

(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
20 octobre 2011 (20.10.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/128537 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
C08B 31/04 (2006.01) C08L 3/06 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2011/050461
- (22) Date de dépôt international :
4 mars 2011 (04.03.2011)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1052841 14 avril 2010 (14.04.2010) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
SETUP PERFORMANCE [FR/FR]; 10 Route du
Chaffard, F-38290 Frontonas (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
GIMENEZ, Jérôme [FR/FR]; 1 Rue Marteret, F-69100
Villeurbanne (FR). LAGNEAUX, Didier [FR/FR]; Le
Bossou, F-74290 Bluffy (FR). BROSSE, Anne-Carline
[FR/FR]; 30 Rue Georges Bonnet, F-26000 Valence (FR).
- (74) Mandataires : DENJEAN, Eric et al.; Cabinet Laurent
& Charras, Le Contemporain, 50 Chemin de la Bruyère,
F-69574 DARDILLY Cédex (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, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (AL, 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, RS, 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))



WO 2011/128537 A1

(54) Title : PROCESS FOR MODIFYING PLASTICIZED FLOUR AND COMPOSITIONS COMPRISING SAID FLOUR

(54) Titre : PROCEDE DE MODIFICATION DE FARINE PLASTIFIEE ET COMPOSITIONS COMPRENANT LADITE FARINE

(57) Abstract : One subject of the present invention is a process for modifying a composition comprising at least one plasticized flour according to which, in an extruder, at least said plasticized flour is reacted with at least one organic anhydride, the amount of organic anhydride incorporated representing between 30 and 670 parts by dry weight per 100 parts by dry weight of flour.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet un procédé de modification d'une composition comprenant au moins une farine plastifiée selon lequel, dans une extrudeuse, on fait réagir au moins ladite farine plastifiée avec au moins un anhydride organique, la quantité d'anhydride organique incorporé représentant entre 30 et 670 parts en poids sec pour 100 parts en poids sec de farine.

PROCEDE DE MODIFICATION DE FARINE PLASTIFIEE ET COMPOSITIONS COMPRENANT LADITE FARINE

DOMAINE DE L'INVENTION

5

L'invention concerne un procédé de modification de farine préalablement plastifiée et les compositions ainsi obtenues.

10 Les farines plastifiées et modifiées par le procédé selon l'invention peuvent trouver une application notamment dans la préparation de compositions thermoplastiques partiellement ou totalement biosourcées.

ETAT ANTERIEUR DE LA TECHNIQUE

15 La modification chimique de la farine ou de l'amidon permet de modifier les propriétés inhérentes à ces derniers. Elle est généralement réalisée par réaction d'estérification ou d'acétylation. Ces réactions permettent ainsi d'envisager et développer de nouvelles applications pour ces dérivés de farine ou d'amidon.

20 Par exemple, dans le document WO9310187 A1, de l'acétate d'amidon est préparé par estérification de la farine. Il s'agit d'une réaction d'acétylation qui est réalisée en réacteur "batch" (réacteur discontinu) en présence d'un agent acétylant et d'un catalyseur notamment. Ces derniers sont respectivement un mélange d'acide acétique/anhydride acétique et un acide fort.

25

La modification de l'amidon par estérification ou acétylation est également connue de l'homme du métier (" Starch : Chemistry and Technology », Second Edition, edited by Roy L. Whistler et al., Chapter X; Starch Derivatives : Production and Uses by M.W. Rutenberg et al., Academic Press, Inc., 1984").

30

De manière générale, le degré de substitution faible ou fort de l'amidon est responsable des propriétés modifiées de l'amidon. Par degré de substitution, DS, on entend le nombre de substitutions effectuées sur les trois groupements hydroxyles présents dans un motif d'amidon.

35

Ainsi un DS égal à 1 signifie que 1 groupement OH est substitué pour chaque motif d'amidon. Autrement dit, 1 groupement OH sur 3 est substitué.

En revanche, un DS égal à 0.1 signifie que 0.1 groupement OH est substitué pour chaque motif d'amidon. Autrement dit, 1 groupement OH sur 30 est substitué.

5 Il a été décrit qu'un faible degré d'acétylation de l'amidon a pour conséquence la diminution de la température de gélatinisation. L'amidon présente ainsi une meilleure stabilisation thermique lors de la cuisson et ne subit pas de rétrogradation après cuisson. Ainsi, de l'amidon acétylé ayant un DS compris entre 0.1 et 0.2 peut trouver une application notamment dans le domaine alimentaire. Même si cette acétylation est principalement réalisée en réacteur "batch", elle peut, cependant, être réalisée en
10 extrudeuse (« Starch esterification by reactive extrusion, V.D. Miladinov et M.A. Hanna, *Industrial Crops and Products* 11 (2000) 51-57).

Par contre, l'obtention d'amidon à hauts degrés de substitution (DS compris entre 1.5 et 2.5) permet d'envisager des applications non alimentaires, notamment dans les
15 plastiques biosourcés peu sensibles à l'eau. La réaction d'acétylation de l'amidon par l'anhydride acétique, en phase solvant (acide acétique glacial, pyridine), est bien connue de l'homme du métier (R.L. Shogren, « Preparation, thermal properties, and extrusion of high-amylose starch acetates, *Carbohydrate Polymers* 29(1), (1996) 57-61 » ; W. Jarrenko « Acetylated starch and miscellaneous organic esters », Ch.4, dans :
20 *Modified Starches : Properties and Uses*, O.B. Wurzburg Ed.; CRC Press Inc., Boca Raton, FL, USA, 1986, 55-78").

La farine plastifiée obtenue par les techniques de l'art antérieur est partiellement voire complètement soluble dans l'eau. Cette farine plastifiée est insoluble dans les solvants
25 organiques tels que l'éthanol, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de butyle, le citrate de triéthyle, les esters dibasiques, le diméthylsulfoxyde (DMSO) ou le triacétate de glycérol.

Le document WO 03/046082 A1 décrit un procédé de fabrication d'un matériau plastique biodégradable comprenant des protéines, de l'amidon, des pentosanes et des matières grasses. Cette composition peut comprendre en outre un plastifiant. Bien que le matériau obtenu soit destiné à être dissous dans l'eau, son caractère hydrophobe peut être amélioré par addition de 10% d'anhydride organique (par rapport au poids de la farine) ou par mélange de la formulation initiale avec de l'huile hydrophobe. Ainsi la durée d'utilisation de ces matériaux peut être augmentée, leur durée de vie pouvant varier de quelques semaines à plusieurs mois selon la nature de l'agent hydrophobe introduit.

10

Le procédé selon l'invention permet de pallier à ces inconvénients en modifiant la farine préalablement plastifiée afin de la rendre organosoluble et peu soluble voire insoluble dans l'eau. Par organosoluble, on entend soluble dans un solvant organique.

15 La modification de la farine plastifiée permet de changer la nature chimique de la farine et ses constituants mais aussi celle du plastifiant.

EXPOSE DE L'INVENTION

20 Le Demandeur a développé un procédé pour préparer de la farine plastifiée et modifiée (estérifiée) qui est partiellement voire complètement organosoluble et peu soluble voire insoluble dans l'eau.

25 Cette modification est réalisée par forte estérification de la farine au moyen d'un anhydride organique dans une extrudeuse. De manière générale, l'extrudeuse peut être mono-vis ou bis-vis co-rotative ou contra-rotative, de rapport longueur de vis sur diamètre de vis supérieur à 30, préférentiellement supérieur à 40 et encore plus préférentiellement supérieur à 50.

30 Le Demandeur a ainsi mis au point un procédé de modification d'une composition comprenant au moins une farine plastifiée selon lequel, dans une extrudeuse, on fait réagir au moins ladite farine plastifiée avec au moins un anhydride organique.

Par farine, on entend une matière biosourcée résultante de la mouture

- de céréales telles que, le blé, le seigle, le triticales, le maïs, l'orge, le sorgho ou le riz ;

- de tubercules tels que le manioc ou la pomme de terre ;

5 - de légumineuses telles que le soja ou le pois ;

dont les compositions en fonction des matières végétales de base sont les suivantes (pourcentages pondéraux)

- teneur en eau comprise entre 0 et 20%

- teneur en composés carbohydratés comprise entre 0 et 85% dont
10 teneur en amidon comprise entre 0 et 80%

- teneur en protéine comprise entre 0 et 30%

- teneur en acides gras comprise entre 0 et 10%

- teneur en minéraux comprise entre 0 et 5%

- teneur en fibres comprise en 0 et 20%.

15

Par composés carbohydratés, protéines, acides gras, minéraux et fibres, on entend les multiples produits décrits de manière classique par de nombreux auteurs de référence dans le domaine de compositions des matières céréalieres. Citons par exemple : « La composition des aliments. Tableaux des valeurs nutritives » - Souci/Pachmann/Kraut –

20 5^{ème} Edition – CRC Press.

Le tableau 1 présente à titre d'exemple des farines végétales utilisables selon l'invention : des farines de blé (type T55), de maïs et de blé complet.

	Eau	Amidon	Fibres	Protéines	Acides gras	Autres
Farine de blé T55	13.7%	70.6%	4.1%	9.84%	1.13%	0.63%
Farine de blé complet	13.2%	58.16%	10.3%	11.73%	2.00%	4.61%
Farine de maïs	12%	66.29%	9.42%	8.31%	2.82%	1.16%

25 Tableau 1 : Exemples non limitatifs de farines végétales utilisables selon l'invention.

Ainsi, les farines au sens de l'invention, peuvent contenir généralement jusqu'à 20% en poids d'humidité. Elles sont constituées principalement de cellulose brute et ligno-cellulose, d'amidon, de protéines, de lipides et de minéraux.

- 5 Les farines au sens de l'invention peuvent être également des farines enrichies en amidon par purification des farines issues de la mouture permettant notamment d'extraire une partie des protéines, acides gras et minéraux .

10 La farine végétale au sens de l'invention contient avantageusement entre 10 et 95% en poids d'amidon, de préférence entre 20 et 80% en poids d'amidon, encore plus préférentiellement entre 35 et 70% en poids d'amidon.

Par farine plastifiée, on entend une farine qui a été préalablement obtenue par plastification soit :

- 15 (a) par ajout, dans l'extrudeuse, préalable à l'ajout de l'anhydride organique, d'au moins une farine et d'au moins un premier agent plastifiant ; soit
(b) selon les techniques connues de l'homme du métier, en faisant réagir la farine avec un premier agent plastifiant de farine, notamment en réacteur.

20 Le procédé selon l'invention comporte principalement deux modes de réalisations, [A] et [B]. Dans le procédé [A], plastification et modification sont réalisées en continu dans l'extrudeuse alors que le procédé [B] comprend deux étapes discontinues ([B1] et [B2]) dans lesquelles la plastification de la farine (étape [B1]) est réalisée préalablement à la modification de la farine plastifiée (étape [B2]).

25

Le premier mode de réalisation préféré (Procédé [A]) selon l'invention permet de réaliser, lors d'une seule extrusion, la plastification de la farine et la modification de la farine plastifiée. Le profil de vis selon le procédé [A] est le suivant :

- 30 - zone (1) de transport pour incorporer au moins une farine et au moins un premier agent plastifiant de farine à une température inférieure à 100°C et préférentiellement inférieure à 80°C ;
- zone (2) de mélangeage et cisaillement pour plastifier la farine avec un profil croissant de température jusqu'à 200°C, préférentiellement 160°C et encore plus préférentiellement 130°C ;

- zone (3) de transport étanche pour déshydrater le milieu à une température inférieure à 200°C et préférentiellement inférieure à 160°C ;
 - zone (4) de transport pour incorporer au moins un anhydride organique et éventuellement un catalyseur d'estérification et au moins un deuxième agent plastifiant à une température inférieure à 200°C, préférentiellement inférieure à 160°C et encore plus préférentiellement 130°C ;
 - zone (5) de mélangeage et cisaillement pour réaliser la réaction d'estérification avec un profil croissant de température jusqu'à 250°C, préférentiellement 200°C et encore plus préférentiellement 160°C ;
 - zone (6) de transport étanche pour éventuellement éliminer les volatils du milieu réactionnel en l'exposant à une pression réduite à une température inférieure à 200°C, préférentiellement inférieure à 160°C et encore plus préférentiellement 130°C.
- 15 Les débit et vitesse de rotation de la ou des vis sont ajustés en fonction du taux d'agent plastifiant de farine et du taux d'anhydride organique incorporés et de façon à assurer un mélange thermomécanique suffisant pour la plastification de la farine et un temps de séjour maximum (50 secondes à 7 minutes) pour la réaction d'estérification.
- 20 En sortie de filière, après le procédé [A], la farine plastifiée et estérifiée est refroidie dans l'eau, granulée ou broyée et séchée.

De manière avantageuse, la farine est plastifiée à l'aide d'au moins un premier agent plastifiant de farine choisi dans le groupe comprenant :

- les diols ;
- les triols ;
- les polyols tels que le glycérol, les polyglycérols, 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 ;
- un mélange de ces composés.

Le premier agent plastifiant présente de façon avantageuse une masse molaire inférieure à 5000 g/mol, de préférence inférieure à 1000 g/mol, et en particulier inférieure à 400 g/mol. Le premier agent plastifiant organique a bien entendu une masse molaire supérieure à 18 g/mol, autrement dit il n'englobe pas l'eau.

Typiquement, la quantité de premier agent plastifiant représente de 10 à 150 parts en poids pour 100 parts en poids sec de farine, de préférence de 25 à 120 parts en poids et en particulier de 40 à 120 parts en poids.

- 5 L'incorporation dans la zone (1) d'au moins un premier agent plastifiant de farine peut être effectuée avant, simultanément ou après l'incorporation de la farine. Comme déjà indiqué, cette étape est suivie d'une étape de plastification thermomécanique de la farine dans une zone de mélangeage et cisaillement de l'extrudeuse (zone 2).
- 10 De manière avantageuse, la plastification de la farine est réalisée dans l'extrudeuse avant l'ajout de l'anhydride organique, à partir d'au moins une farine et d'au moins un premier agent plastifiant.

15 La farine ainsi plastifiée est ensuite déshydratée en continu avant l'ajout de l'anhydride organique, en exposant le milieu réactionnel à une pression réduite dans une deuxième zone de transport étanche de l'extrudeuse (zone 3). Dans cette zone de déshydratation, le séchage de la farine plastifiée est réalisé jusqu'à un taux d'humidité résiduelle inférieur à 5 % en poids, de préférence inférieur à 1 %, et en particulier inférieur à 0,1 %.

20 Une troisième zone de transport (zone 4) succédant à la zone de déshydratation, permet d'incorporer au moins un anhydride organique.

De manière avantageuse, l'anhydride organique est choisi dans le groupe comprenant
25 les composés ou familles de composés suivants :

- anhydride acétique, anhydride propanoïque, anhydride butyrique, anhydride heptanoïque, anhydride palmytique ;
- anhydride cyclique tel que l'anhydride maléique, l'anhydride succinique, l'anhydride n-octyl succinique ;
- 30 - anhydride mixte tel que l'anhydride acétique propanoïque ou l'anhydride diacétique adipique ;
- un mélange de ces composés.

Avantageusement, la quantité d'anhydride organique incorporé représente entre 30 et
35 670 parts en poids sec pour 100 parts en poids sec de farine, de préférence entre 130 et 300 parts et encore plus préférentiellement entre 150 et 200 parts.

Dans un mode de réalisation particulier, la quantité d'anhydride est comprise entre 110 et 320 parts en poids sec pour 100 parts en poids sec de farine, de préférence entre 110 et 260, et encore plus préférentiellement entre 110 et 170 parts.

- 5 La réaction de l'anhydride organique sur la farine plastifiée dans la zone de mélangeage et de cisaillement (zone 5) permet avantageusement de modifier chimiquement par estérification la farine et ses constituants mais aussi le premier plastifiant.
- 10 De manière avantageuse, on peut en outre ajouter dans l'extrudeuse (zone 4) au moins un catalyseur apte à accélérer la réaction d'estérification entre la farine plastifiée et l'anhydride organique. Ledit catalyseur est avantageusement une base forte, de préférence l'hydroxyde de sodium. Avantageusement, la quantité de catalyseur représente entre 0.2 et 10 parts en poids pour 100 parts en poids sec de farine.

15

Typiquement, l'ajout du catalyseur et de l'anhydride sont simultanés.

- Comme déjà indiqué, il est à noter que la modification de la farine plastifiée peut être effectuée, de manière avantageuse, en présence d'un autre agent plastifiant, dit
- 20 deuxième agent plastifiant. On ajoute, dans l'extrudeuse, au moins un deuxième agent plastifiant à ladite farine plastifiée avec ou après l'anhydride organique.

Préférentiellement, ledit deuxième agent plastifiant est choisi dans le groupe comprenant :

- 25 - les esters méthyliques, éthyliques ou gras d'acides organiques tels que les acides lactique, citrique, succinique, adipique et glutarique ;
- les esters acétiques ou gras de mono-alcools, diols, triols ou polyols tels que l'éthanol, le diéthylène glycol, le glycérol et le sorbitol ;
- un mélange de ces composés.

30

A titre d'exemples, 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 dilaurate d'isosorbide, les esters d'acides dicarboxyliques ou esters dibasiques (« Dibasic esters » ou « DBE »).

35

Ledit deuxième agent plastifiant présente de façon avantageuse une masse molaire inférieure à 5000 g/mol, de préférence inférieure à 1000 g/mol, et encore plus préférentiellement comprise entre 150 et 400 g/mol.

- 5 Typiquement, la quantité totale d'agent plastifiant (premier agent plastifiant et deuxième agent plastifiant inclus) représente de 20 à 180 parts en poids d'agents plastifiant pour 100 parts en poids sec de farine, de préférence de 35 à 150 parts en poids et en particulier de 50 à 150 parts en poids.
- 10 Après estérification dans la zone de mélangeage et cisaillement (zone 5), la farine plastifiée et modifiée est transportée et éventuellement séchée dans une zone de transport étanche de l'extrudeuse (zone 6) afin d'éliminer les volatils en exposant le milieu réactionnel à une pression réduite.
- 15 Dans un mode de réalisation particulier, le procédé [A] comprend une zone supplémentaire pour incorporer et mélanger le deuxième agent plastifiant lorsque celui-ci n'est pas incorporé dans la zone 4.

- 20 Les joncs obtenus en sortie de filière sont refroidis dans l'eau, granulés ou broyés. Les granulés ou les broyats de farine plastifiée estérifiée peuvent ensuite être séchés afin d'éliminer l'eau de surface adsorbée lors du passage des joncs dans l'eau.

- L'autre mode de réalisation préféré (procédé [B]) selon l'invention comprend deux étapes discontinues ([B1] et [B2]) dans lesquelles la plastification de la farine (étape [B1]) est réalisée préalablement à la modification de la farine plastifiée (étape [B2]).
- 25

Dans l'étape [B2], au moins une farine préalablement plastifiée et déshydratée est ajoutée dans l'extrudeuse avec au moins un anhydride organique.

- 30 L'étape [B1] du procédé [B] est réalisée au préalable, avantageusement dans une extrudeuse ayant le profil suivant :
- zone (1) de transport pour incorporer au moins une farine et au moins un premier agent plastifiant de farine à une température inférieure à 100°C et préférentiellement inférieure à 80°C ;
 - 35 - zone (2) de mélangeage et cisaillement pour plastifier la farine avec un profil croissant de température jusqu'à 200°C, préférentiellement 160°C et encore plus préférentiellement 130°C ;

- zone (3) de transport étanche pour éventuellement déshydrater le milieu en l'exposant à une pression réduite à une température inférieure à 200°C et préférentiellement inférieure à 160°C.

5 Les débit et vitesse de rotation de la ou des vis sont ajustés en fonction du taux d'agent plastifiant de farine incorporé et de façon à assurer un mélange thermomécanique suffisant pour la plastification de la farine.

10 En sortie de filière, après l'étape [B1], la farine plastifiée est refroidie dans un liquide minéral ou organique ou dans l'air, granulée ou broyée et séchée sous un flux d'air sec éventuellement chaud.

15 Avantagusement, le séchage de la farine plastifiée est effectué (a) par déshydratation du milieu réactionnel (dans la zone 3) et/ou (b) en exposant les granulés ou broyats à un flux d'air sec éventuellement chaud. Le séchage permet d'obtenir une farine plastifiée séchée dont le taux d'humidité résiduelle est inférieur à 5 % en poids de la farine plastifiée, de préférence inférieur à 1 %, et en particulier inférieur à 0,1 %.

20 Bien entendu, l'étape [B1] permettant d'obtenir une farine plastifiée peut être réalisée en réacteur de type batch.

L'étape [B2] du procédé [B] concerne la modification de la farine plastifiée dans une extrudeuse selon le profil suivant :

25 - zone (4) de transport pour incorporer au moins une farine plastifiée séchée dont le taux d'humidité est inférieur à 5% en poids de la farine plastifiée, au moins un anhydride organique et éventuellement un catalyseur d'estérification et au moins un deuxième agent plastifiant à une température inférieure à 200°C, préférentiellement inférieure à 160°C et encore plus préférentiellement 130°C ;

30 - zone (5) de mélangeage et cisaillement pour réaliser la réaction d'estérification avec un profil croissant de température jusqu'à 250°C, préférentiellement 200°C et encore plus préférentiellement 160°C ;

35 - zone (6) de transport étanche pour éventuellement éliminer les volatils du milieu réactionnel en l'exposant à une pression réduite à une température inférieure à 200°C, préférentiellement inférieure à 160°C et encore plus préférentiellement 130°C.

Les débits et vitesse de rotation de la ou des vis sont ajustés en fonction du taux d'anhydride organique incorporé et de façon à assurer un temps de séjour maximum (50 secondes à 7 minutes) pour la réaction d'estérification.

- 5 Dans un mode de réalisation particulier, l'étape [B2] comprend une zone supplémentaire pour incorporer le deuxième agent plastifiant lorsque celui-ci n'est pas incorporé dans la zone (4).

10 En sortie de filière, après l'étape [B2], la farine plastifiée et estérifiée est refroidie dans l'eau, granulée ou broyée et séchée sous un flux d'air sec éventuellement chaud.

La présente invention concerne également toute composition thermoplastique comprenant une farine plastifiée modifiée susceptible d'être obtenue d'après le procédé selon l'invention.

15

Ainsi, l'invention permet la modification de farine plastifiée afin de la rendre thermoplastique, organosoluble et peu sensible à l'eau.

20 EXEMPLES DE REALISATION

L'invention et les avantages qui en découlent ressortiront mieux des figures et exemples suivants.

25 La Figure 1 représente une extrudeuse comportant les zones de transport (1, 4, 6), de transport et séchage (3) et de mélangeage/cisaillement (2, 5) utilisée pour modifier un farine plastifiée par le procédé [A].

Les zones de l'extrudeuse sont définies ainsi :

- 30
- zone (1) de transport pour incorporer la farine et un premier agent plastifiant de farine ;
 - zone (2) de mélangeage/cisaillement pour réaliser la plastification de la farine ;
 - zone (3) de transport étanche pour déshydrater le milieu ;
 - zone (4) de transport pour incorporer l'anhydride organique et éventuellement
 - 35 un catalyseur d'estérification et un deuxième agent plastifiant ;
 - zone (5) de mélangeage/cisaillement pour réaliser la réaction d'estérification ;
 - zone (6) de transport étanche pour éliminer les volatils.

La Figure 2 représente deux extrudeuses comportant une zone de transport (1 ou 4), de transport et séchage (3 ou 6) et de mélangeage/cisaillement (2 ou 5) utilisées pour plastifier une farine et modifier la farine plastifiée par le procédé [B].

Les zones des extrudeuses sont définies ainsi :

5 Pour l'étape [B1]

- zone (1) de transport pour incorporer la farine et un premier agent plastifiant de farine ;
- zone (2) de mélangeage/cisaillement pour réaliser la plastification de la farine ;
- 10 - zone (3) de transport étanche pour déshydrater le milieu ;

Pour l'étape [B2]

- zone (4) de transport pour incorporer la farine plastifiée, l'anhydride organique et éventuellement un catalyseur d'estérification et un deuxième agent plastifiant ;
- 15 - zone (5) de mélangeage/cisaillement pour réaliser la réaction d'estérification ;
- zone (6) de transport étanche pour éliminer les volatils.

20 Cinq compositions ont été préparées dans une extrudeuse bi-vis co rotative de diamètre 26 mm et de rapport (longueur de vis / diamètre de vis) égale à 50 D.

La composition 1 a été préparée selon le procédé [B1].

Les compositions 2, 4 et 12 ont été préparées selon le procédé [A].

25 La composition 3 a été préparée selon le procédé [A] sans ajout d'anhydride organique en zone 4.

La composition 5 a été préparée selon le procédé [B] ([B1] + [B2]).

Les compositions 6 à 11 ont été préparées selon le procédé [A], en présence de soude.

La farine type 55 contient 70% d'amidon et 15% d'eau alors que le Gruau de blé contient 45% d'amidon et 15% d'eau.

30 Les compositions 6 et 8 illustrant l'art antérieur (WO 03/046082 A1), comprennent 10 parts d'anhydride acétique par rapport à 100 parts de farine. Pour ces compositions, le DS obtenu est de l'ordre de 0.1%.

Exemples (procédé)	farine de blé type 55	glycérol	tri acétate de glycérol	anhydride acétique
Composition 1 [B1]	70 parts	30 parts	0	0
Composition 2 [A]	70 parts	30 parts	0	80 parts
Composition 3 [A]	70 parts	20 parts	10 parts	0
Composition 4 [A]	70 parts	20 parts	10 parts	80 parts
Composition 5 [B]	70 parts	30 parts	0	90 parts
Composition 6 [A]	type 55 / 70	Glycérol / 30	0	7 (+2 parts de soude)
Composition 8 [A]	type 55 / 92	Sorbitol / 8	0	9 (+2 parts de soude)
Composition 9 [A]	type 55 / 92	Sorbitol / 8	0	150 (+2 parts de soude)
Composition 10 [A]	type 55 / 66	Sorbitol / 34	0	208 (+2 parts de soude)
Composition 11 [A]	type 55 / 54	Sorbitol / 46	0	138 (+2 parts de soude)
Composition 12 [A]	Gruau / 92	Glycérol / 8	0	36

Tableau 2 : Exemples de compositions de farine plastifiée et éventuellement modifiée.

Exemples (procédé)	Températures (°C)						Vitesse de vis (tour/min)	Débit kg/h
	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6		
Composition 1 [B1]	<80	80 à 150	150	-	-	-	150	3
Composition 2 [A]	<80	80 à 150	150	100	130	150	150	5.4
Composition 3 [A]	<80	80 à 150	150	100	130 à 220	150	150	3
Composition 4 [A]	<80	80 à 150	150	100	130 à 220	150	150	5.4
Composition 5 [B]	<80	80 à 150	150	100	130 à 220	150	150* 150**	3* 5.4**
Composition 6	<80	80 à 150	150	100	130 à 220	150	150	5.4
Composition 7	<80	80 à 150	150	100	130 à 220	150	150	5.4
Composition 8	<80	80 à 150	150	100	130 à 220	150	150	5.4
Composition 9	<80	80 à 150	150	100	130 à 220	150	150	5.4
Composition 10	<80	80 à 150	150	100	130 à 220	150	150	5.4
Composition 11	<80	80 à 150	150	100	130 à 220	150	150	5.4
Composition 12	<80	80 à 150	150	100	130 à 220	150	150	5.4

Tableau 3 : Paramètres d'extrusion utilisés pour préparer les compositions de farine plastifiée et éventuellement modifiée (* Etape [B1] / ** Etape [B2])

- 5 En sortie d'extrudeuse, les compositions 1 et 3, préparées selon l'art antérieur, ne peuvent pas être refroidies dans l'eau à l'issue de l'étape [B1] ou [A]. Les matières absorbent très rapidement de l'eau. La surface des joncs devient gluante et la farine plastifiée se dissout dans l'eau.

D'autre part, lorsque les joncs obtenus à partir de ces farines plastifiées, refroidis dans l'air et séchés, sont immergés dans l'eau à 23°C, ils se délitent fortement après deux heures d'immersion.

- 5 En revanche, en sortie d'extrudeuse, les compositions 2, 4-5, 7, 9-12 préparées selon l'invention (procédé [A] et [B]) peuvent être refroidies dans l'eau. La surface des joncs n'est pas altérée.

- 10 Lorsque les joncs obtenus à partir de ces farines plastifiées et modifiées selon l'invention, refroidis dans l'eau puis séchés, sont immergés dans l'eau à 23°C, ils conservent leurs formes et leurs dimensions initiales après 2 heures d'immersion. De plus, leur surface n'est pas altérée. Les farines plastifiées et modifiées selon l'invention présentent ainsi une très faible sensibilité à l'eau.

- 15 D'autre part, les mêmes joncs immergés dans le solvant organique Rhodiasolv® Dibasic ester, sont fortement délités après deux heures d'immersion et quasiment solubilisés après 24 heures. Ce résultat indique que les farines plastifiées et modifiées sont organophiles.

- 20 Les taux d'insoluble mesurés (tableau 4) montrent que les compositions préparées suivant l'art antérieur (sans anhydride acétique ajouté ou avec seulement 10% d'anhydride) restent sensibles à l'eau, alors que les compositions présentant plus de 30 parts d'anhydride permettent d'obtenir un matériau peu sensible à l'eau.

Exemples	Taux d'insoluble après immersion dans l'eau à 22°C pendant	
	2 heures	24 heures
Composition 1	84.5	69.4
Composition 2	99.5	98.8
Composition 3	89.9	72.3
Composition 4	99.8	99.3
Composition 5	99.7	99.1
Composition 6	86.3	71.3
Composition 7	99.5	99.0
Composition 8	95.2	92.8
Composition 9	99.9	99.9
Composition 10	99.8	99.4
Composition 11	99.6	99.1
Composition 12	99.9	99.9

Tableau 4 : Taux d'insoluble des compositions de farine plastifiée et éventuellement modifiée

- 5 En effet, la composition 6 à base de farine de blé (70 parts), de plastifiant (30 parts), et d'anhydride acétique (7 parts + 2 parts de soude) présente des résultats similaires à la composition 1 comprenant également 70 parts de farine de blé et 30 parts de glycérol. En revanche, les compositions 2, 5 et 7 comprenant les mêmes proportions de farine et de glycérol mais comprenant également au moins 80 parts d'anhydride et
- 10 éventuellement de la soude, présentent des propriétés nettement supérieures avec un taux d'insoluble après immersion dans l'eau supérieur à 99%.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de modification d'une composition comprenant au moins une farine plastifiée selon lequel, dans une extrudeuse, on fait réagir au moins ladite farine plastifiée avec au moins un anhydride organique, la quantité d'anhydride organique incorporé représentant entre 30 et 670 parts en poids sec pour 100 parts en poids sec de farine.
2. Procédé selon la revendication 1 *caractérisé* en ce que la farine est choisie dans le groupe comprenant les farines de :
 - céréales telles que, le blé, le seigle, le triticale, le maïs, l'orge, le sorgho ou le riz ;
 - tubercules tels que le manioc ou la pomme de terre ;
 - légumineuses telles que le soja ou le pois.
3. Procédé selon la revendication 1 *caractérisé* en ce que l'anhydride organique est choisi dans le groupe comprenant les composés ou familles de composés suivants :
 - anhydride acétique, anhydride propanoïque, anhydride butyrique, anhydride heptanoïque, anhydride palmytique ;
 - anhydride cyclique tel que l'anhydride maléique, l'anhydride succinique, l'anhydride n-octyl succinique ;
 - anhydride mixte tel que l'anhydride acétique propanoïque ou l'anhydride diacétique adipique ;
 - un mélange de ces composés.
4. Procédé selon la revendication 1 *caractérisé* en ce que la quantité d'anhydride organique incorporé représente entre 130 et 300 parts en poids sec pour 100 parts en poids sec de farine, de préférence entre 150 et 200 parts.
5. Procédé selon la revendication 1 *caractérisé* en ce qu'on ajoute, dans l'extrudeuse, au moins un catalyseur apte à accélérer la réaction entre la farine plastifiée et l'anhydride organique.
6. Procédé selon la revendication 5 *caractérisé* en ce que le catalyseur est une base forte, de préférence l'hydroxyde de sodium et dont la quantité représente entre 0.2 et 10 parts en poids pour 100 parts en poids sec de farine.

7. Procédé selon la revendication 1 *caractérisé* en ce que la plastification de la farine est réalisée dans l'extrudeuse avant l'ajout de l'anhydride organique, à partir d'au moins une farine et d'au moins un premier agent plastifiant.
- 5 8. Procédé selon la revendication 7 *caractérisé* en ce que ledit premier agent plastifiant est choisi dans le groupe comprenant :
- les diols ;
 - les triols ;
 - 10 - les polyols tels que le glycérol, les polyglycérols, 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 ;
 - un mélange de ces composés.
- 15 9. Procédé selon la revendication 7 *caractérisé* en ce que la quantité de premier agent plastifiant représente de 10 à 150 parts en poids pour 100 parts en poids sec de farine, de préférence de 25 à 120 parts en poids et en particulier de 40 à 120 parts en poids.
- 20 10. Procédé selon la revendication 1 *caractérisé* en ce qu'on ajoute, dans l'extrudeuse, au moins un deuxième agent plastifiant.
11. Procédé selon la revendication 10 *caractérisé* en ce que ledit deuxième agent plastifiant est choisi dans le groupe comprenant :
- 25 - les esters méthyliques, éthyliques ou gras d'acides organiques tels que les acides lactique, citrique, succinique, adipique et glutarique ;
 - les esters acétiques ou gras de mono-alcools, diols, triols ou polyols tels que l'éthanol, le diéthylène glycol, le glycérol et le sorbitol ;
 - un mélange de ces composés.
- 30 12. Procédé selon les revendications 7 à 8, et 10 à 11 *caractérisé* en ce que la quantité totale d'agents plastifiants (premier agent plastifiant et deuxième agent plastifiant inclus) représente de 20 à 180 parts en poids d'agents plastifiant pour 100 parts en poids sec de farine, de préférence de 35 à 150 parts en poids et en
- 35 particulier de 50 à 150 parts en poids.

13. Procédé selon la revendication 1 *caractérisé* en ce qu'on déshydrate la farine plastifiée en continu en exposant le milieu réactionnel à une pression réduite avant l'ajout de l'anhydride organique.
- 5 14. Procédé selon la revendication 1 *caractérisé* en ce qu'on ajoute au moins une farine préalablement plastifiée et déshydratée dans l'extrudeuse avec au moins un anhydride organique.
- 10 15. Composition thermoplastique comprenant une farine plastifiée modifiée susceptible d'être obtenue selon le procédé selon l'une des revendications précédentes.

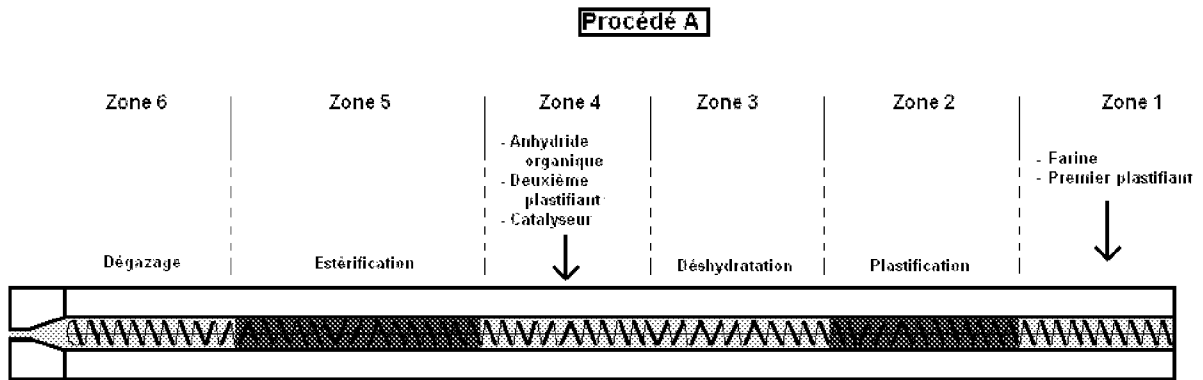


Figure 1

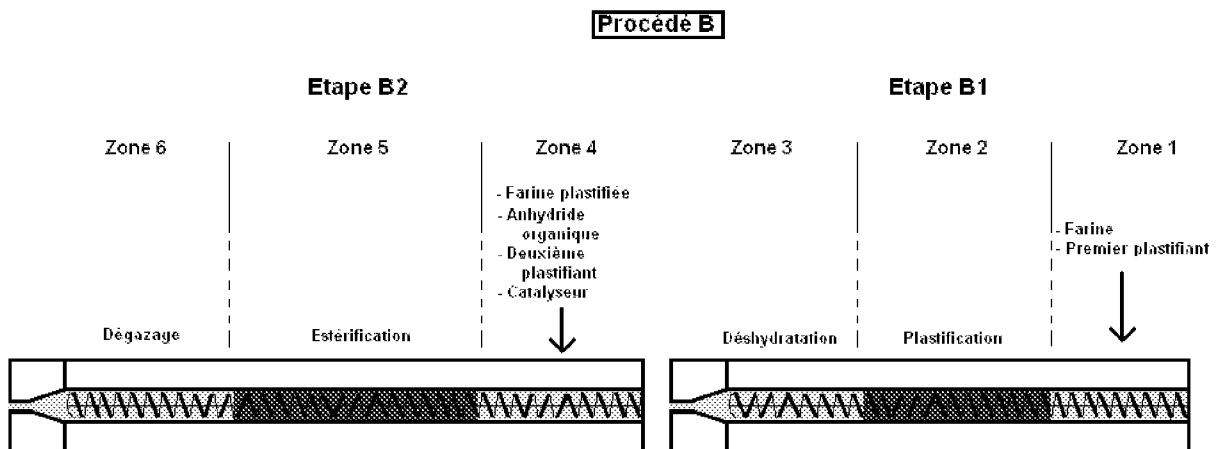


Figure 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2011/050461

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08B31/04 C08L3/06 ADD.		
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) C08B C08L		
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) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/046082 A1 (PARIS GRANDS MOULINS [FR]; LEBLANC NATHALIE [FR]; DUBOIS MICHEL [FR]) 5 June 2003 (2003-06-05) page 24, line 26 - page 25, line 28 page 9, lines 14-21 page 3, lines 18-28	1-15
A	US 5 205 863 A (ELION GLENN R [US]) 27 April 1993 (1993-04-27) column 2, lines 30-50 column 3, lines 55-62 column 5, line 25 - column 6, line 50 column 7, lines 35-65 column 9, lines 45-62 examples 1-12	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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	Date of mailing of the international search report	
4 May 2011	11/05/2011	
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 Lartigue, M	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2011/050461

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03046082	A1	AU 2002365303 A1	10-06-2003

US 5205863	A	AU 3126093 A	15-06-1993
		WO 9310187 A1	27-05-1993

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2011/050461

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08B31/04 C08L3/06 ADD.		
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) C08B C08L		
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	WO 03/046082 A1 (PARIS GRANDS MOULINS [FR]; LEBLANC NATHALIE [FR]; DUBOIS MICHEL [FR]) 5 juin 2003 (2003-06-05) page 24, ligne 26 - page 25, ligne 28 page 9, ligne 14-21 page 3, ligne 18-28	1-15
A	----- US 5 205 863 A (ELION GLENN R [US]) 27 avril 1993 (1993-04-27) colonne 2, ligne 30-50 colonne 3, ligne 55-62 colonne 5, ligne 25 - colonne 6, ligne 50 colonne 7, ligne 35-65 colonne 9, ligne 45-62 exemples 1-12 -----	1-15
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> 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 4 mai 2011		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 11/05/2011
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 Lartigue, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2011/050461

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO 03046082	A1	05-06-2003	AU	2002365303 A1		10-06-2003

US 5205863	A	27-04-1993	AU	3126093 A		15-06-1993
			WO	9310187 A1		27-05-1993
