(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
6 août 2009 (06.08.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/095618 A2

(51) Classification internationale des brevets :
C08L 3/02 (2006.01) *C08J 3/20* (2006.01)
C08L 51/06 (2006.01) *C08L 3/04* (2006.01)
C08G 18/64 (2006.01) *C08K 5/29* (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01) *C08K 5/053* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2009/050131

(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 :
0850660 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 Bosson, F-74290 Bluffy (FR). **GIMENEZ, Jérôme** [FR/FR]; 1, rue Marteret, F-69009 Villeurbanne (FR).

(74) Mandataire : **CABINET PLASSERAUD**; 52 rue de la Victoire, F-75440 Paris Cedex 09 (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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), eurasien (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).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :
— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))*

Publiée :
— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

(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 method for preparing a starch-based thermoplastic composition, comprising the following steps: (a) selecting at least one granular starch and at least one organic plasticizer for this starch, (b) preparing a plasticized composition by thermomechanically mixing this starch and this plasticizer, (c) optionally incorporating at least one functional substance carrying functions comprising an active hydrogen, (d) incorporating at least one bonding agent carrying at least two functional groups capable of reacting with molecules carrying functions comprising an active hydrogen, and optionally (e) heating the mixture to a temperature sufficient to cause the bonding agent to react with the plasticizer and with the starch and/or the functional substance, it being possible for steps (d) and (e) to be carried out simultaneously, and also a starch-based thermoplastic composition that can be obtained by means of this method.

(57) **Abrégé :** La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'une composition thermoplastique à base d'amidon comprenant les étapes suivantes: (a) sélection d'au moins un amidon granulaire et d'au moins un plastifiant organique de cet amidon, (b) préparation d'une composition plastifiée par mélange thermomécanique de cet amidon et de ce plastifiant, (c) incorporation éventuelle d'au moins une substance fonctionnelle porteuse de fonctions à hydrogène actif, (d) incorporation d'au moins un agent de liaison porteur d'au moins deux groupements fonctionnels aptes à réagir avec des molécules porteuses de fonctions à hydrogène actif,et éventuellement (e) le chauffage du mélange jusqu'à une température suffisante pour faire réagir l'agent de liaison avec, le plastifiant et avec l'amidon et/ou la substance fonctionnelle, les étapes (d) et (e) pouvant être simultanées, ainsi qu'une composition thermoplastiqueà base d'amidon susceptible d'être obtenue par ce procédé.

WO 2009/095618 A2

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

La présente invention concerne un nouveau procédé de préparation de compositions thermoplastiques à base d'amidon et les compositions ainsi obtenues.

On entend par « composition thermoplastique » dans 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 (Tv) en dessous 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 de la composition thermoplastique à base d'amidon de la présente invention est de préférence comprise entre -50 et 150°C. Cette composition à base d'amidon peut, bien entendu, être mise en forme par les procédés utilisés traditionnellement en plasturgie (extrusion, injection, moulage, soufflage, calandrage etc.). Sa viscosité, mesurée à une température de 100 °C à 200°C, est généralement comprise entre 10 et 10^6 Pa.s.

De préférence, ladite composition est «thermo-fusible», c'est-à-dire qu'elle peut être mise en forme 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 10^3 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 développées l'ont été 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 alors 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.

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 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 au défaut de biodégradabilité, des développements ont été également menés par la suite sur le même principe mais en remplaçant seulement le polyéthylène classique par des polyéthylènes dégradables par oxydation ou par des polyesters biodégradables tels que le polyhydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate (PHBV) ou 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, 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 obtenu par plastification de l'amidon à l'aide d'un plastifiant approprié incorporé dans l'amidon à un taux compris généralement entre 15 et 25 % par rapport à l'amidon granulaire, par apport d'énergie à la fois 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.

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 à 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 de la température de transition vitreuse la plus élevée.

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 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 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 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 adipate)(PBS), soit avec des polyesters d'origine 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 & 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 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 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 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 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 les 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 agent plastifiant au risque, sinon, de carboniser l'amidon. L'eau est le plastifiant le plus naturel de l'amidon et il est par conséquent couramment employé, mais d'autres molécules sont également très efficaces, notamment 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.

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 agent plastifiant à un taux important par rapport à l'amidon induit toutefois différents problèmes techniques parmi lesquels on peut citer les suivants :

- 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,
- 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,

- 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,
- un caractère collant ou huileux de la surface, comme dans le cas du glycérol par exemple,
- une très mauvaise tenue à l'eau, d'autant plus problématique que la teneur en plastifiant est élevée. Une perte d'intégrité physique est constatée dans l'eau, de sorte que l'amidon plastifié ne peut pas être refroidi, en fin de fabrication, par immersion dans un bain d'eau comme les polymères traditionnels. De ce fait, ses usages sont très limités. Pour étendre ses 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, et
- une hydrolyse prématurée possible des polyesters (PLA, PBAT, PCL, PET) éventuellement associés à l'amidon thermoplastique.

La présente invention apporte une solution efficace aux problèmes énoncés ci-dessus.

La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'une composition thermoplastique à base d'amidon comprenant les étapes suivantes :

(a) sélection d'au moins un amidon granulaire (composant 1) et d'au moins un plastifiant organique (composant 2) de cet amidon,

(b) préparation d'une composition plastifiée par mélange thermomécanique de cet amidon et de ce plastifiant organique,

(c) incorporation éventuelle, dans la composition plastifiée obtenue à l'étape (b), d'au moins une substance fonctionnelle (composant optionnel 4), autre que de l'amidon granulaire et porteuse de fonctions à hydrogène actif et/ou de fonctions donnant par hydrolyse de telles fonctions à hydrogène actif, et

(d) incorporation, dans la composition plastifiée obtenue, d'au moins un agent de liaison (composant 3) porteur d'au moins deux groupements fonctionnels aptes à réagir avec des molécules porteuses de fonctions à hydrogène actif et capable de permettre la fixation, par liaisons covalentes, d'au moins une partie de l'agent plastifiant sur l'amidon et/ou sur la substance fonctionnelle éventuellement ajoutée à l' étape (c), ledit agent de liaison ayant une masse molaire inférieure à 5000, et étant choisi parmi les diacides 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.

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 une croix noire caractéristique, dite croix de Malte, typique de l'état granulaire. Pour une description plus détaillée de l'amidon granulaire, on pourra se référer au chapitre II intitulé « Structure et morphologie du grain d'amidon » de S.Perez, dans 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.

On entend par « plastifiant de l'amidon », toute molécule organique de faible masse moléculaire, c'est-à-dire ayant de préférence 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, qui, 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 époxyde ou isocyanate.

On entend par « substance fonctionnelle », toute molécule, autre que de l'amidon granulaire, l'agent de liaison et l'agent plastifiant, porteuse de fonctions à hydrogène actif, c'est-à-dire de fonctions présentant au moins un atome d'hydrogène susceptible d'être déplacé si

une réaction chimique a lieu entre l'atome porteur de cet atome d'hydrogène et une autre fonction réactive. Les fonctions à hydrogène actif sont par exemple les fonctions hydroxyle, acide protonique, urée, uréthanne, amide, amine ou thiol. Cette définition englobe également dans la présente invention toute molécule, autre que l'amidon granulaire, l'agent de liaison et l'agent plastifiant, porteuse de fonctions susceptibles de donner, notamment par hydrolyse, de telles fonctions à hydrogène actif. Les fonctions qui peuvent donner de telles fonctions à hydrogène actif sont par exemple les fonctions alcoxy, en particulier les alcoxysilanes, ou les fonctions chlorure d'acyle, anhydride d'acide, époxyde ou ester.

La substance fonctionnelle est de préférence un oligomère ou polymère organique ayant une masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 5 000 et 5 000 000, notamment comprise entre 8500 et 3 000 000, en particulier comprise entre 15 000 et 1 000 000 daltons.

On entend par « agent de liaison », toute molécule porteuse d'au moins deux groupements fonctionnels, libres ou masquées, aptes à réagir avec des molécules porteuses de fonctions à hydrogène actif telles que notamment le plastifiant de l'amidon. Cet agent de liaison permet par conséquent la fixation, par liaisons covalentes, d'au moins une partie de l'agent plastifiant sur l'amidon et/ou sur la substance fonctionnelle. Cet agent de liaison se distingue des agents d'adhésion, des agents de compatibilisation physique ou des agents de greffage par le fait que ces derniers soit créent uniquement des liaisons faibles (non covalentes), soit ne sont porteurs que d'une seule fonction réactive.

La masse moléculaire de l'agent de liaison est de préférence inférieure à 5000 et tout particulièrement

inférieure à 1000. En effet, le faible poids moléculaire de l'agent de liaison permet son incorporation rapide et facile dans la composition d'amidon plastifié par le plastifiant.

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

De préférence, le procédé comprend l'étape (c) d'incorporation d'au moins une substance fonctionnelle dans la composition thermoplastique contenant l'amidon et l'agent plastifiant. Dans ce cas, c'est-à-dire lorsqu'on introduit une substance fonctionnelle, l'agent de liaison utilisé est de préférence choisi de manière à ce qu'une de ses fonctions réactives soit capable de réagir avec les fonctions réactives de cette substance fonctionnelle. Ceci permet de fixer au moins partiellement le plastifiant par liaison covalente sur la substance fonctionnelle. Le plastifiant peut donc être fixé au moins en partie, soit sur l'amidon, soit sur la substance fonctionnelle ou bien sur ces deux composants à la fois.

Le procédé de la présente invention comporte de préférence en outre une étape (e) de chauffage du mélange obtenu à l'étape (d) jusqu'à une température suffisante pour faire réagir l'agent de liaison avec, d'une part, le plastifiant et, d'autre part, avec l'amidon et/ou la substance fonctionnelle éventuellement présente. Les étapes (d) et (e) peuvent être mises en œuvre simultanément ou bien l'une après l'autre après un temps très variable.

L'incorporation de l'agent de liaison dans la composition thermoplastique et la réaction avec l'amidon et/ou la substance fonctionnelle (étapes (c) et (d)) se fait de préférence par malaxage à chaud à une température comprise entre 60 et 200 °C, et mieux entre 100 et 160°C.

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

L'agent de liaison peut également être un diacide organique.

Il peut s'agir avantageusement des composés suivants:

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

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 méthylènediphényl-diisocyanate (MDI) et le 4,4'-dicyclohexylméthane-diisocyanate (H12MDI) étant particulièrement préférés.

La quantité appropriée d'agent de liaison dépend notamment de la teneur en plastifiant. Il a été noté de façon surprenante et inattendue que, plus la quantité de plastifiant introduite est élevée, plus la quantité d'agent de liaison peut être augmentée sans que la matière finale ne devienne dure et perde ses propriétés thermoplastiques.

La quantité d'agent de liaison utilisée est de préférence comprise entre 0,01 et 15 parts, en particulier entre 0,1 et 12 parts et mieux encore entre 0,1 et 9 parts pour 100 parts de composition plastifiée de l'étape (b), contenant éventuellement la substance fonctionnelle.

A titre d'exemple, cette quantité d'agent de liaison peut être comprise entre 0,5 et 5 parties, notamment entre 0,5 et 3 parties, pour 100 parties en poids de composition plastifiée de l'étape (b), contenant éventuellement la substance fonctionnelle.

Contre toute attente, de très faibles quantités d'agent de liaison réduisent considérablement la sensibilité à l'eau et à la vapeur d'eau de la composition thermoplastique finale obtenue selon l'invention et permettent notamment de ce fait de refroidir celle-ci rapidement en fin de fabrication par immersion dans l'eau, ce qui n'est pas le cas pour un amidon plastifié préparé par simple mélange avec l'agent plastifiant, c'est-à-dire sans utilisation d'un agent de liaison capable de lier l'agent plastifiant à l'amidon ou sur la substance fonctionnelle éventuellement

introduite. On a également constaté que les compositions thermoplastiques à base d'amidon préparées selon le procédé revendiqué, présentaient une moindre dégradation thermique et une moindre coloration que les amidons plastifiés de l'art antérieur. Ces derniers, en raison de leur grande sensibilité à l'eau, doivent d'ailleurs 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.

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 les inconvénients, observés par la Demanderesse, de désactiver les fonctions isocyanate du MDI utilisé et de ne pas permettre l'obtention d'une composition amylacée thermoplastique de souplesse suffisante, probablement du fait 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 les inconvénients signalés ci-avant.

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 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 amylacée qui reste sous forme de granules d'amidon dispersés dans une matrice de PLA plastifiée par le citrate de triéthyle.

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 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 bifonctionnel 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 présence d'acide citrique sur des mélanges amidon thermoplastique/polyéthylène. Ce document n'envisage à aucun moment la fixation de l'agent plastifiant utilisé (glycérol) sur l'amidon via un composé bi- ou polyfonctionnel. Les résultats de spectroscopie ne mettent en évidence aucune liaison covalente entre l'acide citrique et l'amidon ou le polyéthylène. 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 un procédé similaire à celui de la présente invention comprenant l'incorporation d'un agent de liaison réactif, au moins bifonctionnel, tel que revendiqué, dans une composition plastifiée à base d'amidon et d'un plastifiant de l'amidon, et la liaison du plastifiant à l'amidon et/ou à une substance fonctionnelle par l'intermédiaire de l'agent de liaison bifonctionnel tel que revendiqué.

Selon l'invention, l'amidon granulaire peut provenir de toute origine botanique. Il peut s'agir d'amidon natif de céréales telles que le blé, le maïs, l'orge, le triticale, le sorgo ou le riz, de tubercules tels que la pomme de terre ou le manioc, ou de légumineuses telles que le pois et le soja, et de mélanges de tels amidons. Selon une variante préférée, l'amidon granulaire est un amidon hydrolysé par voie acide, oxydante ou enzymatique, ou un amidon oxydé. Il peut s'agir d'un amidon communément appelé amidon fluidifié 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 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 de l'amidon. De préférence, l'amidon granulaire est un amidon natif, hydrolysé, oxydé ou modifié, de blé ou de pois.

L'amidon granulaire présente généralement un taux de solubles à 20°C dans l'eau déminéralisée, inférieur à 5 % en masse. Il est de préférence quasiment insoluble dans l'eau froide.

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 organique a bien entendu une masse molaire supérieure à 18, autrement dit il n'englobe pas l'eau.

Grâce à la présence de l'agent de liaison, la quantité de plastifiant utilisée dans la présente invention peut être, de manière avantageuse, relativement élevée par rapport à la quantité de plastifiant utilisée dans les amidons plastifiés de l'art antérieur. L'agent plastifiant est incorporé dans l'amidon granulaire de préférence à raison de 10 à 150 parts en poids, de préférence à raison de 25 à 120 parts en poids et en particulier à raison de 40 à 120 parts en poids pour 100 parts en poids d'amidon.

La substance fonctionnelle porteuse de fonctions à hydrogène actif et/ou de fonctions qui donnent notamment par hydrolyse de telles fonctions à hydrogène actif, 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.

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

Le polymère synthétique obtenu à partir de monomères d'origine fossile, comportant de préférence des fonctions à hydrogène actif peut être choisi parmi les polymères synthétiques de type polyester, polyacrylique,

polyacétal, polycarbonate, polyamide, polyimide, polyuréthane, polyoléfine, polyoléfine fonctionnalisée, styrénique, styrénique fonctionnalisé, vinylique, vinylique fonctionnalisé, fluoré fonctionnalisé, polysulfone fonctionnalisé, polyphényléther fonctionnalisé, polyphénylsulfure fonctionnalisé, silicone fonctionnalisée et polyéther fonctionnalisée.

A titre d'exemple, on peut citer les PLA, les PBS, les PBSA, les PBAT, les PET, les polyamides (PA) 6, 6-6, 6-10, 6-12, 11 et 12, les copolyamides, les 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 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 utilisé comme substance fonctionnelle 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 amylacé 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 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 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 amylacés particulièrement préférés les polyéthylènes (PE)

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 polyuréthannes thermoplastiques.

Avantageusement, le polymère non-amylacé 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 amylacé est constitué 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.

Dans un mode de réalisation préféré du procédé de l'invention, la composition plastifiée de l'étape (b), contenant éventuellement une substance fonctionnelle (composant optionnel 4), est séchée ou déshydratée, avant l'incorporation de l'agent de liaison (composant 3) à l'étape (d), 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 ou de déshydratation peut être conduite par lots (*batch*) ou en continu au cours du procédé.

De préférence, le mélange thermomécanique de l'amidon natif et du plastifiant est réalisé 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 être de quelques secondes à quelques heures, selon le mode de mélange retenu.

De façon similaire, l'incorporation, lors de l'étape (d), de l'agent de liaison dans la composition plastifiée peut être réalisée par mélange thermomécanique, de façon discontinue ou de façon continue et en particulier en ligne, par extrusion réactive. Dans ce cas, la durée de mélange peut être courte, de quelques secondes à quelques minutes.

La présente invention a également pour objet une composition thermoplastique à base d'amidon susceptible d'être obtenue par le procédé de l'invention.

La composition conforme à l'invention est thermoplastique au sens défini plus haut et présente de ce fait avantageusement, une viscosité complexe, mesurée sur rhéomètre de type PHYSICA MCR 501 ou équivalent, comprise entre 10 et 10^6 Pa.s, pour une température comprise entre 100 et 200°C. Pour des usages en injection par exemple, sa viscosité à ces températures peut être plutôt faible et la composition est alors préférentiellement thermo-fusible au sens précisé plus haut.

Cette composition est soit un simple mélange des trois ou quatre composants (amidon, plastifiant, agent de liaison, substance fonctionnelle optionnelle), soit un mélange comprenant des produits macromoléculaires résultant de la réaction de l'agent de liaison avec chacun des deux ou trois autres composants. Autrement dit la présente invention a pour objet non seulement la composition obtenue à l'issue de l'étape (e), mais également celle obtenue à l'issue de l'étape (d), c'est-à-dire avant réaction, à l'étape (e), de l'agent de liaison avec les autres composants.

Bien entendu, les propriétés intéressantes des compositions thermoplastiques de la présente invention

sont celles des compositions, issues de l'étape (e), ayant subi l'étape de réaction de l'agent de liaison.

Lorsque les compositions de la présente invention contiennent une substance fonctionnelle, elles présentent de préférence une structure de type « dispersion solide ». Autrement dit, les compositions de la présente invention contiennent l'amidon plastifié sous forme de domaines dispersés dans une matrice de substance fonctionnelle continue. Cette structure de type dispersion doit être distinguée en particulier d'une structure où l'amidon plastifié et la substance fonctionnelle ne constitueraient qu'une seule et même phase, ou encore des compositions contenant deux réseaux co-continus d'amidon plastifié et de substance fonctionnelle. Le but de la présente invention n'est en effet pas de préparer des matériaux avant tout biodégradables, mais des matières plastiques à forte teneur en amidon ayant d'excellentes propriétés rhéologiques et mécaniques.

Pour cette même raison, on choisit de préférence la substance fonctionnelle parmi les polymères synthétiques non biodégradables au sens des normes EN 13432, ASTM D6400 et ASTM 6868.

Les compositions thermoplastiques selon l'invention présentent l'avantage d'être peu solubles voire même 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 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%.

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 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 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 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 %.

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 raisonnablement inférieure à 80 MPa.

Dans un mode de réalisation, la composition thermoplastique de la présente invention contient une substance fonctionnelle telle que décrite ci-avant. Cette substance fonctionnelle est de préférence un polymère choisi parmi les polyéthylènes (PE) et polypropylènes (PP) fonctionnalisés, les copolymères styrène-éthylène-

butylène-styrène (SEBS) fonctionnalisés, les poly(téréphtalate d'éthylène) amorphes et les polyuréthannes thermoplastiques(PTU).

La composition selon l'invention peut également comprendre 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 piégeurs 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 rétardateurs de flamme et les agents anti-feu comme les dérivés halogénés, les agents anti-fumée, les charges de renforcement, minérales ou organiques, comme les argiles, le noir de carbone, le talc, les fibres végétales, les fibres de verre 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 piégeurs ou désactivateurs d'eau, d'acides, de catalyseurs, de métaux, d'oxygène ou du rayonnement infra-rouge, les agents hydrophobants comme les huiles et graisses, les agents perlants, les agents hygroscopiques comme le pentaérythritol, les agents de conduction ou de dissipation de la chaleur comme les poudres métalliques, les graphites et les sels, et les charges de renforcement micrométriques comme les argiles et le noir de carbone.

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 phosporescence 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).

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.

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

- biodégradabilité, compostabilité et/ou recyclabilité ajustables.

De manière tout à fait remarquable, la composition thermoplastique à base d'amidon selon 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
- une contrainte maximale à la rupture supérieure à 8 MPa.

La composition thermoplastique selon l'invention peut être utilisée telle quelle ou en mélange avec des polymères synthétiques, artificiels ou d'origine 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 certains défauts majeurs connus du PLA, à savoir

- l'effet barrière médiocre au CO_2 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 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 préférence non-biodégradable ou non-compostable au sens des normes ci-dessus, et comprend alors, par exemple, des polymères synthétiques connus ou des amidons ou des polymères d'extraction hautement fonctionnalisés, réticulés ou éthérifiés. 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.

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 vie.

La composition selon l'invention contient avantageusement au moins 33 %, de préférence au moins 50 %, en particulier au moins 60 %, mieux encore au 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 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 la substance fonctionnelle, tout autre produit fonctionnel ou tout

polymère additionnel 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 l'invention, en tant que films barrière à l'eau, à la vapeur d'eau, à 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 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 microondes, l'imprimabilité, l'aptitude à la teinture, à la coloration dans la masse ou à la peinture, l'effet anti-statique 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 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 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 1 :

Comparaison de compositions à base d'amidon de blé selon l'invention avec des compositions selon l'art antérieur préparées sans agent de liaison

On retient pour cet exemple :

- un amidon de blé natif commercialisé par la Demanderesse sous le nom « Amidon de blé SP» présentant une teneur en eau voisine de 12% (composant 1),
- 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, (composant 2)
- du méthylène-diphényl-diisocyante (MDI) commercialisé sous la dénomination Suprasec 1400 par la société Hunstman (composant 3).

(a) Préparation des compositions thermoplastiques (TPS) de base :

On prépare 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, ayant un diamètre (D) 26 mm et de longueur de 56 D, de manière à obtenir un débit matière total de 15 kg/h, en faisant varier le rapport de mélange plastifiant (POLYSORB)/amidon de blé comme suit :

-100 parts/100 parts (Composition AP5050),
- 67 parts/100 parts (Composition AP6040),
- 54 parts/100 parts (Composition AP6535),
- 43 parts/100 parts (Composition AP7030).

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 les matières ainsi obtenues sont trop collantes aux forts taux de plastifiant (Compositions AP5050 et AP6040) pour être granulées sur un matériel utilisé couramment avec des polymères synthétiques. On constate également que les compositions sont toujours trop sensibles à l'eau pour être refroidies dans un bac d'eau froide. Pour ces raisons, les joncs d'amidons plastifiés sont refroidis à l'air sur un tapis roulant pour être ensuite séchés à 80°C en étuve sous vide pendant 24 heures puis granulés.

(b) <u>Préparation de compositions selon l'invention (avec MDI) et selon l'art antérieur (sans MDI)</u>

On incorpore ensuite dans la composition thermoplastique ainsi obtenue sous forme de granulés, au cours d'un second passage dans l'extrudeuse, respectivement 0, 1, 2, 4, 6, 8 et 12 parts de MDI pour 100 parts de composition thermoplastique (pcr).

Du fait d'une trop forte augmentation de la viscosité, voire même d'une réticulation de la matière dans l'extrudeuse, et d'une perte irréversible du caractère thermoplastique de la composition, il a été impossible d'incorporer :

- plus de 8 pcr de MDI dans la composition AP6040
- plus de 4 pcr de MDI dans la composition AP6535
- et plus de 2 pcr de MDI dans la composition AP7030.

Test de stabilité à l'eau:

On évalue la sensibilité à l'eau et à l'humidité des compositions préparées et l'aptitude 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.

Test de reprise en eau :

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

Tableau 1 : Taux de reprise d'humidité et taux d'insolubles dans l'eau des amidons plastifiés avec ou sans MDI

Composition	MDI incorporé (pcr)	Taux de reprise d'humidité (%)	Taux d'insolubles (après 1h/3h/24h d'immersion) (%)
AP5050	0*	12,9	76,3/61,6/54,1
	4**	7,8	81,8/72,3/58,1
	8**	4,1	84,1/74,3/60,2
	12**	3,9	85,5/76,0/61,0
AP6040	0*	5,8	86,3/74,1/63,7
	4**	3,7	86,3/80,9/67,4
	6**	5,5	91,8/84,7/67,7
AP6535	0*	10,9	86,0/78,1/68,9
	1**	5,8	93,0/84,6/73,2
	2**	5,4	96,4/88,7/76,5
AP7030	0*	3,9	90,8/85,2/71,4
	1**	3,2	95,5/88,6/73,8

*: Selon l'art antérieur

**: Selon l'invention

Le Tableau 1 montre que l'incorporation de MDI selon l'invention entraîne à la fois une nette diminution du taux de reprise d'humidité, une très nette diminution de la cinétique de solubilisation et une augmentation significative du taux d'insolubles dans l'eau.

Ces résultats laissent supposer que le plastifiant est lié à l'amidon grâce au MDI, utilisé en tant qu'agent de liaison.

L'analyse par spectrométrie de masse a par ailleurs montré que les compositions thermoplastiques ainsi préparées conformément à l'invention 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 fixation du plastifiant sur l'amidon via l'agent de liaison.

Les compositions selon l'invention préparées par réaction d'un agent de liaison (MDI) avec les compositions thermoplastiques à base d'amidon de l'état de la technique, sont plus stables à l'humidité et à l'eau que les compositions de l'art antérieur sans MDI.

Exemple 2 :

Ajout d'une substance fonctionnelle

Dans le but d'augmenter encore la stabilité à l'eau du mélange d'amidon thermoplastique de base AP6040 obtenu selon l'exemple 1, on mélange à cette composition du MDI et un polyéthylène greffé avec 2 % de vinyltriméthoxysilane (PEgSi) formant ainsi un mélange à sec (*dry blend*). Le 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 Boréalis.

L'extrudeuse 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.

On prépare les compositions suivantes en introduisant différents taux de MDI : 0 ; 2 et 4 parts

pour 100 parts de composition thermoplastique AP6040 (pcr).

Les compositions préparées sont reprises dans le tableau ci-dessous.

Tableau 2

Compositions des alliages PE greffé Silane/AP6040 et résultats de tenue à l'eau obtenus

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	50/50	2	2	1,5 (2,7)	100 (99,3)
07735	40/60	2	2	3,5 (6,9)	100 (98,0)

* 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 :

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 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 contrainte maximale à la rupture correspondante.

Tableau 3

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

Le mélange 07641 contenant 30% de PE greffé silane, réalisé sans 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 refroidissement.

Tous les alliages 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 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.

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.

En outre, des observations en microscopie optique et électronique à balayage montrent que les compositions

ainsi préparées selon l'invention se présentent sous forme de dispersions d'amidon dans une matrice polymérique continue de PegSi.

Tous ces alliages présentent notamment une bonne résistance à la rayure et un toucher « cuir ». Ils peuvent de ce fait trouver par exemple une application en tant que revêtement de tissus, de panneaux de bois, de papiers ou de cartons.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'une composition thermoplastique à base d'amidon comprenant les étapes suivantes :

(a) sélection d'au moins un amidon granulaire (composant 1) et d'au moins un plastifiant organique (composant 2) de cet amidon,

(b) préparation d'une composition plastifiée par mélange thermomécanique de cet amidon et de ce plastifiant organique,

(c) incorporation éventuelle, dans la composition plastifiée obtenue à l'étape (b), d'au moins une substance fonctionnelle (composant optionnel 4), autre que de l'amidon granulaire et porteuse de fonctions à hydrogène actif et/ou de fonctions donnant par hydrolyse de telles fonctions à hydrogène actif, et

(d) incorporation, dans la composition plastifiée obtenue, d'au moins un agent de liaison (composant 3) ayant une masse molaire inférieure à 5000, choisi parmi les 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.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il comporte en outre une étape (e) de chauffage du mélange obtenu à l'étape (d) jusqu'à une température suffisante pour faire réagir l'agent de liaison avec, d'une part, le plastifiant et, d'autre part, avec l'amidon et/ou la substance fonctionnelle éventuellement présente, les étapes (d) et (e) pouvant être simultanées.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait qu'il comprend l'étape (c) d'introduction d'au moins une substance fonctionnelle (composant 4).

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'agent plastifiant (composant 2) est choisi parmi les diols, les triols, les polyols, les sels d'acides organiques, l'urée et les mélanges de ces produits.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé 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 de sodium, et les mélanges de ces produits.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le plastifiant est incorporé dans l'amidon granulaire à raison de 10 à 150 parts en poids, de préférence à raison de 25 à 120 parts en poids et en particulier à raison de 40 à 120 parts en poids pour 100 parts en poids d'amidon.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent de liaison est choisi parmi les composés suivants :

- les diisocyanates et polyisocyanates, de préférence le 4,4'-dicyclohexylméthane-diisocyanate (H12MDI), méthylènediphényl-diisocyante (MDI), le le toluène-diisocyanate (TDI), le naphthalène-diisocyanate (NDI), l'hexaméthylène-diisocyanate (HMDI) et la lysine-diisocyanate (LDI),
- les dicarbamoylcaprolactames, de préférence le 1,1'-carbonyl-biscaprolactame,
- les diépoxydes,
- les halogénhydrines, de préférence l'épichlorhydrine,

- les diacides organiques, de préférence l'acide succinique, l'acide adipique, l'acide glutarique, l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide maléique et les anhydrides correspondants,
- les oxychlorures, de préférence l'oxychlorure de phosphore,
- les trimétaphosphates, de préférence le trimétaphosphate de sodium,
- les alcoxysilanes, de préférence le tétraéthoxysilane, et les mélanges de ces composés.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que l'agent de liaison est choisi parmi les diisocyanates, les diépoxydes et les halogénhydrines.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que l'agent de liaison est un diisocyanate, de préférence le méthylènediphényl-diisocyanate (MDI) ou le 4,4'-dicyclohexylméthane-diisocyanate (H12MDI).

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité d'agent de liaison utilisée est comprise entre 0,01 et 15 parts, de préférence entre 0,1 et 12 parts et mieux encore entre 0,1 et 9 parts pour 100 parts de composition plastifiée de l'étape (b), contenant éventuellement en outre une substance fonctionnelle (composant 4).

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'amidon granulaire (composant 1) est un amidon natif de céréales, de tubercules ou de légumineuses, un amidon hydrolysé par voie acide, oxydante ou enzymatique, un amidon oxydé, une dextrine blanche, un amidon estérifié

et/ou éthérifié, ou un amidon ayant subi un traitement en milieu aqueux à basse température (*annealing*).

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition plastifiée, contenant éventuellement une substance fonctionnelle (composant 4), est séchée ou déshydratée, 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 %.

13. Composition thermoplastique à base d'amidon susceptible d'être obtenue par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 3 à 12.

14. Composition thermoplastique à base d'amidon susceptible d'être obtenue par un procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 12, caractérisée en ce qu'elle présente un taux d'insolubles dans l'eau, à 20 °C, supérieur à 72 %, de préférence supérieur à 80 %, en particulier supérieur à 90 %.

15. Composition selon la revendication 14, 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 inférieur à 6 %.

16. Composition selon la revendication 14 ou 15, 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 %.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, 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.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 14 à 17, caractérisée en ce qu'elle présente :

- 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.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 13 à 18, caractérisée en ce qu'elle est non biodégradable ou non compostable au sens des normes EN 13432, ASTM D6400 et ASTM 6868.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications 13 à 19, caractérisée en ce qu'elle contient au moins 33 %, de préférence au moins 50 % de carbone d'origine renouvelable au sens de la norme ASTM D6852.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications 13 à 20, caractérisée par le fait qu'elle contient, en tant que substance fonctionnelle, un polymère choisi parmi les polyéthylènes (PE) et polypropylènes (PP) fonctionnalisés, les copolymères styrène-éthylène-butylène-styrène (SEBS) fonctionnalisés, les poly(téréphtalate d'éthylène) amorphes et les polyuréthannes thermoplastiques (PTU).