris entre 0,2 et 3, mieux encore compris entre 0,80

et 2,80 et idéalement entre 1,5 et 2,7. De préférence, les réactifs de modification ou de fonctionnalisation de l'amidon, sont d'origine renouvelable.

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

De préférence, l'amidon soluble est un dérivé d'amidons natifs ou modifiés, de blé ou de pois.

De préférence, l'amidon soluble présente une faible teneur en eau, généralement inférieure à 10 %, de préférence inférieure à 5 %, en particulier inférieure à 2 % en poids et idéalement inférieure à 0,5 %, voire inférieure à 0,2 % en poids.

Le polymère non amylicé peut être un polymère d'origine naturelle, ou bien un polymère synthétique obtenu à partir de monomères d'origine fossile et/ou de monomères issus de ressources naturelles renouvelables.

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

Les polymères d'origine naturelle peuvent être obtenus par extraction à partir de plantes ou de tissus animaux. Ils sont de préférence modifiés ou fonctionnalisés, et sont en particulier de type protéique, cellulosique, ligno-cellulosique, chitosane et caoutchoucs naturels. On peut également utiliser des polymères obtenus par extraction à partir de cellules de micro-organismes, comme les polyhydroxyalcanoates (PHA).

Un tel polymère d'origine naturelle peut être choisi parmi les farines, les protéines modifiées ou non modifiées, les celluloses non modifiées ou modifiées par exemple par carboxyméthylation, éthoxylation, hydroxypropylation, cationisation, acétylation,

alkylation, les hémicelluloses, les lignines, les guar
modifiés ou non modifiés, les chitines et chitosans, les
gommes et les résines naturelles telles que les
caoutchoucs naturels, les colophanes, les shellacs et les
5 résines terpéniques, les polysaccharides extraits
d'algues tels que les alginates et les carraghénanes, les
polysaccharides d'origine bactérienne tels que les
xanthanes ou les PHA, les fibres ligno-cellulosiques
telles que les fibres de lin.

10 Le polymère non amylic 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,
15 polyimide, polyuréthane, polyoléfine, polyoléfine
fonctionnalisée, styrénique, styrénique fonctionnalisé,
vinylique, vinylique fonctionnalisé, fluoré
fonctionnalisé, polysulfone fonctionnalisé,
polyphényléther fonctionnalisé, polyphénylsulfure
20 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
25 polyacrylates, le poly(alcool de vinyle), les
poly(acétate de vinyle), les copolymères éthylène-acétate
de vinyle (EVA), les copolymères éthylène-acrylate de
méthyle (EMA), les copolymères éthylène-alcool vinylique
(EVOH), les polyoxyméthylènes (POM), les copolymères
30 acrylonitrile-styrène-acrylates (ASA), les polyuréthanes
thermoplastiques (TPU), les polyéthylènes 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 et les mélanges quelconques de ces polymères.

Le polymère non amylicé peut être en outre un polymère synthétisé à partir de monomères issus de ressources naturelles renouvelables à brève échéance 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 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 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 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-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 non amylicé est choisi parmi les copolymères éthylène-acétate de vinyle (EVA), les polyéthylènes (PE) et polypropylènes (PP) non fonctionnalisés ou fonctionnalisés, notamment par des motifs silane, des motifs acryliques ou des motifs

anhydride maléique, 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, 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, les polymères extraits de plantes, de tissus animaux et de microorganismes, éventuellement fonctionnalisés, et les mélanges de ceux-ci.

On peut citer à titre d'exemples de polymères non amylicés particulièrement préférés les polyéthylènes (PE)
15 et polypropylènes (PP), de préférence fonctionnalisés, les copolymères styrène-éthylène-butylène-styrène (SEBS), de préférence fonctionnalisés, les poly(téréphtalate d'éthylène) amorphes (PETG) et les polyuréthanes thermoplastiques.

20 Avantageusement, le polymère non-amylicé 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.

Par ailleurs, le polymère non amylicé est constitué
25 de préférence de carbone d'origine renouvelable au sens de la norme ASTM D6852 et est avantageusement non biodégradable ou non compostable au sens des normes EN 13432, ASTM D6400 et ASTM 6868.

L'incorporation du plastifiant dans l'amidon
30 granulaire par mélange thermomécanique (étape (ii)) est réalisée par malaxage à chaud à une température de préférence comprise entre 60 et 200 °C, plus préférentiellement entre 100 et 160°C, de façon discontinue, par exemple par pétrissage/malaxage, ou de

façon continue, par exemple par extrusion. La durée de ce mélange peut aller de quelques secondes à quelques heures, selon le mode de mélange retenu.

5 L'incorporation du polymère non amylicé (b) dans la composition amylicée plastifiée (a) (étape (iii)) se fait de préférence par malaxage à chaud à une température comprise entre 60 et 200 °C, et mieux de 100 à 160°C. Cette incorporation peut être réalisée par mélange thermomécanique, de façon discontinue ou de façon
10 continue et en particulier en ligne. Dans ce cas, la durée de mélange peut être courte, de quelques secondes à quelques minutes.

L'incorporation de l'agent de liaison dans le mélange de la composition amylicée plastifiée (a) et du
15 polymère non amylicé (b) se fait de préférence par malaxage à chaud à une température comprise entre 60 et 200 °C, et mieux de 100 à 160°C. Cette incorporation peut être réalisée par mélange thermomécanique, de façon discontinue ou de façon continue et en particulier en
20 ligne. Dans ce cas, la durée de mélange peut être courte, de quelques secondes à quelques minutes.

Dans un mode de réalisation préféré, le procédé de la présente invention comprend en outre le séchage ou la déshydratation de la composition obtenue à l'étape (iii),
25 avant l'incorporation de l'agent de liaison, jusqu'à un taux d'humidité résiduelle inférieur à 5 %, de préférence inférieur à 1 %, et en particulier inférieur à 0,1 %.

En fonction de la quantité d'eau à éliminer, cette étape de séchage peut être conduite par lots (batch) ou
30 en continu au cours du procédé.

Comme expliqué en introduction, la présente invention a également pour objet des compositions amylicées thermoplastiques obtenues par chauffage des compositions à base d'amidon ci-dessus, à une température

suffisante et pendant une durée suffisante pour faire réagir l'agent de liaison avec le plastifiant et avec l'amidon et/ou le polymère non amylacé.

5 Ce chauffage est avantageusement mis en œuvre à une température comprise entre 100 et 200 °C, et mieux entre 130 à 180°C. Ce chauffage peut être réalisé par mélange thermomécanique, de façon discontinue ou de façon continue et en particulier en ligne. Dans ce cas, la durée de mélange peut être courte, de quelques secondes à
10 quelques minutes.

Les deux types de compositions de la présente invention (avant et après réaction de l'agent de liaison) ont de préférence une structure de type « dispersion solide ». Autrement dit les compositions de
15 la présente invention, malgré leur teneur importante en amidon, contiennent cet amidon plastifié sous forme de domaines dispersés dans une matrice polymérique continue. Cette structure de type dispersion doit être distinguée en particulier d'une structure où l'amidon plastifié et
20 le polymère non-amylacé ne constitueraient qu'une seule et même phase, ou encore des compositions contenant deux réseaux co-continus d'amidon plastifié et de polymère non amylacé. Le but de la présente invention n'est en effet pas tant de préparer des matériaux biodégradables que
25 d'obtenir des matières plastiques à forte teneur en amidon ayant d'excellentes propriétés rhéologiques et mécaniques.

Dans le cadre de ses recherches, la Demanderesse a constaté que, contre toute attente, de très faibles
30 quantités d'agent de liaison permettaient de réduire considérablement la sensibilité à l'eau et à la vapeur d'eau de la composition amylacée thermoplastique finale obtenue, et permettaient notamment de refroidir celle-ci rapidement en fin de fabrication par immersion dans

l'eau, ce qui est impossible pour les amidons plastifiés de l'état de la technique, préparés par simple mélange avec l'agent plastifiant, c'est-à-dire sans fixation de l'agent plastifiant à l'amidon et/ou sur le polymère non amylicé. Ces amidons, en raison de leur grande sensibilité à l'eau, doivent être nécessairement refroidis à l'air, ce qui nécessite beaucoup plus de temps qu'un refroidissement à l'eau. Par ailleurs, cette caractéristique de stabilité à l'eau ouvre de nombreux usages potentiels nouveaux à la composition selon l'invention.

La Demanderesse a également constaté que les compositions thermoplastiques à base d'amidon préparées selon l'invention, présentaient une moindre dégradation thermique et une moindre coloration que les amidons plastifiés de l'art antérieur.

La composition amylicée thermoplastique finale présente une viscosité complexe, mesurée sur rhéomètre de type PHYSICA MCR 501 ou équivalent, comprise entre 10 et 106 Pa.s, pour une température comprise entre 100 et 200°C. En vue de sa mise en œuvre par injection par exemple, sa viscosité à ces températures est située de préférence dans la partie inférieure de cette gamme et la composition est alors préférentiellement thermo-fusible au sens précisé plus haut.

Ces compositions thermoplastiques selon l'invention présentent l'avantage d'être peu solubles ou mêmes totalement insolubles dans l'eau, de s'hydrater difficilement et de conserver une bonne intégrité physique après immersion dans l'eau. Leur taux d'insolubles après 24 heures dans l'eau à 20 °C, est de préférence supérieur à 72 %, en particulier supérieur à 80 %, mieux encore supérieur à 90 %. De manière très avantageuse, il peut être supérieur à 92 %, notamment

supérieur à 95 %. Idéalement, ce taux d'insolubles peut être au moins égal à 98 % et notamment être proche de 100%.

5 Par ailleurs, le taux de gonflement des compositions thermoplastiques selon l'invention, après immersion dans l'eau à 20 °C pendant une durée de 24 heures, est de préférence inférieur à 20 %, en particulier inférieur à 12 %, mieux encore inférieur à 6 %. De manière très avantageuse, il peut être inférieur à 5%, notamment
10 inférieur à 3%. Idéalement, ce taux de gonflement est au plus égal à 2 % et peut notamment être proche de 0%.

Contrairement aux compositions à hautes teneurs en amidon thermoplastique de l'art antérieur, la composition selon l'invention présente avantageusement des courbes
15 contrainte/déformation caractéristiques d'un matériau ductile, et non pas d'un matériau de type fragile. L'allongement à la rupture, mesuré pour les compositions de la présente invention, est supérieur à 40 %, de préférence supérieur à 80 %, mieux encore supérieur à
20 90 %. Cet allongement à la rupture peut avantageusement être au moins égal à 95 %, notamment au moins égal à 120 %. Il peut même atteindre ou dépasser 180 %, voire 250 %. Il est en général raisonnablement inférieur à 500 %.

25 La contrainte maximale à la rupture des compositions de la présente invention est généralement supérieure à 4 MPa, de préférence supérieure à 6 MPa, mieux encore supérieure à 8 MPa. Elle peut même atteindre ou dépasser 10 MPa, voire 20 MPa. Elle est en général
30 raisonnablement inférieure à 80 MPa.

La composition selon l'invention peut comprendre en outre différents autres produits additionnels. 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.

Le produit additionnel 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, les argiles, le noir de carbone, le talc, les fibres végétales, les fibres de verre ou le kevlar.

Le produit additionnel 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 piègeurs 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.

5 Le produit additionnel 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).

20 Le produit additionnel 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.

30 Enfin, le produit additionnel 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 composition thermoplastique de la présente invention présente en outre l'avantage d'être constituée de matières premières essentiellement renouvelables et de pouvoir présenter, après ajustement de la formulation, les propriétés suivantes, utiles dans de multiples applications en plasturgie ou dans d'autres domaines :

- thermoplasticité, viscosité à l'état fondu et température de transition vitreuse appropriées, dans les gammes de valeur habituelles connues des polymères courants (Tg de -50° à 150°C), permettant une mise en œuvre grâce aux installations industrielles existantes et utilisées classiquement pour les polymères synthétiques habituels,

- une miscibilité suffisante à une grande variété de polymères d'origine fossile ou d'origine renouvelable du marché ou en développement,

- une stabilité physicochimique satisfaisante aux conditions de mise en œuvre,

- faible sensibilité à l'eau et à la vapeur d'eau,
- performances mécaniques très nettement améliorées par rapport aux compositions thermoplastiques d'amidon de l'art antérieur (souplesse, allongement à la rupture, contrainte maximale à la rupture)

- bon effet de barrière à l'eau, à la vapeur d'eau, à l'oxygène, au gaz carbonique, aux UV, aux corps gras, aux arômes, aux essences, aux carburants,

- opacité, translucidité ou transparence modulables en fonction des usages,

- bonne imprimabilité et aptitude à être mise en peinture, notamment par des encres et peintures en phase aqueuse,

- retrait contrôlable,

- stabilité dans le temps suffisante,
- une bonne recyclabilité.

De manière tout à fait remarquable, la composition amyliacée thermoplastique de la présente invention
5 l'invention peut, en particulier, présenter simultanément :

- un taux d'insolubles au moins égal à 98 %,
- un taux de gonflement inférieur à 5 %,
- un allongement à la rupture au moins égal à 95 %, et
- 10 une contrainte maximale à la rupture supérieure à 8 MPa.

La composition amyliacée thermoplastique selon l'invention peut être utilisée telle quelle ou en mélange avec des polymères synthétiques, artificiels ou d'origine
15 naturelle. Elle peut être biodégradable ou compostable au sens des normes EN 13432, ASTM D6400 et ASTM 6868, et comprendre alors des polymères ou des matières répondant à ces normes, tels que les PLA, PCL, PBSA, PBAT et PHA.

Elle peut en particulier permettre de corriger
20 certains défauts majeurs connus du PLA, à savoir :

- l'effet barrière médiocre au CO₂ et à l'oxygène,
- les effets barrière à l'eau et à la vapeur d'eau insuffisants,
- la tenue à la chaleur insuffisante pour la
25 fabrication de bouteilles et la tenue à la chaleur très insuffisante pour l'usage en tant que fibres textiles, et
- une fragilité et un manque de souplesse à l'état de films.

La composition selon l'invention est toutefois de
30 préférence non biodégradable ou non compostable au sens des normes ci-dessus, et comprendre alors, par exemple, des polymères synthétiques connus ou des amidons ou des polymères d'extraction hautement fonctionnalisés, réticulés ou étherifiés.

Les meilleures performances en termes de propriétés rhéologiques, mécaniques et d'insensibilité à l'eau ont en effet été obtenues avec de telles compositions non biodégradables et non compostables.

5 Il est possible de moduler la durée de vie et la stabilité de la composition conforme à l'invention en ajustant en particulier son affinité pour l'eau, de manière à convenir aux usages attendus en tant que matériau et aux modes de valorisation envisagés en fin de
10 vie.

La composition à base d'amidon et la composition amylacée thermoplastique de la présente invention contient avantageusement au moins 33 %, de préférence au moins 50 %, en particulier au moins 60 %, mieux encore au
15 moins 70 %, voir plus de 80 % de carbone d'origine renouvelable au sens de la norme ASTM D6852. Ce carbone d'origine renouvelable est essentiellement celui constitutif de l'amidon nécessairement présent dans la composition conforme à l'invention mais peut être aussi
20 avantageusement, par un choix judicieux des constituants de la composition, celui présent dans le plastifiant de l'amidon comme dans le cas par exemple du glycérol ou du sorbitol, mais encore de celui présent dans le ou les polymère(s) de la matrice non amylacée ou tout autre
25 constituant de la composition thermoplastique, lorsqu'ils proviennent de ressources naturelles renouvelables comme ceux définis préférentiellement ci-dessus.

Il est en particulier envisageable d'utiliser les compositions thermoplastiques à base d'amidon selon
30 l'invention, en tant que films barrière à l'eau, à la vapeur d'eau, l'oxygène, au gaz carbonique, aux arômes, aux carburants, aux fluides automobiles, aux solvants organiques et/ou aux corps gras, seuls ou dans des structures multi-couches ou multi-plis, obtenues par co-

extrusion, contre-collage ou autres techniques, pour le domaine de l'emballage alimentaire, des supports d'impression, de l'isolation ou du textile notamment.

Les compositions de la présente invention peuvent aussi être utilisées pour augmenter le caractère hydrophile, l'aptitude à la conduction électrique ou aux micro-ondes, l'imprimabilité, l'aptitude à la teinture, à la coloration dans la masse ou à la peinture, l'effet antistatique ou anti-poussière, la résistance à la rayure, la résistance au feu, le pouvoir adhésif, la thermosoudabilité, les propriétés sensorielles, en particulier le toucher et les propriétés acoustiques, la perméabilité à l'eau et/ou à la vapeur d'eau, ou la résistance aux solvants organiques et/ou carburants, de polymères synthétiques dans le cadre par exemple de la fabrication de membranes, de films d'étiquettes électroniques imprimables, de fibres textiles, de contenants ou réservoirs, de films thermofusibles synthétiques, de pièces obtenues par injection ou extrusion telles que des pièces pour automobiles.

Il convient de noter que le caractère relativement hydrophile de la composition thermoplastique selon l'invention réduit considérablement les risques de bio-accumulation dans les tissus adipeux des organismes vivants et donc également dans la chaîne alimentaire.

La composition selon l'invention peut se présenter sous forme pulvérulente, granulée ou en billes et constituer la matrice d'un mélange maître diluable dans une matrice bio-sourcée ou non.

L'invention concerne aussi une matière plastique ou élastomérique comprenant la composition thermoplastique de la présente invention ou un produit fini ou semi-fini obtenu à partir de celle-ci.

Exemple

Composition selon l'art antérieur et compositions selon l'invention obtenue avec amidon de blé, un plastifiant d'amidon, un PE greffé silane et un agent de liaison.

Préparation des compositions:

On retient pour cet exemple :

- en tant qu'amidon granulaire, 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 de l'amidon granulaire, une composition aqueuse concentrée de polyols à base de glycérol et de sorbitol, commercialisée par la Demanderesse sous l'appellation POLYSORB G84/41/00 ayant une teneur en eau de 16% environ,
- en tant que polymère non amylicé, un polyéthylène greffé avec 2 % de vinyltriméthoxysilane (PEgSi). Ce PEgSi utilisé a été obtenu au préalable par greffage du vinyltriméthoxysilane sur un PE basse densité par extrusion. On peut citer comme exemple d'un tel PEgSi disponible sur le marché le produit BorPEX ME 2510 ou BorPEX HE2515 tous deux commercialisés par la société Boréal, et
- en tant qu'agent de liaison, du méthylène-diphényl-diisocyanate (MDI) commercialisé sous la dénomination Suprasec 1400 par la société Hunstman.

On prépare d'abord, à des fins de comparaison, une composition thermoplastique selon l'art antérieur. Pour cela on alimente avec l'amidon et le plastifiant une extrudeuse à double vis de marque TSA de diamètre (D) 26 mm et de longueur 56D de manière à obtenir un débit matière total de 15 kg/h, avec un rapport de mélange de

67 parts de plastifiant POLYSORB® pour 100 parts d'amidon de blé.

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 d'usage courant pour les polymères synthétiques habituels. On constate également que la composition est trop sensible à l'eau pour être refroidie dans un bac d'eau froide comme réalisé pour les polymères synthétiques d'origine fossile. Pour ces raisons, les joncs d'amidon plastifié sont refroidis à l'air sur un tapis roulant pour être ensuite séchés à 80°C en étuve sous vide pendant 24 heures avant d'être granulés.

On dénomme la composition ainsi obtenue après séchage « Composition AP6040 ».

Dans le but d'augmenter la stabilité à l'eau de la composition AP6040 de base obtenue de la manière décrite ci-dessus, on mélange les granulés avec différentes quantités de MDI et de polyéthylène greffé avec 2 % de vinyltriméthoxysilane (PEgSi), formant ainsi un mélange à sec (dry blend).

L'extrudeuse à double vis précédemment décrite est alimentée par ce dry blend.

Les conditions d'extrusion sont les suivantes :

- Profil de température (dix zones de chauffe Z1 à Z10) : 150°C
- Vitesse de vis : 400 tr/min.

Test de stabilité à l'eau:

On évalue la sensibilité à l'eau et à l'humidité des compositions préparées et la tendance du plastifiant à migrer vers l'eau et à induire de ce fait une dégradation de la structure de la matière.

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

(i) Sécher l'échantillon à caractériser (12 heures à 80°C sous vide)

(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 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 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).

(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'insoluble, exprimé en pour-cents, suivant la formule $Ms2/Ms1$.

(x) Calculer le taux de gonflement, en pour-cents, selon la formule $(Mg-Ms1)/Ms1$.

Tableau 1

Taux de gonflement et taux d'insolubles dans l'eau des compositions thermoplastiques préparées avec ou sans MDI

Essai	Rapport PEgSi/AP6040	MDI (pcr)	Refroi- dissement à l'eau*	Taux de gonflement**	Insolubles**
07641	30/70	0	0	Disloqué	Non mesurable (très faible)
07643	30/70	2	2	11	93
07644	10/90	4	1	35	60
07734	49/51	2	2	1,5 (2,7)	100 (99,3)
07735	40/60	2	2	3,5 (6,9)	100 (98,0)

5 * 0=impossible, 1=possible mais surface poisseuse, 2=possible sans problème (hydrophobe)

** Après 24 (72) heures dans l'eau à 20°C

Mesure des propriétés mécaniques :

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

A partir des courbes de traction (contrainte = f(allongement), obtenues à une vitesse d'étirement de 50 mm/min, on relève, pour chacun des alliages PE greffé silane/AP6040, l'allongement à la rupture et la
20 contrainte maximale à la rupture correspondante.

Tableau 2
Propriété mécanique des compositions
thermoplastiques préparées avec ou sans MDI (tableau 1)

Essai	Allongement à la rupture	Contrainte maximale à la rupture
07641 (comparatif)	128 %	1,4 MPa
07643 (invention)	198 %	6,7 MPa
07644 (invention)	245 %	4,5 MPa
07734 (invention)	97 %	10,5 MPa
07735 (invention)	123 %	8,3 MPa

5 Il apparait que le mélange 07641 contenant 30% de PE greffé silane, réalisé sans agent de liaison (MDI), est très hydrophile et ne peut par conséquent pas être refroidi dans l'eau en sortie de filière car il se disloque très rapidement par hydratation dans le bain de
 10 refroidissement.

Tous les alliages selon l'invention avec amidon plastifié/PEgSi préparés avec un agent de liaison (MDI), même ceux contenant moins de 30% de PEGSi sont très peu hydrophiles et peuvent avantageusement être refroidis
 15 sans difficulté dans l'eau. Au-delà de 30%, les alliages réalisés avec du MDI sont très hydrophobes.

Les propriétés mécaniques des compositions préparées avec du MDI sont par ailleurs bonnes à très bonnes en termes d'allongement et de contrainte à la rupture.

20 Le MDI, en liant le plastifiant aux macromolécules de l'amidon et du PEGSi, permet d'améliorer grandement

les propriétés de tenue à l'eau et de résistance mécanique, ouvrant ainsi aux compositions conformes à l'invention, de multiples usages nouveaux possibles par rapport à celles de l'art antérieur.

5 L'analyse par spectrométrie de masse a montré que les compositions thermoplastiques ainsi préparées avec mise en œuvre d'un agent de liaison tel que le MDI, contiennent des entités spécifiques de type glucose-MDI-glycérol et glucose-MDI-sorbitol, attestant de la
10 fixation du plastifiant sur l'amidon via l'agent de liaison.

En outre, des observations en microscopie optique et électronique à balayage montrent que les compositions ainsi préparées selon l'invention se présentent sous
15 forme de dispersions d'amidon dans une matrice polymérique continue de PEgSi.

Toutes les compositions thermoplastiques selon la présente invention présentent en outre une bonne résistance à la rayure et un toucher « cuir ». Ils
20 peuvent de ce fait trouver par exemple une application en tant que revêtement de tissus, de panneaux de bois, de papiers ou de cartons.

REVENDEICATIONS

1. Composition à base d'amidon comprenant:

5 (a) au moins 51 % en poids d'une composition amyliacée plastifiée constituée d'amidon et d'un plastifiant organique de celui-ci, obtenue par mélange thermomécanique d'amidon granulaire et d'un agent plastifiant de celui-ci,

10 (b) au plus 49 % en poids d'au moins un polymère non amyliacé, et

(c) un agent de liaison ayant une masse molaire inférieure à 5000, de préférence inférieure à 1000, comportant au moins deux fonctions dont au moins une est capable de réagir avec le plastifiant et au moins une
15 autre est capable de réagir avec l'amidon et/ou le polymère non amyliacé, ces quantités étant exprimées en matières sèches et rapportées à la somme de (a) et (b).

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'amidon granulaire est choisi
20 parmi les amidons natifs, les amidons ayant subi une hydrolyse acide, oxydante ou enzymatique, une oxydation ou une modification chimique, notamment une acétylation, hydroxypropylation, cationisation, réticulation,
25 phosphatation ou succinylation, les amidons traités en milieu aqueux à basse température (« annealing »), et les mélanges de ces amidons.

3. Composition selon les revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que l'amidon granulaire est choisi
30 parmi les amidons fluidifiés, les amidons oxydés, les amidons ayant subi une modification chimique, les dextrines blanches et les mélanges de ces produits.

4. Composition selon les revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la composition amyliacée plastifiée

(a) est remplacée partiellement par un amidon soluble dans l'eau ou les solvants organiques ou un dérivé d'amidon soluble dans l'eau ou les solvants organiques.

5 5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que l'amidon soluble ou le dérivé d'amidon soluble est choisi parmi les amidons prégélatinisés, les dextrines hautement transformées, les maltodextrines, les amidons hautement fonctionnalisés et les mélanges de ces produits.

10 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le plastifiant est choisi parmi le glycérol, les polyglycérols, l'isosorbide, les sorbitans, le sorbitol, le mannitol, les sirops de glucose hydrogénés, le lactate
15 de sodium, et les mélanges de ces produits.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le rapport en poids du plastifiant à l'amidon est compris entre 10/100 et 150/100, de préférence entre 25/100 et
20 120/100.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la quantité de la composition amyliée plastifiée (a), exprimée en matières sèches et rapportée à la somme de
25 (a) et (b), est comprise entre 51 % et 99,8 % en poids, de préférence entre 55 % et 99,5 % en poids, et en particulier entre 60 % et 99 % en poids.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que
30 l'agent de liaison est 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,

oxychlorure, trimétaphosphate, alcoxysilane et les mélanges de ceux-ci.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que l'agent de liaison est
5 choisi parmi les composés suivants:

- les diisocyanates et polyisocyanates, de préférence le 4,4'-dicyclohexylméthane-diisocyanate (H12MDI), le méthylènediphényl-diisocyanate (MDI), le toluène-diisocyanate (TDI), le naphthalène-diisocyanate
10 (NDI), l'hexaméthylène-diisocyanate (HMDI) et la lysine-diisocyanate (LDI),
 - les dicarbamoylcaprolactames, de préférence le 1,1' carbonyl-biscaprolactame,
 - les diépoxydes,
 - 15 - les halogénhydrines, de préférence l'épichlorohydrine,
 - 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
20 anhydrides correspondants,
 - les oxychlorures, de préférence l'oxychlorure de phosphore,
 - les trimétaphosphates, de préférence le trimétaphosphate de sodium,
 - 25 - les alcoxysilanes, de préférence le tétraéthoxysilane,
- et les mélanges quelconques de ces composés.

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que l'agent de liaison est un
30 diisocyanate, de préférence du méthylènediphényl-diisocyanate ou du 4,4'-dicyclohexylméthane-diisocyanate (H12MDI).

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la

quantité d'agent de liaison, exprimée en matières sèches et rapportée à la somme de (a) et (b), est comprise entre 0,1 et 15 % en poids, de préférence entre 0,1 et 12 % en poids, mieux encore entre 0,2 et 9 % en poids et en particulier entre 0,5 et 5 % en poids.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère non amylicé est choisi parmi les copolymères éthylène-acétate de vinyle (EVA), les polyéthylènes et polypropylènes non fonctionnalisés ou fonctionnalisés notamment par des motifs silane, des motifs acryliques ou des motifs anhydride maléique, les polyuréthanes thermoplastiques (TPU), les poly(butylène succinate) (PBS), les poly(butylène succinate-co-adipate) (PBSA), les poly(butylène adipate téréphtalate) (PBAT), les copolymères styrène-butylène-styrène (SBS), les copolymères 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 monomères bio-sourcés, les polymères extraits de plantes, de tissus animaux et de microorganismes, éventuellement fonctionnalisés, et les mélanges de ceux-ci.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient au moins 33 % de carbone d'origine renouvelable au sens de la norme ASTM D6852.

15. Procédé de préparation d'une composition à base d'amidon selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

(i) sélection d'au moins un amidon granulaire et d'au moins un plastifiant de cet amidon,

(ii) préparation d'une composition amyliacée plastifiée (a) par mélange thermomécanique de cet amidon granulaire et de ce plastifiant,
(iii) incorporation, dans cette composition amyliacée plastifiée (a) obtenue à l'étape (ii), d'un polymère non amyliacé (b) en une quantité telle que la composition amyliacée plastifiée (a) représente au moins 51 % en poids et le polymère non amyliacé (b) représente au plus 49 % en poids, ces quantités étant exprimées en matières sèches et rapportées à la somme de (a) et (b), et
(iv) incorporation, dans la composition ainsi obtenue, d'au moins un agent de liaison comportant au moins deux fonctions dont au moins une est capable de réagir avec le plastifiant et au moins une autre est capable de réagir avec l'amidon et/ou le polymère non amyliacé, l'étape (iii) pouvant être mise en œuvre avant, pendant ou après l'étape (iv).

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé par le fait qu'il comprend en outre le séchage de la composition obtenue à l'étape (iii), avant l'incorporation de l'agent de liaison, jusqu'à un taux d'humidité résiduelle inférieur à 5 %, de préférence inférieur à 1 %, en particulier inférieur à 0,1 % en poids.

17. Procédé de préparation d'une composition amyliacée thermoplastique comprenant le chauffage d'une composition à base d'amidon selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 jusqu'à une température suffisante et pendant une durée suffisante pour faire réagir l'agent de liaison, d'une part, avec le plastifiant et, d'autre part, avec l'amidon de la composition amyliacée plastifiée (a) et/ou le polymère non amyliacé (b).

18. Composition amyliacée thermoplastique susceptible d'être obtenue selon le procédé de la revendication 17.

5 19. Composition amyliacée thermoplastique selon la revendication 18, caractérisée en ce qu'elle présente un allongement à la rupture supérieur à 40%, de préférence supérieur à 80% et en particulier supérieur à 90 %.

10 20. Composition amyliacée thermoplastique selon la revendication 18 ou 19, caractérisée en ce qu'elle présente une contrainte maximale à la rupture supérieure à 4 MPa, de préférence supérieure à 6 MPa et en particulier supérieure à 8 MPa.

15 21. Composition amyliacée thermoplastique selon l'une quelconque des revendications 18 à 20, caractérisée par le fait qu'elle présente un taux d'insolubles, après 24 heures d'immersion dans de l'eau à 20 °C, au moins égal à 90 % en poids, de préférence au moins égal à 95 % en poids, et en particulier au moins égal à 98 % en poids.

20 22. Composition amyliacée thermoplastique selon l'une quelconque des revendications 18 à 21, caractérisée en ce qu'elle présente, après immersion dans l'eau à 20 °C pendant 24 heures, un taux de gonflement inférieur à 20 %, de préférence inférieur à 12 %, mieux encore
25 inférieur à 6 %.

23. Composition amyliacée thermoplastique selon l'une quelconque des revendications 18 à 22, caractérisée en ce qu'elle présente :

- 30
- un taux d'insolubles au moins égal à 98 %,
 - un taux de gonflement inférieur à 5 %,
 - un allongement à la rupture au moins égal à 95%,
- et
- une contrainte maximale à la rupture supérieure à 8 MPa.

24. Composition thermoplastique selon l'une quelconque des revendications 18 à 23, caractérisée en ce qu'elle est non biodégradable ou non compostable au sens des normes EN 13432, ASTM D6400 et ASTM 6868.

5 25. Composition thermoplastique selon l'une quelconque des revendications 18 à 24, caractérisée en ce qu'elle contient au moins 33 % de carbone d'origine renouvelable au sens de la norme ASTM D6852.