



SPF Economie, PME, Classes
Moyennes & Energie
Office de la Propriété intellectuelle

(11) 1030773 B1

(47) Date de délivrance : 11/03/2024

(12) BREVET D'INVENTION BELGE

(47) Date de publication : 11/03/2024

(21) Numéro de demande : BE2022/5623

(22) Date de dépôt : 10/08/2022

(62) Divisé de la demande de base :

(62) Date de dépôt demande de base :

(51) Classification internationale : C08L 3/02, C08B 30/14

(30) Données de priorité :

(73) Titulaire(s) :

PolyPea
SRL
7740, WARCOING
Belgique

COSUCRA GROUPE WARCOING
SA
7740, WARCOING
Belgique

UMONS - University of Mons
Université
7000, MONS
Belgique

(72) Inventeur(s) :

TORCASIO Serena Maria
98158 FARO SUPERIORE, MESSINA
Italie

CRAHAY Gilles
1050 IXELLES
Belgique

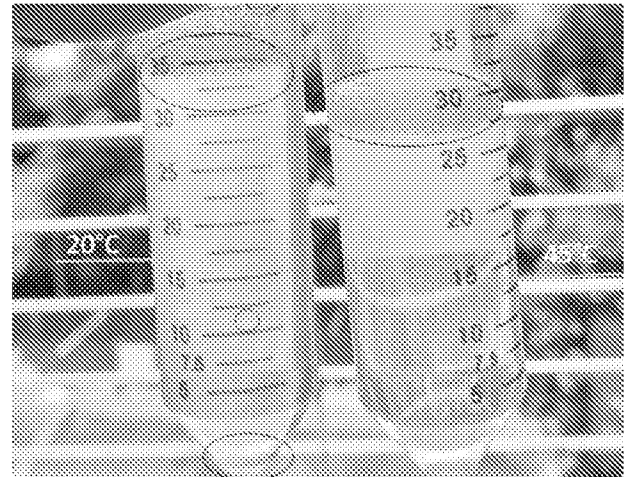
RAQUEZ Jean-Marie
7000 MONS
Belgique

JACOBS Heidi
9750 KRUISEM
Belgique

(54) COMPOSITIONS POUR FORMER DE L'AMIDON THERMOPLASTIQUE ET LEURS UTILISATIONS

(57) L'invention concerne une composition appropriée pour former un amidon bioplastique ou thermoplastique dérivé de l'amidon de légumineuse, et son utilisation pour produire des films et des emballages biodégradables, plus particulièrement des films à base d'amidon solubles dans l'eau froide pour les emballages.

FIG. 1



COMPOSITIONS POUR FORMER DE L'AMIDON THERMOPLASTIQUE ET LEURS UTILISATIONS

DOMAINE DE L'INVENTION

L'invention se situe globalement dans le domaine des thermoplastiques et des bioplastiques, plus précisément dans le domaine de ceux dérivés de l'amidon. En particulier, l'invention concerne une composition appropriée pour former un amidon bioplastique ou thermoplastique dérivé de l'amidon de pois, et son utilisation pour produire des films et des emballages (bio)dégradables. Plus particulièrement, l'invention concerne des films à base d'amidon solubles dans l'eau froide, notamment pour la préparation de conditionnements de tablettes détergentes.

CONTEXTE DE L'INVENTION

Les films à base d'amidon solubles dans l'eau froide pour l'emballage de détergents, par exemple, permettent la libération du détergent dans un environnement aqueux à une température de 20°C et plus. Cette caractéristique permet d'utiliser des températures de nettoyage plus basses, ce qui entraîne une moindre consommation d'énergie pour les utilisateurs et l'utilisation d'un matériau respectueux de l'environnement.

Actuellement, des films de mélange d'amidon solubles dans l'eau froide sont disponibles dans le commerce. Dans ces formulations, l'amidon est utilisé pour remplacer un certain pourcentage de polymères non biodégradables. L'impact environnemental est ainsi réduit, mais des problèmes de compatibilité entre l'amidon et les autres polymères peuvent se poser, la solubilité peut diminuer en fonction du pourcentage d'amidon et certaines propriétés mécaniques peuvent également être perdues.

Les mélanges d'amidon et d'alcool polyvinylique (PVOH) constituent l'exemple le plus important de ces systèmes. Ce polymère est biodégradable, mais n'est pas biosourcé, il est en fait dérivé de combustibles fossiles par des procédés de raffinage du pétrole. Malgré sa nature, il possède de bonnes propriétés mécaniques, une bonne élasticité, une bonne transparence et une bonne solubilité et peut être considéré comme la référence en matière de films solubles dans l'eau froide.

Afin de réduire l'impact environnemental du PVOH, il est remplacé par de l'amidon, ou des mélanges d'amidon avec de l'hydroxypropyl cellulose microcristalline et des polymères gonflants bio-dérivés tels que l'alginate et les gommes. Ces tentatives améliorent la biocompatibilité et la biodégradabilité du film, mais la solution dans l'eau froide reste au mieux de 65%, surtout pour les mélanges d'amidon avec des polymères différents du PVOH.

L'alginate, les gommes et même l'amidon sous sa forme naturelle sont en fait des polymères gonflants, qui absorbent l'eau, augmentant ainsi la viscosité de la solution. Cela signifie qu'ils ne se dissolvent pas

naturellement dans un milieu aqueux. La manière classique d'augmenter la solubilité est d'augmenter la température de l'eau sous forte agitation, généralement proche de 60-90°C, en fonction de la concentration de la solution. Cependant, même avec ces étapes d'agitation et de chauffage, ces solutions restent très visqueuses. C'est un réel problème pour l'application de films, car même si les machines à
5 laver et les lave-vaisselles ont de bonnes capacités de rinçage, les filtres et les tubes de connexion ne peuvent pas supporter des solutions très visqueuses, avec le risque élevé de colmatage des tubes.

Pour éviter ce problème, l'amidon est souvent modifié chimiquement par hydroxypropylation, oxydation et fonctionnalisation avec des anhydrides. La modification de l'amidon n'est pas simple, car la matière première est une poudre, et avant d'être correctement transformée en films, elle doit être transformée
10 en granulés d'amidon thermoplastique. Les procédés industriels les plus utilisés sont l'extrusion, comme l'extrusion réactive et le mélange plastographique. Les procédures rapportées dans la littérature prévoient un premier mélange de poudre d'amidon avec un plastifiant. On obtient une pâte qui doit gonfler pendant une période comprise entre 6 et 24 heures. Après cette période, la pâte est traitée dans un plastographe, avec de l'eau et d'autres additifs dans la quantité souhaitée et pendant la durée
15 souhaitée. On obtient ainsi de l'amidon thermoplastique, qui peut être transformé en granulés et extrudé en films.

Les procédés d'extrusion actuellement réalisés dans un environnement industriel font appel à des réactifs toxiques qui peuvent être dangereux pour l'environnement et qui peuvent parfois détruire la structure de l'amidon. Par conséquent, bien que les matières premières utilisées pour préparer les films soient
20 biosourcées, biocompatibles et biodégradables, les produits obtenus peuvent contenir des résidus chimiques et, si la structure de l'amidon a été fortement modifiée, ils peuvent être biodégradés moins facilement.

En résumé, les procédés de modification de l'amidon ont un coût environnemental particulièrement élevé et présentent de nombreuses contraintes techniques.

Afin d'améliorer l'aptitude à la transformation de l'amidon, les spécialistes combinent la poudre d'amidon brute avec des plastifiants. Ceux-ci sont généralement des polyols, tels que le sorbitol, le mannitol, le glycérol, le polyéthylène glycol, le xylitol et le fructose. Parmi ceux-ci, le glycérol a été choisi pour sa capacité à permettre le gonflement de l'amidon, permettant ainsi la rupture de la cristallinité des granules et la transition vers un matériau thermoplastique amorphe. Le glycérol est également peu coûteux, non
30 toxique, biocompatible et biodégradable. C'est un liquide visqueux, facilement soluble dans l'eau froide et transparent. Ces caractéristiques aident à la production du film final non seulement pour les propriétés mécaniques mais aussi pour les propriétés physiques du film. Comme indiqué dans la littérature, pour obtenir un mélange homogène, il est important d'ajouter un maximum de 30% poids de glycérol.

Un autre plastifiant important est le polyéthylène glycol. La longueur de la chaîne du polyéthylène glycol (PEG) peut varier de 300 g/mol à des poids de l'ordre de 10^6 . La littérature rapporte l'utilisation comme plastifiant de PEG dont le poids moléculaire est compris entre 500 et 4000 g/mol. Ce composé est souvent utilisé dans des applications pharmaceutiques, notamment pour la fabrication de systèmes de délivrance de médicaments à enrobage furtif. Cela implique que la biocompatibilité du PEG est prouvée grâce à des années d'études toxicologiques. Le PEG est également utilisé pour améliorer la solubilité de polymères hydrophobes tels que l'acide polylactique (PLA), dans la formation de micelles, d'émulsions et d'autres systèmes d'administration de médicaments. De nombreuses tentatives de mélanges entre amidon et PEG sont rapportées dans la littérature, non seulement pour augmenter la solubilité de l'amidon, mais aussi pour donner des propriétés mécaniques telles que l'élasticité et la flexibilité. Il est important de noter qu'aucun de ces mélanges ne rend l'amidon soluble, mais les films qui en résultent sont solubles dans les composants du PEG et se désagrègent facilement au contact de l'eau.

Avec les monomères d'éthylène glycol, l'amidon a été largement fonctionnalisé pour donner de l'amidon hydroxypropylique, avec une solubilité dans l'eau froide comprise entre 40 et 60%, selon le degré de fonctionnalisation de l'amidon. Le procédé industriel, tel que rapporté par exemple dans la demande de brevet US3577407A, prévoit l'utilisation de bases fortes comme catalyseurs, notamment le NaOH, qui ne peut être complètement éliminé dans le produit final, et l'oxyde de propylène qui est un gaz inflammable. Même si le processus industriel est bien connu et exploité de nos jours, même dans la production industrielle alimentaire, l'utilisation de réactifs dangereux reste un problème et pourrait être améliorée.

D'autres tentatives pour produire des amidons solubles dans l'eau froide ont été réalisées dans des comprimés à dissolution orale rapide, comme expliqué dans le brevet US9234049B2. Dans ce brevet, une poudre super-absorbante est préparée en mélangeant du mannitol et des granules d'amidon. L'amidon utilisé dans les comprimés oraux à dispersion rapide est connu depuis longtemps et a été bien exploité. Cependant, ces types de poudres, lorsqu'elles sont formulées sous forme de films (par exemple par thermo-pressage), n'ont pas une solubilité élevée dans l'eau froide. Par conséquent, bien que la poudre présente les caractéristiques appropriées de solubilité dans l'eau froide, celles-ci ne se traduisent pas dans la formulation finale du film.

Il ressort de ce qui précède qu'il existe toujours un besoin non satisfait d'un film à base d'amidon qui soit biodégradable et biocompatible, ainsi que dans l'utilisation de réactifs et, surtout, dans le processus industriel de production.

RÉSUMÉ DE L'INVENTION

Un premier objectif de la présente invention est de fournir un produit qui a les caractéristiques requises convenant à la fois à la production industrielle et à la formulation de films qui ont les caractéristiques nécessaires d'épaisseur, de transparence, de solubilité dans l'eau froide, de résistance et de flexibilité.

- 5 Un deuxième objectif est de produire un film homogène dans sa composition, sans problème de compatibilité avec le ou les autres polymère(s), qui soi(en)t aussi biodégradable(s) et biocompatible(s).

Le troisième objectif est que la biocompatibilité et la biodégradabilité soient préservées dans le produit final, c'est-à-dire que la structure de l'amidon ne soit pas trop modifiée. En outre, l'ensemble du processus de production a pour objectif d'être écologique, en évitant l'utilisation de réactifs dangereux ou toxiques
10 et leur rejet dans l'environnement.

Le quatrième objectif est de maintenir ce processus à faible coût en termes de biens économiques et d'impact environnemental.

Enfin, un autre objectif de la présente invention est d'obtenir un produit final biocompatible. Bien que le produit final en tant que tel puisse ne pas être entièrement (100%) biodégradable, en raison de la
15 présence de PEG, la quantité de composants non biodégradables est réduite au minimum et on considère généralement qu'il s'agit d'un amidon thermoplastique biodégradable qui est presque entièrement soluble dans l'eau froide. En effet, lorsque l'amidon est dissous dans l'eau froide, même s'il arrive dans l'eau de mer, ou pénètre dans le sol, il reste un polymère qui peut être reconnu et consommé par les animaux et les micro-organismes naturellement présents dans l'environnement. Cela ouvre le cercle du
20 recyclage de la meilleure façon possible, où les produits utilisés aident l'environnement et essaient de ne pas interférer avec d'autres cycles biologiques (cf. par exemple MacNeill et al., 2017, Journal of Experimental Botany, Vol. 68 (16), Pages 4433-4453).

Comme illustré dans la section des exemples, les présents inventeurs ont découvert qu'un film soluble dans l'eau froide ayant une solubilité satisfaisante (par exemple, supérieure à 65 %, de préférence d'au
25 moins 70 %) et de bonnes propriétés mécaniques (par exemple, une elongation à la rupture d'au moins 5% ; de préférence d'au moins 10%) peut être préparé à partir d'un amidon thermoplastique qui est préparé par un procédé comprenant le mélange d'amidon de légumineuse et de glycérol, obtenant ainsi un mélange d'amidon de légumineuse et de glycérol ; placer le mélange d'amidon de légumineuse et de glycérol à température ambiante pendant au moins 12 heures, pour obtenir une poudre d'amidon gonflé
30 ; et mélanger la poudre d'amidon gonflé avec un acide polycarboxylique et un polyéthylène glycol (PEG) ayant une masse moléculaire d'environ 800 g/mol à environ 3000 g/mol sans l'addition d'un support

aqueux. En outre, les films solubles dans l'eau froide illustrant l'invention avaient l'épaisseur et la transparence souhaitées.

Ainsi, un aspect de l'invention concerne un procédé pour préparer un amidon thermoplastique (TPS), le procédé comprenant :

- 5 - mélanger l'amidon de légumineuse et le glycérol, pour obtenir un mélange d'amidon de légumineuse et de glycérol ;
- placer le mélange d'amidon de légumineuse et de glycérol à température ambiante pendant au moins 12 heures, ce qui permet d'obtenir une poudre d'amidon gonflé ; et
- extruder la poudre d'amidon gonflé avec un acide polycarboxylique et un polyéthylène glycol (PEG)
10 ayant une masse moléculaire d'environ 800 g/mol à environ 3000 g/mol sans l'addition d'un support aqueux, obtenant ainsi l'amidon thermoplastique.

Les présents inventeurs ont réalisé qu'il n'était pas nécessaire d'ajouter un support aqueux (par exemple, pas d'eau) au procédé de préparation de l'amidon thermoplastique. Sans être lié à la théorie, il semble que l'eau disponible dans l'amidon soit suffisante pour achever la préparation de l'amidon
15 thermoplastique.

Ainsi, un autre aspect prévoit l'utilisation d'une composition comprenant de l'amidon de légumineuse, du glycérol, un acide polycarboxylique, et un PEG ayant une masse moléculaire d'environ 800 g/mol à environ 3000 g/mol, pour former un TPS selon le procédé tel que défini ici.

Un autre aspect concerne un amidon thermoplastique (TPS) obtenu par les méthodes enseignées ici ou
20 par l'utilisation enseignée ici. Le TPS peut avantageusement être utilisé pour préparer un film soluble dans l'eau froide ayant de bonnes propriétés mécaniques et une bonne solubilité même dans l'eau froide, permettant ainsi l'utilisation du film soluble dans l'eau froide dans de nombreuses applications nécessitant une solubilité à basse température, telles que l'emballage de compositions pour le lavage de la vaisselle, de détergents pour le linge, de compositions pour le nettoyage des toilettes, de compositions
25 pour l'adoucissement des tissus, de compositions de sels de bain ou de compositions alimentaires.

En conséquence, d'autres aspects concernent :

- un film soluble dans l'eau froide préparé à partir de l'amidon thermoplastique tel que défini ici.
- un procédé pour préparer un film, de préférence un film soluble dans l'eau froide tel que défini ici, le procédé comprenant : la préparation d'un amidon thermoplastique (TPS) selon les procédés tels
30 qu'enseignés ici, selon l'utilisation telle qu'enseignée ici, ou la fourniture d'un TPS tel que défini ici ; et le thermopressage, le moulage ou le calandrage de l'amidon thermoplastique, obtenant ainsi le film.

- l'utilisation d'un film soluble dans l'eau froide tel que défini ici, pour l'emballage d'une composition anhydre ; de préférence dans laquelle la composition est une composition de lavage de la vaisselle, un détergent pour le linge, une composition de nettoyage des toilettes, une composition d'assouplissement des tissus, une composition de sel de bain, ou une composition alimentaire.
- 5 - une composition emballée pour la délivrance d'une composition dans un milieu aqueux, la composition emballée comprenant : un récipient fait du film tel que défini ici, et une composition anhydre à l'intérieur dudit récipient ; de préférence, dans laquelle la composition est une composition pour le lavage de la vaisselle, un détergent pour le linge, une composition pour le nettoyage des toilettes, une composition pour l'adoucissement des tissus, une composition de sel de bain ou une
- 10 composition alimentaire.

Les aspects ci-dessus et d'autres aspects et les modes de réalisation préférés de l'invention sont décrits dans les sections suivantes et dans les revendications annexées. L'objet des revendications annexées est par la présente spécifiquement incorporé dans cette spécification.

DESCRIPTION DES DESSINS

- 15 **Figure 1** : Evaluation de la solubilité d'un film selon un mode de réalisation de l'invention (W29) dans l'eau à 20°C (à gauche) et 45°C (à droite).

Figure 2 : Élongation à la rupture (en pourcentage) et résistance à la rupture (en MPa) de divers films selon des modes de réalisation de l'invention.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

- 20 Dans le présent document, les formes singulières "un", "une", "le" et "la" comprennent à la fois des référents singuliers et pluriels, sauf si le contexte indique clairement le contraire.

- Les termes "comprenant", "comprend" et "composé de" utilisés dans le présent document sont synonymes de "incluant", "inclut" ou "contenant", "contient", et sont inclusifs ou ouverts et n'excluent pas les membres, éléments ou étapes de méthode supplémentaires, non récités. Les termes englobent
- 25 également "consistant en" et "consistant essentiellement en".

L'énumération des plages numériques par points d'extrémité comprend tous les nombres et fractions compris dans les plages respectives, ainsi que les points d'extrémité énumérés.

- Le terme "environ", tel qu'il est utilisé ici en référence à une valeur mesurable telle qu'un paramètre, une quantité, une durée temporelle et autres, est censé englober des variations de et par rapport à la valeur
- 30 spécifiée, en particulier des variations de +/-10% ou moins, de préférence +/-5% ou moins, plus préféablement +/-1% ou moins, et encore plus préféablement +/-0,1% ou moins de et par rapport à la

valeur spécifiée, dans la mesure où de telles variations sont appropriées pour réaliser l'invention divulguée. Il est entendu que la valeur à laquelle le modificateur "environ" se réfère est elle-même également spécifiquement, et de préférence, divulguée.

Alors que le terme "un ou plusieurs", tel qu'un ou plusieurs membres d'un groupe de membres, est clair en soi, au moyen d'une exemplification supplémentaire, le terme englobe entre autres une référence à l'un quelconque desdits membres, ou à deux quelconques ou plus desdits membres, tels que, par exemple, ≥ 3 , ≥ 4 , ≥ 5 , ≥ 6 ou ≥ 7 etc. quelconques desdits membres, et jusqu'à tous lesdits membres.

Tous les documents cités dans la présente spécification sont incorporés par référence dans leur intégralité.

Sauf indication contraire, tous les termes utilisés dans la divulgation de l'invention, y compris les termes techniques et scientifiques, ont le sens communément compris par une personne de compétence ordinaire dans l'art auquel appartient la présente invention. A titre indicatif, des définitions de termes peuvent être incluses pour mieux apprécier l'enseignement de la présente invention.

Comme mentionné ci-dessus, les présents inventeurs ont découvert qu'un film thermoplastique peut être facilement préparé à partir d'un TPS (par exemple sans l'addition d'autres polymères) en utilisant un TPS fabriqué par un procédé dans lequel la poudre d'amidon gonflé est mélangée avec un PEG ayant une masse moléculaire d'environ 800 g/mol à environ 3000 g/mol ; par exemple d'environ 1500 g/mol à environ 2500 g/mol. Le film TPS présente des caractéristiques avantageuses telles qu'une épaisseur satisfaisante, une transparence, une solubilité dans l'eau froide (par exemple, 20°C), une résistance et une flexibilité. Les composants du film TPS sont biocompatibles, et la méthode de préparation du film peut être considérée comme une technologie verte.

Un aspect de l'invention concerne un procédé pour préparer ou former un amidon thermoplastique, le procédé comprenant :

- mélanger l'amidon de légumineuse et le glycérol, pour obtenir un mélange d'amidon de légumineuse et de glycérol ;
- placer le mélange d'amidon de légumineuse et de glycérol à température ambiante pendant au moins 12 heures, obtenant ainsi une poudre d'amidon gonflé ; et
- extruder la poudre d'amidon gonflé avec l'acide polycarboxylique, et un polyéthylène glycol (PEG) ayant une masse moléculaire d'environ 800 g/mol à environ 3000 g/mol sans l'addition d'un support aqueux, obtenant ainsi l'amidon thermoplastique.

La formulation de la réalisation d'une méthode ou d'une étape de méthode "sans l'ajout d'un support aqueux" fait référence à la réalisation de la méthode ou de l'étape de méthode sans la nécessité ou l'obligation d'ajouter un support aqueux à la méthode ou à l'étape de méthode.

5 L'expression "extruder la poudre d'amidon gonflé avec l'acide polycarboxylique et un PEG ayant une masse moléculaire d'environ 800 g/mol à environ 3000 g/mol sans l'addition d'un support aqueux" se réfère à l'extrusion de la poudre d'amidon gonflé avec l'acide polycarboxylique et le PEG ayant une masse moléculaire d'environ 800 g/mol à environ 3000 g/mol sans la nécessité ou l'obligation d'ajouter un support aqueux à l'étape d'extrusion.

10 Dans un mode de réalisation, l'étape de mélange de l'amidon de légumineuse et du glycérol peut être effectuée sans l'ajout d'un support aqueux.

Dans un mode de réalisation, l'étape consistant à placer le mélange d'amidon de légumineuse et de glycérol à température ambiante pendant au moins 12 heures peut être réalisée sans l'ajout d'un support aqueux.

15 Dans un mode de réalisation, le procédé de préparation d'un amidon thermoplastique peut être réalisé sans l'ajout d'un support aqueux. Sans être lié à la théorie, il est connu que l'amidon peut comprendre de l'eau non ajoutée jusqu'à environ 10% en poids, et donc l'eau présente dans l'amidon peut être suffisante pour réaliser le procédé. Dans un mode de réalisation, aucun support aqueux supplémentaire ou additionnel (tel que l'eau) n'est ajouté au procédé ou aux étapes du procédé.

20 Les termes "support aqueux", "solution aqueuse" ou "milieu aqueux" désignent généralement une solution dans laquelle le solvant comprend, consiste essentiellement ou consiste en eau. Dans certains modes de réalisation, le support aqueux comprend au moins 1 % en volume d'eau. Par exemple, le support aqueux comprend au moins 5%, au moins 10%, au moins 20%, au moins 30%, au moins 40%, au moins 50%, au moins 60%, au moins 70%, au moins 80%, au moins 90%, au moins 95% ou au moins 99% en volume d'eau. Dans des modes de réalisation, le support aqueux est constitué d'eau.

25 Dans certains modes de réalisation, la composition formant du TPS telle qu'enseignée ici peut ne pas comprendre de support aqueux ajouté ou additionnel ou supplémentaire ou complémentaire, tel que l'eau.

30 Tel qu'il est utilisé ici, le terme "légumineuse" englobe toutes les graines séchées de légumineuses. Il existe en général 11 types de légumineuses : les haricots secs, les fèves sèches, les pois secs, les pois chiches, les niébés, les pois d'Angole, les lentilles, les haricots Bambara, les vesces, les lupins et les autres légumineuses.

Le terme "légumineuse" désigne une plante de la famille des Fabaceae (ou Leguminosae), ou le fruit ou la graine d'une telle plante.

Les haricots secs (*Phaseolus* spp. y compris plusieurs espèces de *Vigna*) sont choisis dans le groupe constitué par les haricots Adzuki, les haricots Anasazi, les haricots Appaloosa, les haricots Baby Lima, les haricots Calypso noirs, les haricots noirs Turtle, les haricots rouges Kidney, haricots Great Northern, haricots Jacob's Cattle Trout, haricots Large Faba, haricots Large Lima, haricots Mung, haricots Pink, haricots Pinto, haricots Romano, haricots Scarlet Runner, Tongue of Fire, haricots blancs Kidney et haricots blancs Navy.

Les pois secs (*Pisum* spp.) sont choisis parmi le pois cultivé (*Pisum sativum* var. *sativum*) et le pois protéagineux (*Pisum sativum* var. *arvense*). Les pois secs sont représentés par : les pois à œil noir, les pois verts, les pois Marrowfat, les pois pigeons, les pois jaunes et les pois à œil jaune.

Les pois chiches (*Cicer arietinum*) sont choisis parmi le gramme ou le gramme du Bengale, le garbanzo ou le haricot garbanzo (kabuli), ou le pois d'Égypte.

Vicia faba, également connue sous le nom de fève, de féverole, de haricot faba, de haricot de grande culture, de haricot à rames ou de haricot tic, est une espèce de plante à fleurs de la famille des Fabaceae, originaire d'Afrique du Nord, du sud-ouest et d'Asie du Sud, et largement cultivée ailleurs.

Les lentilles (*Lens Culinaris*) sont choisies parmi les lentilles Beluga, les lentilles brunes, les lentilles vertes françaises, les lentilles vertes ou les lentilles rouges.

Tel qu'il est utilisé ici, le terme "pois" désigne les graines rondes contenues dans la gousse de *Pisum sativum* et de ses sous-espèces, variétés ou cultivars. De préférence, les pois sont des pois jaunes, de préférence des pois jaunes secs, c'est-à-dire des pois jaunes qui ont été récoltés à l'état sec. Les différentes variétés de pois peuvent être par exemple des pois lisses ou des pois ridés. Le terme "pois" peut également désigner le pois chiche ou *Vicia faba*. Le pois chiche (*Cicer arietinum*) est une légumineuse de la famille des Fabaceae, sous-famille des Faboideae. Ses différents types sont diversement connus sous le nom de gramme, ou gramme du Bengale, garbanzo ou haricot garbanzo, ou pois d'Égypte. *Vicia faba*, également connue sous le nom de fève, féverole, haricot faba, haricot de plein champ, haricot à clochettes ou haricot tic, est une espèce de plante à fleurs de la famille des Fabaceae, originaire d'Afrique du Nord, du sud-ouest et d'Asie du Sud, et largement cultivée ailleurs.

Tel qu'il est utilisé ici, le terme "amidon" désigne un carbohydrate polymérique comprenant un grand nombre d'unités de glucose reliées par des liaisons glycosidiques. Tel qu'il est utilisé ici, l'amidon est sous sa forme native. Dans le présent document, le terme "natif" désigne un amidon qui n'a pas été modifié par des méthodes de traitement enzymatique ou chimique. L'amidon natif peut cependant avoir été

modifié par des méthodes physiques telles que le traitement thermique, l'extrusion et/ou la transformation. Selon l'invention, l'amidon peut être précuit et prégélatinisé.

Tel qu'il est utilisé ici, le terme "amidon de légumineuse" englobe l'amidon extrait de tout type de légumineuse.

5 Tel qu'il est utilisé ici, le terme "amidon de pois" englobe l'amidon extrait des pois et qui, dans sa forme native, est riche en amylose (jusqu'à 35%). Selon l'invention, l'amidon de pois peut être isolé à l'aide de techniques telles que le broyage à broches et la classification à l'air. La classification à l'air est la méthode commerciale la plus couramment utilisée pour l'isolation de l'amidon de pois. Ce procédé nécessite un très haut degré de réduction de la taille des particules (obtenu par broyage à broches) afin de séparer les
10 granules d'amidon de la matrice protéique. La principale fraction issue du processus de classification à l'air est la fraction d'amidon à faible teneur en protéines, qui est séparée de la fraction protéique fine au cours du processus. Le concentré d'amidon contient environ 65 % d'amidon. Les protéines résiduelles associées aux granules d'amidon de pois fourrager classés à l'air proviennent de corps protéiques, d'agglomérats, de restes de membranes de chloroplastes (qui enferment le granule d'amidon) et d'une
15 fraction hydrosoluble qui provient probablement de l'amidon déshydraté. Le broyage et le reclassement de la fraction d'amidon éliminent la plupart des corps protéiques et des agglomérats, tandis que le lavage à l'eau entraîne l'élimination de la majeure partie du reste de la protéine fixée. La procédure de purification ci-dessus aboutit à une teneur en protéines de 0,25 % dans l'amidon lavé. La pureté de l'amidon obtenu par traitement humide est supérieure à celle obtenue par classification à l'air. L'amidon
20 de pois lisse a pu être extrait à haut rendement (93,8-96,7%) de sa farine, après extraction des protéines à pH 9 en utilisant différents tamisages (200-60 µm) et conditions de lavage. Les amidons se sont avérés être contaminés principalement par les polysaccharides de la paroi cellulaire (moins de 4 %). La teneur en protéines de l'amidon variait de 0,3 à 0,4 %. (Amidon 54 (2002) 217-234 ; Pea starch: Composition structure and properties - A review). Nastar® est de l'amidon de pois natif provenant de pois jaunes, et
25 un produit commercialisé par Cosucra Warcoing, Belgique. Nastar® comprend au minimum 88% de matière sèche, c'est-à-dire de l'amidon de pois natif. L'amidon de pois utilisé dans la présente invention peut être obtenu auprès de Cosucra Warcoing, Belgique.

Les deux principaux composants de l'amidon sont l'amylose et l'amylopectine. En général, les amidons de légumineuses sont caractérisés par une teneur élevée en amylose (24-65%). Mais la teneur en amylose
30 des amidons de pois lisses, de mutants de pois et de pois ridés varie respectivement de 33,1 à 49,6 %, 8 à 72 % et 60,5 à 88 %. L'amylose, le composant mineur, se compose principalement de résidus D-glucopyranosyl liés en α (1-4) (amylose). Le poids moléculaire de l'amylose varie entre 105 et 106 Da. L'amylopectine est le principal composant de l'amidon de pois fourrager avec un Mw de l'ordre de 107-

109 Da. L'amylopectine est composée de chaînes linéaires de (1-4) résidus d' α -D-glucose reliés par des (1-6)- α -liaisons (5-6%). La taille des granules de l'amidon de pois lisse est variable et varie de 2 à 40 μ m. La plupart des granules sont ovales, bien que l'on trouve également des granules sphériques, ronds elliptiques et de forme irrégulière. L'amidon de pois a une faible température de gélatinisation et la synérèse de l'amidon de pois après gélatinisation est importante.

Dans des modes de réalisation des produits (y compris les compositions de formation de TPS, l'amidon thermoplastique, les films et les produits emballés), des méthodes ou des utilisations tels qu'enseignés ici, l'amidon de légumineuse est de l'amidon de pois, de préférence l'amidon de légumineuse est de l'amidon de pois jaune, de l'amidon de féverole ou de l'amidon de pois chiche.

10 Typiquement, la poudre d'amidon natif utilisée comprend entre 8 et 10% d'eau.

De préférence, l'amidon utilisé est de l'amidon de pois, pouvant être obtenu par fractionnement humide, qui présente une pureté sur masse sèche supérieure ou égale à 95 %, de préférence supérieure ou égale à 98 % (contrairement à l'amidon de pois obtenu par fractionnement sec qui ne présente qu'une pureté d'environ 65 %).

15 Le terme "acide polycarboxylique" désigne un acide carboxylique organique dont la structure chimique contient au moins deux groupes fonctionnels carboxyle (-COOH). Dans certains modes de réalisation, l'acide polycarboxylique est un acide dicarboxylique, un acide tricarboxylique ou un mélange de ceux-ci.

Les exemples préférés sont l'acide tartrique (contenant deux groupes fonctionnels carboxyle) et l'acide citrique (contenant trois groupes fonctionnels carboxyle). Dans des modes de réalisation des produits, méthodes ou utilisations enseignés ici, l'acide polycarboxylique est l'acide citrique ou l'acide tartrique ; de préférence l'acide polycarboxylique est l'acide citrique.

Le terme "polyéthylène glycol" ou "PEG" désigne un composé polyéther comprenant des polymères d'oxyde d'éthylène dérivés du pétrole et ayant de nombreuses applications, de la fabrication industrielle à la médecine. Le PEG est un polymère hydrophile flexible et soluble dans l'eau. Les PEG existent dans de nombreux poids moléculaires différents, indiqués par le nombre qui suit la désignation du PEG. Par exemple, "PEG1000" désigne un polymère PEG ayant un poids moléculaire moyen (Mw) d'environ 1000 daltons (1kDa), "PEG2000" un polymère PEG ayant un poids moléculaire moyen (Mw) d'environ 2000 daltons (2kDa), etc.

Dans des modes de réalisation des produits, méthodes ou utilisations enseignés ici, le PEG a une masse moléculaire d'environ 1000 g/mol à environ 2500 g/mol ; de préférence le PEG a une masse moléculaire d'environ 1500 g/mol à environ 2500 g/mol ; plus préférablement le PEG a une masse moléculaire d'environ 2000 g/mol. En substance, cela implique que l'on utilise de préférence le PEG1000 à PEG2500

(ayant respectivement une masse moléculaire moyenne d'environ 1000 et 2500 daltons), et plus préférentiellement le PEG2000 (PEG ayant une masse moléculaire moyenne d'environ 2000). Dans des modes de réalisation, le PEG a une masse moléculaire d'environ 1500 g/mol à environ 2500 g/mol, d'environ 1600 g/mol à environ 2400 g/mol, ou d'environ 1800 g/mol à environ 2200 g/mol. Un tel PEG permet avantageusement de former un amidon thermoplastique qui peut être utilisé pour préparer un film TPS ayant des propriétés mécaniques satisfaisantes et une bonne solubilité même dans l'eau froide.

Dans des modes de réalisation, les méthodes telles qu'enseignées ici peuvent comprendre :

- mélanger l'amidon de légumineuse et le glycérol, pour obtenir un mélange d'amidon de légumineuse et de glycérol ;
- placer le mélange d'amidon de légumineuse et de glycérol à température ambiante pendant au moins 12 heures, ce qui permet d'obtenir une poudre d'amidon gonflé ;
- l'extrusion de la poudre d'amidon gonflé avec l'acide polycarboxylique et le PEG ; et
- collecte de l'amidon thermoplastique.

Dans certains modes de réalisation, l'extrusion de la poudre d'amidon gonflé avec l'acide polycarboxylique et le PEG peut être effectuée pendant environ 1 minute à environ 15 minutes. Dans certains cas, l'extrusion de la poudre d'amidon gonflé avec l'acide polycarboxylique et le PEG peut être réalisée pendant environ 1,5 minute à environ 10 minutes, environ 2 minutes à environ 8 minutes, environ 2,5 minutes à environ 6 minutes, ou environ 3 minutes à environ 5 minutes. Dans certains modes de réalisation, l'extrusion de la poudre d'amidon gonflé avec l'acide polycarboxylique et le PEG peut être effectuée pendant environ 1 minute à environ 5 minutes, de préférence pendant environ 2 minutes à environ 4 minutes ou pendant environ 2,5 minutes à environ 3,5 minutes. Un tel temps d'extrusion permet avantageusement d'obtenir un film ayant de meilleures propriétés mécaniques telles qu'une elongation à la rupture et/ou une résistance à la rupture accrus.

Dans certains modes de réalisation, l'extrusion de la poudre d'amidon gonflé avec l'acide polycarboxylique et le PEG peut être réalisée à une température comprise entre 105°C et 145°C environ. Dans certains cas, l'extrusion de la poudre d'amidon gonflé avec l'acide polycarboxylique et le PEG peut être réalisée à une température d'environ 105°C à environ 140°C, d'environ 105°C à environ 135°C, d'environ 105°C à environ 130°C, d'environ 105°C à environ 125°C, ou d'environ 105°C à environ 120°C. Dans certains modes de réalisation, l'extrusion de la poudre d'amidon gonflé avec l'acide polycarboxylique et le PEG peut être réalisée à une température d'environ 105°C à environ 115°C.

Dans des modes de réalisation des méthodes ou des utilisations enseignées ici, l'extrusion de la poudre d'amidon gonflé avec l'acide polycarboxylique et le PEG peut être effectuée pendant environ 1 minute à environ 15 minutes à environ 105°C à environ 145°C. Dans certains cas, l'extrusion de la poudre d'amidon

gonflé avec l'acide polycarboxylique et le PEG peut être réalisée pendant environ 1,5 minute à environ 10 minutes, environ 2 minutes à environ 8 minutes, environ 2,5 minutes à environ 6 minutes, ou environ 3 minutes à environ 5 minutes à environ 105°C à environ 145°C. Dans certains modes de réalisation, l'extrusion de la poudre d'amidon gonflé avec l'acide polycarboxylique et le PEG peut être effectuée pendant environ 1 minute à environ 5 minutes à environ 105°C à environ 115°C ; de préférence pendant environ 2 minutes à environ 4 minutes à environ 105°C à environ 145°C ; plus préférentiellement pendant environ 2,5 minutes à environ 3,5 minutes à environ 105°C à environ 145°C. Une telle étape d'extrusion permet avantageusement d'obtenir un film présentant de meilleures propriétés mécaniques telles qu'une élongation à la rupture accru et/ou une résistance à la rupture accrue.

Dans certains cas, l'extrusion de la poudre d'amidon gonflé avec l'acide polycarboxylique et le PEG peut être effectuée pendant environ 2,5 minutes à environ 3,5 minutes à environ 105°C à environ 145°C ou à des rapports température/temps égaux. Dans certains cas, l'extrusion de la poudre d'amidon gonflé avec l'acide polycarboxylique et le PEG est effectuée pendant environ 2,5 minutes à environ 3,5 minutes à environ 105°C à environ 140°C, à environ 105°C à environ 135°C, à environ 105°C à environ 130°C, à environ 105°C à environ 125°C, à environ 105°C à environ 120°C, ou à des rapports température/temps égaux. Dans certains modes de réalisation, l'extrusion de la poudre d'amidon gonflé avec l'acide polycarboxylique et le PEG est effectuée pendant environ 2,5 minutes à environ 3,5 minutes à environ 105°C à environ 115°C ou à des rapports température/temps égaux.

Dans des modes de réalisation des méthodes ou utilisations enseignées ici, avant l'étape d'extrusion, la poudre d'amidon gonflé peut être mélangée avec un acide polycarboxylique et un polyéthylène glycol (PEG) ayant une masse moléculaire d'environ 800 g/mol à environ 3000 g/mol sans l'addition d'un support aqueux. Cette étape de mélange ou de pré-mélange permet de mélanger les composés de manière homogène avant de les ajouter dans une extrudeuse.

Dans des modes de réalisation des méthodes enseignées ici, le mélange de la poudre d'amidon gonflé avec l'acide polycarboxylique et le PEG peut être effectué pendant environ 2,5 minutes à environ 3,5 minutes entre environ 105°C et environ 145°C. Dans des modes de réalisation des méthodes enseignées ici, le mélange de la poudre d'amidon gonflé avec l'acide polycarboxylique et le PEG peut être effectué pendant environ 2,5 minutes à environ 3,5 minutes à environ 105°C à environ 140°C, à environ 105°C à environ 135°C, à environ 105°C à environ 130°C, à environ 105°C à environ 125°C, à environ 105°C à environ 120°C, ou à environ 105°C à environ 115°C.

Dans des modes de réalisation des méthodes enseignées ici, le mélange de la poudre d'amidon gonflé avec l'acide polycarboxylique et le PEG peut être effectué pendant environ 1 minute à environ 15 minutes. Dans certains modes de réalisation, le mélange de la poudre d'amidon gonflé avec l'acide

polycarboxylique et le PEG peut être effectué pendant environ 1,5 minute à environ 10 minutes, environ 2 minutes à environ 8 minutes, environ 2,5 minutes à environ 6 minutes, ou environ 3 minutes à environ 5 minutes.

5 Dans certains modes de réalisation, le mélange de la poudre d'amidon gonflé avec l'acide polycarboxylique et le PEG peut être effectué à température ambiante, c'est-à-dire à une température comprise entre 15°C et 25°C, par exemple à environ 20°C. Dans des modes de réalisation des méthodes enseignées ici, le mélange de la poudre d'amidon gonflé avec l'acide polycarboxylique et le PEG peut être effectué à température ambiante pendant environ 1 minute à environ 15 minutes. Dans certains modes de réalisation, le mélange de la poudre d'amidon gonflé avec l'acide polycarboxylique et le PEG peut être
10 effectué à température ambiante pendant environ 1,5 minute à environ 10 minutes, environ 2 minutes à environ 8 minutes, environ 2,5 minutes à environ 6 minutes, ou environ 3 minutes à environ 5 minutes. Par exemple, l'étape de mélange peut être réalisée dans une chambre de mélange de l'extrudeuse afin de mélanger les composés de manière homogène avant l'extrusion.

Un aspect de la présente invention prévoit donc une composition pour former un amidon
15 thermoplastique ("composition formant du TPS", brièvement appelée ici "composition"), la composition comprenant de l'amidon de légumineuse, du glycérol, un acide polycarboxylique, et un polyéthylène glycol (PEG) ayant une masse moléculaire d'environ 800 g/mol à environ 3000 g/mol. En substance, cela implique l'utilisation de PEG800 à PEG3000 (ayant respectivement un poids moléculaire moyen d'environ 800 et 3000 Dalton).

20 Un aspect prévoit l'utilisation de la composition telle qu'enseignée ici pour former un amidon thermoplastique (TPS) ; de préférence selon les méthodes telles qu'enseignées ici. Ainsi, un aspect prévoit l'utilisation d'une composition comprenant de l'amidon de légumineuses, du glycérol, un acide polycarboxylique, et un polyéthylène glycol (PEG) ayant une masse moléculaire d'environ 800 g/mol à environ 3000 g/mol, pour former un amidon thermoplastique (TPS), de préférence pour former un TPS
25 selon les méthodes telles que définies ici.

Dans des modes de réalisation des produits, méthodes ou utilisations enseignés ici, les quantités suivantes de composants peuvent être utilisées, ou la composition formant du TPS peut comprendre, consister essentiellement en, ou consister en :

- d'environ 60 % à environ 95 % en poids d'amidon de légumineuse ;
- 30 - d'environ 2% à environ 30% en poids de glycérol ;
- d'environ 1,0% à environ 3,0% en poids de l'acide polycarboxylique ; et/ou
- d'environ 1,0% à environ 3,0% en poids du PEG.

Dans des modes de réalisation des produits, méthodes ou utilisations enseignés ici, la composition formant du TPS comprend d'environ 60 % à environ 95 % en poids, d'environ 65 % à environ 90 % en poids, d'environ 70 % à environ 85 % en poids, d'environ 70 % à environ 80 % en poids, ou d'environ 75 % à environ 80 % en poids d'amidon de légumineuse.

5 De préférence, ladite composition formant du TPS comprend, consiste essentiellement en, ou consiste en :

- d'environ 65 % à environ 90 % en poids d'amidon de légumineuse ;
- d'environ 10 % à environ 25 % en poids de glycérol ;
- d'environ 1,5% à environ 3,0% en poids de l'acide polycarboxylique ; et/ou

10 - d'environ 1,5 % à environ 3,0 % en poids du PEG.

De préférence, ladite composition formant du TPS comprend, consiste essentiellement en, ou consiste en :

- d'environ 70 % à environ 80 % en poids d'amidon de légumineuse ;
- d'environ 10 % à environ 25 % en poids de glycérol ;
- 15 - d'environ 1,5% à environ 3,0% en poids de l'acide polycarboxylique ; et/ou
- d'environ 1,5 % à environ 3,0 % en poids du PEG.

Dans des modes de réalisation des produits, méthodes ou utilisations tels qu'enseignés ici, la composition formant du TPS peut en outre comprendre une gomme naturelle ; de préférence une gomme naturelle choisie dans le groupe constitué par : l'alginate de sodium, la gomme gellane, la gomme xanthane, l'agar, 20 l'acide alginique, la carraghénane, la gomme arabique, la gomme ghatti, la gomme adragante, la gomme karaya, la gomme guar, la gomme de caroube, le bêta-glucane, la gomme dammar, le glucomannane, les enveloppes de graines de psyllium et la gomme tara. Dans certains modes de réalisation, ladite gomme naturelle peut être une gomme naturelle obtenue à partir d'algues, une gomme naturelle produite par fermentation bactérienne, ou une gomme naturelle obtenue à partir de ressources botaniques non 25 marines.

Un autre aspect prévoit un amidon thermoplastique (TPS) obtenu à partir de la composition telle qu'enseignée ici.

Un autre aspect prévoit un TPS pouvant être obtenu ou obtenu par les méthodes telles qu'enseignées ici ou par l'utilisation telle qu'enseignée ici.

30 Un aspect connexe ou un mode de réalisation prévoit un TPS ou une composition formant un TPS comprenant (y compris consistant essentiellement en ou consistant en) de l'amidon de légumineuse, du glycérol, un acide polycarboxylique, et un PEG ayant une masse moléculaire d'environ 800 g/mol à environ

3000 g/mol. Dans des modes de réalisation, la composition formant le TPS ou le TPS comprend de l'amidon de légumineuse, du glycérol, de l'acide citrique et un PEG ayant une masse moléculaire d'environ 800 g/mol à environ 3000 g/mol. Dans des modes de réalisation, la composition formant le TPS ou le TPS comprend de l'amidon de légumineuse, du glycérol, de l'acide tartrique et un PEG ayant une masse moléculaire d'environ 800 g/mol à environ 3000 g/mol.

Dans des modes de réalisation, le TPS ou la composition formant le TPS comprend (y compris consiste essentiellement en ou consiste en) de l'amidon de pois, du glycérol, un acide polycarboxylique et un PEG ayant une masse moléculaire d'environ 800 g/mol à environ 3000 g/mol. Dans certains modes de réalisation, le TPS ou la composition formant le TPS comprend de l'amidon de pois, du glycérol, de l'acide citrique et un PEG ayant une masse moléculaire d'environ 800 g/mol à environ 3000 g/mol. Dans des modes de réalisation, la composition formant le TPS ou le TPS comprend de l'amidon de pois, du glycérol, de l'acide tartrique et un PEG ayant une masse moléculaire d'environ 800 g/mol à environ 3000 g/mol.

Dans des modes de réalisation, le TPS ou la composition formant le TPS peut comprendre (y compris peut consister essentiellement en ou peut consister en) de l'amidon de légumineuse, du glycérol, un acide polycarboxylique et un PEG ayant une masse moléculaire d'environ 1000 g/mol à environ 2500 g/mol ou d'environ 1500 g/mol à environ 2500 g/mol. Dans des modes de réalisation, la composition formant un TPS ou un TPS comprend de l'amidon de légumineuse, du glycérol, de l'acide citrique et un PEG ayant une masse moléculaire d'environ 1000 g/mol à environ 2500 g/mol ou d'environ 1500 g/mol à environ 2500 g/mol. Dans certains modes de réalisation, le TPS ou la composition formant le TPS comprend de l'amidon de légumineuses, du glycérol, de l'acide tartrique et un PEG ayant une masse moléculaire d'environ 1000 g/mol à environ 2500 g/mol ou d'environ 1500 g/mol à environ 2500 g/mol.

Dans des modes de réalisation, le TPS ou la composition formant le TPS comprend (y compris consiste essentiellement en ou consiste en) de l'amidon de pois, du glycérol, un acide polycarboxylique et un PEG ayant une masse moléculaire d'environ 1000 g/mol à environ 2500 g/mol ou d'environ 1500 g/mol à environ 2500 g/mol. Dans des modes de réalisation, la composition formant le TPS ou le TPS comprend de l'amidon de pois, du glycérol, de l'acide citrique et un PEG ayant une masse moléculaire d'environ 1000 g/mol à environ 2500 g/mol ou d'environ 1500 g/mol à environ 2500 g/mol. Dans certains modes de réalisation, le TPS ou la composition formant le TPS comprend de l'amidon de pois, du glycérol, de l'acide tartrique et un PEG ayant une masse moléculaire d'environ 1000 g/mol à environ 2500 g/mol ou d'environ 1500 g/mol à environ 2500 g/mol.

De telles compositions formant du TPS ou du TPS permettent de manière satisfaisante de préparer un film soluble dans l'eau froide ayant une bonne solubilité et de bonnes propriétés mécaniques, et ayant l'épaisseur et la transparence requises pour leurs applications.

Un autre aspect concerne un film soluble dans l'eau froide préparé à partir de l'amidon thermoplastique tel que défini ici. Dans des modes de réalisation, le comprend (y compris consiste essentiellement en ou consiste en) de l'amidon de légumineuse, du glycérol, un acide polycarboxylique (par exemple de l'acide citrique ou de l'acide tartrique), et un PEG ayant une masse moléculaire d'environ 800 g/mol à environ 3000 g/mol (et aucun support aqueux). De préférence, l'amidon de légumineuse est de l'amidon de pois, plus préférentiellement de l'amidon de pois jaune, de l'amidon de féverole ou de l'amidon de pois chiche. Sans vouloir être lié à une quelconque théorie, on pense que les différents composants sont (totalement ou partiellement) liés sous forme d'esters/éthers et/ou par des liaisons hydrogène à l'amidon de légumineuses.

- 5 Les termes "film", "film thermoplastique", "film d'amidon thermoplastique" ou "film TPS" peuvent être utilisés de manière interchangeable dans le présent document.

Les expressions "soluble dans l'eau froide" ou "soluble dans un milieu aqueux à température ambiante" peuvent être utilisées indifféremment dans le présent document.

- 15 Le terme "eau froide", tel qu'il est utilisé ici, désigne tout milieu aqueux à température ambiante (et n'est pas limité à l'eau à température ambiante, mais de préférence à celle-ci).

L'expression "température ambiante" désigne une température comprise entre 15°C et 25°C, par exemple environ 20°C.

- Par conséquent, dans certains modes de réalisation, le film peut être soluble dans un milieu aqueux à température ambiante, par exemple dans un milieu aqueux à une température comprise entre 15°C et 25°C, par exemple à environ 20°C. Par exemple, le film peut être soluble dans un milieu aqueux à une température comprise entre 18°C et 22°C.
- 20

- Dans des modes de réalisation du film tels qu'enseignés ici, le film a une solubilité dans un milieu aqueux à température ambiante (c'est-à-dire entre 15 et 25°C, par exemple à 20°C) supérieure à 65%, telle qu'au moins 70%, au moins 75% ; de préférence au moins 80% ou plus, telle qu'au moins 85%, ou au moins 90%, ou au moins 99%, ou 100%. Ces films ont une solubilité suffisante dans l'eau froide (par exemple, dans l'eau à une température comprise entre 15 et 25°C, par exemple à 20°C), comme souhaité ou requis pour certaines applications telles qu'enseignées ici.
- 25

- La solubilité du film peut être déterminée par des méthodes connues dans l'art. Par exemple, la solubilité du film peut être déterminée en dissolvant une quantité prédéterminée (par exemple, 1 gramme) du film dans une quantité (par exemple, 20 ml) d'eau telle que de l'eau distillée ; en mélangeant la solution par exemple avec un vortex (par exemple, pendant 2 minutes) ; en centrifugeant la solution (par exemple, à 4000 tours/minute pendant 10 minutes) ; en lyophilisant la solution supérieure ; et en séchant le précipité
- 30

obtenu par exemple dans un four sous vide (par exemple, à 60°C pendant au moins 5 heures). La solubilité (en pourcentage) peut alors être calculée comme le rapport entre le poids du précipité obtenu et séché et le poids du film au départ, multiplié par 100. Par exemple, dans le cas où le poids du précipité séché obtenu est de 0,76 g et le poids du film au départ est de 1,00 g, la solubilité (en pourcentage) est de 76%, c'est-à-dire $100 \times 0,76/1,00$.

Dans des modes de réalisation du film tels qu'enseignés ici, le film a une élongation à la rupture d'au moins 5 %, tel qu'au moins 10 %. Dans certains modes de réalisation, le film présente une élongation à la rupture d'au moins 11 %, au moins 12 %, au moins 13 %, au moins 14 % ou au moins 15 %. Ces films présentent des propriétés mécaniques satisfaisantes.

L'élongation à la rupture (en pourcentage) peut être mesuré par exemple en utilisant une machine de traction de Zwick Roell Z2.5, avec un capteur de charge de type XForce P de force nominale 2500N. Spécificités des DogBones : environ 9 mm de largeur aux extrémités et environ 3 mm de largeur dans le segment central. De préférence, l'élongation à la rupture du film est mesurée après conditionnement du film dans une atmosphère contrôlée entre 40% et 70% d'humidité relative pendant 5h à 24h. Par exemple, l'élongation à la rupture du film est mesurée après conditionnement du film dans une atmosphère contrôlée entre 40 % et 70 % d'humidité relative pendant 10 à 16 heures. Plus préférablement, l'élongation à la rupture du film est mesurée après conditionnement du film dans une atmosphère contrôlée à 60% d'humidité relative pendant 12h.

Dans des modes de réalisation du film tels qu'enseignés ici, le film a une élongation à la rupture d'au moins 5 %, par exemple d'au moins 10 %, après conditionnement du film dans une atmosphère contrôlée entre 40 % et 70 % d'humidité relative pendant 5 heures à 24 heures, par exemple après conditionnement du film dans une atmosphère contrôlée à 60 % d'humidité relative pendant 12 heures. Dans certains modes de réalisation, le film présente une élongation à la rupture d'au moins 11 %, d'au moins 12 %, d'au moins 13 %, d'au moins 14 % ou d'au moins 15 % après conditionnement du film dans une atmosphère contrôlée entre 40 % et 70 % d'humidité relative pendant 5 heures à 24 heures, par exemple après conditionnement du film dans une atmosphère contrôlée à 60 % d'humidité relative pendant 12 heures. Ces films présentent des propriétés d'élongation à la rupture satisfaisantes.

Dans des modes de réalisation du film tels qu'enseignés ici, le film a une résistance à la rupture d'au moins 2 MPa, comme au moins 3 MPa, au moins 4 MPa, au moins 5 MPa, au moins 6 MPa, au moins 8 MPa ou au moins 10 MPa. Dans certains modes de réalisation, le film présente une résistance à la rupture d'au moins 12 MPa, par exemple d'au moins 14 MPa ou d'au moins 16 MPa. Dans des modes de réalisation, le film a une résistance à la rupture de 2 MPa à 20 MPa, par exemple de 3 MPa à 10 MPa. De tels films présentent des propriétés mécaniques satisfaisantes.

La résistance (en MPa) peut être mesurée par exemple à l'aide d'une machine de traction de Zwick Roell Z2.5, avec un capteur de charge de type XForce P de force nominale 2500N. Spécificités des DogBones : environ 9 mm de largeur aux extrémités et environ 3 mm de largeur dans le segment central. De préférence, la résistance à la rupture du film est mesurée après conditionnement du film dans une atmosphère contrôlée entre 40% et 70% d'humidité relative pendant 5h à 24h. Par exemple, la résistance à la rupture du film est mesurée après conditionnement du film dans une atmosphère contrôlée entre 40 et 70 % d'humidité relative pendant 10 à 16 heures. Plus préférentiellement, la résistance à la rupture du film est mesurée après conditionnement du film dans une atmosphère contrôlée à 60% d'humidité relative pendant 12h.

Dans des modes de réalisation du film tels qu'enseignés ici, le film a une résistance à la rupture d'au moins 2 MPa, par exemple d'au moins 3 MPa, d'au moins 4 MPa, d'au moins 5 MPa, d'au moins 6 MPa, d'au moins 8 MPa ou d'au moins 10 MPa après conditionnement du film dans une atmosphère contrôlée entre 40 % et 70 % d'humidité relative pendant 5 heures à 24 heures, par exemple après conditionnement du film dans une atmosphère contrôlée à 60 % d'humidité relative pendant 12 heures. Dans certains modes de réalisation, le film présente une résistance à la rupture d'au moins 12 MPa, par exemple d'au moins 14 MPa, ou d'au moins 16 MPa. Dans des modes de réalisation, le film a une résistance à la rupture de 2 MPa à 20 MPa, par exemple de 3 MPa à 10 MPa après conditionnement du film dans une atmosphère contrôlée entre 40% et 70% d'humidité relative pendant 5h à 24h, par exemple après conditionnement du film dans une atmosphère contrôlée à 60% d'humidité relative pendant 12h. Ces films présentent une résistance à la rupture satisfaisante.

Dans des modes de réalisation du film tels qu'enseignés ici, le film a une elongation à la rupture d'au moins 5 % et une résistance à la rupture d'au moins 2 MPa, comme au moins 3 MPa, au moins 4 MPa, au moins 5 MPa, au moins 6 MPa, au moins 8 MPa ou au moins 10 MPa. Dans des modes de réalisation du film tels qu'enseignés ici, le film a une elongation à la rupture d'au moins 10% et une résistance à la rupture d'au moins 2 MPa, tel qu'au moins 3 MPa, au moins 4 MPa, au moins 5MPa, au moins 6 MPa, au moins 8 MPa, ou au moins 10 MPa. De tels films présentent des propriétés mécaniques satisfaisantes.

Dans des modes de réalisation du film tels qu'enseignés ici, le film a une solubilité dans un milieu aqueux à température ambiante (entre 15 et 25 °C, par exemple à 20 °C) supérieure à 65 %, d'au moins 70 %, d'au moins 75 % ou d'au moins 80 %, une elongation à la rupture d'au moins 5 % et une résistance à la rupture d'au moins 2 MPa, par exemple d'au moins 3 MPa, d'au moins 4 MPa ou d'au moins 5 MPa. Dans des modes de réalisation du film tels qu'enseignés ici, le film a une solubilité dans un milieu aqueux à température ambiante (entre 15 et 25 °C, par exemple à 20 °C) d'au moins 70 %, une elongation à la rupture d'au moins 10 %, et une résistance à la rupture d'au moins 2 MPa, par exemple au moins 3 MPa,

au moins 4 MPa ou au moins 5 MPa. De préférence, les films tels qu'enseignés ici ont une solubilité dans un milieu aqueux à température ambiante (entre 15 et 25 °C, par exemple à 20 °C) d'au moins 80 %, une élongation à la rupture d'au moins 10 %, et une résistance à la rupture d'au moins 5 MPa. Ces films présentent une solubilité et des propriétés mécaniques satisfaisantes, notamment une résistance et une flexibilité.

Dans des modes de réalisation du film tels qu'enseignés ici, le film a une épaisseur de 15 µm à 200 µm ; de préférence le film a une épaisseur de 30 µm à 150 µm, plus préférablement le film a une épaisseur de 30 µm à 100 µm, tel que de 30 µm à 75 µm ou de 75 µm à 100 µm. Dans des modes de réalisation du film tels qu'enseignés ici, le film est transparent et/ou flexible.

10 Un autre aspect prévoit un procédé pour préparer un film, tel qu'un film soluble dans l'eau froide, de préférence un film tel que défini ici, le procédé comprenant :

- préparer un amidon thermoplastique (TPS) selon les méthodes telles qu'enseignées ici, selon l'utilisation telle que définie ici, ou fournir un TPS tel que défini ici ; et
- thermopresser, couler ou calandrer l'amidon thermoplastique, pour obtenir le film.

15 Par conséquent, un aspect prévoit un procédé pour préparer un film d'amidon thermoplastique, tel qu'un film d'amidon thermoplastique soluble dans l'eau froide, le procédé comprenant :

- mélanger l'amidon de légumineuse et le glycérol, pour obtenir un mélange d'amidon de légumineuse et de glycérol ;
- placer le mélange d'amidon de légumineuse et de glycérol à température ambiante pendant au moins 12 heures, ce qui permet d'obtenir une poudre d'amidon gonflé ;
- extruder la poudre d'amidon gonflé avec un acide polycarboxylique et un polyéthylène glycol (PEG) ayant une masse moléculaire d'environ 800 g/mol à environ 3000 g/mol sans l'ajout d'un support aqueux, obtenant ainsi un amidon thermoplastique ; et
- thermopresser, couler ou calandrer l'amidon thermoplastique, pour obtenir le film d'amidon thermoplastique. Ce film d'amidon thermoplastique est avantageusement un film soluble dans l'eau froide, adapté à l'emballage d'une composition anhydre telle qu'une composition de lavage de la vaisselle, un détergent pour le linge, une composition de nettoyage des toilettes, une composition d'assouplissement des tissus, une composition de sel de bain ou une composition alimentaire.

30 Le terme "extrusion" englobe tout procédé de formation de films de biopolymère en forme de feuille. Par essence, le procédé d'extrusion englobe un processus de fabrication à grand volume dans lequel des granulés thermoplastiques bruts sont chauffés (fondus) et formés en un profilé continu. L'extrusion

produit des articles tels que des films et des feuilles, ainsi que des revêtements thermoplastiques. Ce processus commence par l'introduction de la matière bioplastique (granules, pellets, flocons ou poudres) dans l'extrudeuse. Le matériau est progressivement chauffé (fondu) par l'énergie mécanique générée par la rotation des vis et, si nécessaire, par des appareils de chauffage disposés le long de l'extrudeuse. Le biopolymère fondu est ensuite forcé dans une matrice, qui donne au polymère une forme qui durcit lors du refroidissement.

Le terme "thermopressage", "pressage thermique" ou "pressage à chaud" englobe toute technologie dans laquelle un film biopolymère est pris en sandwich entre deux plaques (chauffées), formant ainsi un film réduit de l'épaisseur requise.

- 10 Alternativement au thermopressage, le biopolymère peut être coulé sous forme de feuille pour une grande variété d'utilisations courantes. Dans le procédé de coulée de film, le processus comprend l'évaporation (sous vide ou non) du solvant dans lequel le matériau est facilement soluble, puis le polymère fondu est généralement extrudé à travers une matrice à fente sur un rouleau refroidisseur à refroidissement interne, puis passe à travers une série de rouleaux qui détermineront la nature et les propriétés du film coulé, y compris son épaisseur. Le film coulé est ensuite coupé selon les besoins par des scies, des cisailles ou des méthodes à fil chaud.

- Une autre alternative consiste à transformer le biopolymère en un film par calandrage. Le calandrage est le procédé qui consiste à former une feuille continue de taille contrôlée en comprimant un matériau thermoplastique ramolli entre deux ou plusieurs rouleaux horizontaux. Le biopolymère (par exemple en poudre ou en granulés) est d'abord fluxé, c'est-à-dire chauffé et travaillé jusqu'à ce qu'il atteigne une consistance fondue ou pâteuse, puis déchargé sur une calandre (comprenant par exemple des rouleaux de calandrage), soit en bande continue, soit par lots. Lorsqu'une extrudeuse est utilisée pour le fluxage, l'extrudat est directement introduit dans la calandre. Alternativement, le biopolymère peut dans certains cas être alimenté directement à la calandre. Après son passage dans la calandre, la feuille continue de plastique chaud est décollée du dernier rouleau de la calandre à l'aide d'un petit rouleau de décapage à vitesse plus élevée. La feuille chaude est refroidie lorsqu'elle passe sur une série de tambours de refroidissement. Le film ou la feuille est finalement découpé en feuilles individuelles ou enroulé en un rouleau continu.

- Dans des modes de réalisation des méthodes enseignées ici, le thermopressage peut être effectué pendant environ 8 minutes à environ 12 minutes à environ 115 °C à environ 125 °C et environ 10 bars à environ 12 bars.

Dans des modes de réalisation des méthodes enseignées ici, le thermopressage peut comprendre les étapes préalables de mise en contact de l'amidon extrudé avec le système de thermopressage ; et/ou de pressage et d'enfoncement alternés de l'amidon extrudé.

Un autre aspect prévoit l'utilisation d'un film soluble dans l'eau froide tel que défini ici ou un film soluble dans l'eau froide obtenu par les méthodes telles que définies ici, pour emballer une composition, de préférence une composition anhydre. Dans certains modes de réalisation, la composition peut être une composition pour le lavage de la vaisselle, un détergent pour le linge, une composition pour le nettoyage des toilettes, une composition pour l'adoucissement des tissus, une composition de sel de bain ou une composition alimentaire. Dans certains modes de réalisation, la composition peut être sous forme de granulés, ou la composition peut être sous forme liquide.

Un autre aspect concerne une composition emballée pour la délivrance d'une composition, telle qu'une composition anhydre, dans un milieu aqueux, la composition emballée comprenant :

- un récipient constitué du film tel que défini ici, et
- une composition à l'intérieur du récipient ; de préférence, la composition est une composition de lavage de la vaisselle, un détergent pour le linge, une composition de nettoyage des toilettes, une composition d'adoucissement des tissus, une composition de sel de bain ou une composition alimentaire.

Dans des modes de réalisation, le film peut être un film obtenu par les méthodes telles que définies ici.

Un autre aspect concerne un procédé pour délivrer une composition, telle qu'une composition anhydre, à un milieu aqueux, le procédé comprenant la mise en contact de la composition emballée telle que définie ici avec le milieu aqueux ; de préférence l'immersion de la composition emballée telle que définie ici dans le milieu aqueux.

La présente demande prévoit également des aspects et des modes de réalisation tels que décrits dans les Indications suivantes :

Indication 1 : Procédé de préparation d'un amidon thermoplastique, le procédé comprenant :

- mélanger l'amidon de légumineuse et le glycérol, pour obtenir un mélange d'amidon de légumineuse et de glycérol ;
- placer le mélange d'amidon de légumineuse et de glycérol à température ambiante pendant au moins 12 heures, obtenant ainsi une poudre d'amidon gonflé ; et

- extruder la poudre d'amidon gonflé avec un acide polycarboxylique et un polyéthylène glycol (PEG) ayant une masse moléculaire d'environ 800 g/mol à environ 3000 g/mol sans l'addition d'un support aqueux, obtenant ainsi l'amidon thermoplastique.

Indication 2 : Procédé selon l'indication 1, dans lequel l'extrusion de la poudre d'amidon gonflé avec l'acide polycarboxylique et le PEG est effectuée pendant environ 1 minute à environ 15 minutes à une température d'environ 105°C à environ 145°C ou à des rapports température/temps égaux.

Indication 3 : Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel avant l'étape d'extrusion, la poudre d'amidon gonflé est mélangée avec un acide polycarboxylique et un polyéthylène glycol (PEG) ayant une masse moléculaire d'environ 800 g/mol à environ 3000 g/mol sans l'ajout d'un support aqueux.

- 10 Indication 4 : Procédé selon l'une quelconque des indications 1 à 3, dans lequel l'acide polycarboxylique est l'acide citrique ou l'acide tartrique ; de préférence, dans lequel l'acide polycarboxylique est l'acide citrique.

- 15 Indication 5 : Procédé selon l'une quelconque des indications 1 à 4, dans lequel le PEG a une masse moléculaire d'environ 1000 g/mol à environ 2500 g/mol ; de préférence, dans lequel le PEG a une masse moléculaire d'environ 1500 g/mol à environ 2500 g/mol.

Indication 6 : Procédé selon l'une quelconque des indications 1 à 5, dans lequel les quantités suivantes de composants sont utilisées :

- d'environ 60 % à environ 95 % en poids d'amidon de légumineuse ;
- d'environ 2 % à environ 30 % en poids de glycérol ;
- 20 - d'environ 1,0% à environ 3,0% en poids de l'acide polycarboxylique ; et/ou
- d'environ 1,0% à environ 3,0% en poids du PEG.

Indication 7 : Procédé selon l'une quelconque des indications 1 à 6, dans lequel l'amidon de légumineuse est de l'amidon de pois ; de préférence, dans lequel l'amidon de légumineuse est de l'amidon de pois jaune, de l'amidon de fève ou de l'amidon de pois chiche.

- 25 Indication 8 : Utilisation d'une composition comprenant de l'amidon de légumineuse, du glycérol, un acide polycarboxylique et un polyéthylèneglycol (PEG) ayant une masse moléculaire d'environ 800 g/mol à environ 3000 g/mol, pour former un amidon thermoplastique (TPS) selon le procédé tel que défini dans l'une quelconque des indications 1 à 7.

- 30 Indication 9 : Amidon thermoplastique (TPS) obtenu par le procédé selon l'une quelconque des indications 1 à 7 ou par l'utilisation selon l'indication 8.

Indication 10 : Le TPS selon l'indication 9, comprenant de l'amidon de légumineuse, du glycérol, un acide polycarboxylique, et un polyéthylène glycol (PEG) ayant une masse moléculaire d'environ 800 g/mol à environ 3000 g/mol.

5 Indication 11 : Film soluble dans l'eau froide préparé à partir de l'amidon thermoplastique tel que défini dans l'indication 9 ou 10.

Indication 12 : Film soluble dans l'eau froide selon l'indication 11, dans lequel le film est transparent et/ou flexible ; et/ou dans lequel le film a une épaisseur de 15 µm à 200 µm ; de préférence dans lequel le film a une épaisseur de 20 µm à 120 µm.

10 Indication 13 : Procédé de préparation d'un film, de préférence un film soluble dans l'eau froide tel que défini dans l'indication 11 ou 12, le procédé comprenant :

- préparer un amidon thermoplastique (TPS) selon la méthode de l'une quelconque des indications 1 à 7, selon l'utilisation de l'indication 8, ou fournir un TPS tel que défini dans l'indication 9 ou 10 ; et
- thermopresser, couler ou calandrer de l'amidon thermoplastique, pour obtenir le film.

15 Indication 14 : Utilisation d'un film soluble dans l'eau froide tel que défini dans l'indication 11 ou 12, pour emballer une composition anhydre ; de préférence, dans laquelle la composition est une composition de lavage de la vaisselle, un détergent pour le linge, une composition de nettoyage des toilettes, une composition d'adoucissement des tissus, une composition de sel de bain ou une composition alimentaire.

20 Indication 15 : Composition emballée pour la délivrance d'une composition dans un milieu aqueux, la composition emballée comprenant :

- un récipient constitué du film tel que défini dans l'indication 11 ou 12, et
 - une composition anhydre à l'intérieur du récipient ; de préférence, la composition est une composition pour le lavage de la vaisselle, un détergent pour le linge, une composition pour le nettoyage des toilettes, une composition pour l'adoucissement des tissus, une composition de sel de bain ou une composition alimentaire.
- 25

Les aspects et les modes de réalisation ci-dessus sont également étayés par les exemples non limitatifs suivants.

EXEMPLES

Matériel et méthodes

1. Matériaux

5 L'amidon de pois utilisé dans cette étude a été fourni par COSUCRA, Warcoing, Belgique. Le glycérol utilisé comme plastifiant dans cette étude a été acheté chez Alfa Aesar. Le polyéthylène glycol (PEG) et l'acide citrique monohydraté utilisés comme additifs solubilisants ont été achetés chez Sigma Aldrich. L'acide tartrique utilisé comme agent dispersant a été acheté chez Supelco. L'alginate de sodium acheté par PanReac AppliChem a été utilisé comme agent de renforcement.

10 2. Préparation du film

2.1. Gonflement de l'amidon avec un plastifiant

De l'amidon de pois (32 g) et du glycérol (8 g) ont été mélangés manuellement dans un sac en plastique pendant 5 minutes. Après ce temps, le mélange a été laissé à gonfler pendant 24h.

2.2. Mélange d'amidon

15 Dans un bécher en verre, les composants suivants ont été exactement pesés et mélangés à la main : PEG 2000 g/mol (1 g) et acide citrique monohydraté (1 g). Le mélange d'amidon gonflé et de glycérol (étape 2.1) et le mélange de PEG (2000g/mol) et d'acide citrique monohydraté ont été mélangés à la main à température ambiante, puis insérés dans l'extrudeuse (étape 2.3).

2.3. Mélange en fusion de TPS dans un micro-mélangeur DSM à double vis, 15 cm³.

20 Un micro-mélangeur DSM a été chauffé à 115°C. Le mélange d'amidon gonflé, de glycérol, de PEG (2000g/mol) et d'acide citrique a été inséré le plus rapidement possible (généralement 2 minutes) dans la chambre d'extrusion où les vis tournent dans le même sens à une vitesse de 30 rpm. Après l'insertion totale de la matière première, la vitesse des vis a été augmentée à 100 rpm et l'extrusion a duré 3 minutes. Ensuite, la chambre d'extrusion a été ouverte et le polymère a été collecté (~75%, car le processus est
25 semi-continu).

Le filament d'amidon extrudé est laissé à refroidir à température ambiante et transformé en granulés.

2.4. Thermopressage de l'amidon extrudé

Environ 2 g d'amidon extrudé ainsi préparé (étape 2.3) ont été pressés à 120°C, 11 bars pendant 10 minutes. Le processus de thermopressage a duré 10 minutes à 120°C, 11 bars. Après ce temps, le polymère
30 a été refroidi jusqu'à 20°C, toujours à une pression de 11 bars (temps de refroidissement : 4 minutes).

3. Test de solubilité

La solubilité des échantillons a été réalisée en dissolvant 1 g du film soluble dans l'eau froide à base d'amidon obtenu ci-dessus dans 20 ml d'eau distillée. La solution a été mélangée pendant 2 minutes avec un vortex, puis centrifugée à 4000 rpm pendant 10 minutes. Ensuite, la solution supérieure a été lyophilisée, et le précipité obtenu a été séché dans une étuve sous vide à 60°C pendant au moins 5h. Ensuite, le pourcentage de solubilité a été calculé sur la base du poids du précipité séché obtenu par rapport au poids du film de départ (1 g).

Exemple 1 : Préparation de films d'amidon thermoplastique selon des modes de réalisation de l'invention.

10 ***Amidon thermoplastique***

Un mélange d'amidon (76% en poids par rapport au poids total de la composition TPS) et de glycérol (19% en poids par rapport au poids total de la composition TPS) a été préparé et laissé gonfler comme décrit ci-dessus. Un mélange de PEG (2000 g/mol, 2,5% en poids par rapport au poids total de la composition TPS) et d'acide citrique monohydraté (2,5% en poids par rapport au poids total de la composition TPS) a été préparé en mélangeant les composants à la main dans un bécher en verre. Les deux mélanges ont été mélangés à la main et insérés dans l'extrudeuse DSM.

Extrusion

Un micro-mélangeur Explore® de DSM de 15 cm³ a été utilisé pour extruder le TPS. Le mélange d'amidon gonflé, de glycérol, de PEG (2000g/mol) et d'acide citrique a été inséré dans la machine à extruder et chauffé à 115°C. Le mélange a été extrudé pendant 3 minutes à 115°C, puis l'amidon extrudé a été recueilli sous forme de filaments flexibles et transparents. L'amidon thermoplastique a été laissé à refroidir à température ambiante, puis il a été granulé en carrés d'environ 0,5 cm. Le TPS obtenu est désigné ici par le terme "W29" (tableau 1). En plus du W29, d'autres amidons et films thermoplastiques ont été préparés comme décrit ici, sauf indication contraire dans le tableau 1.

25 ***Thermopressage***

Les granules obtenus en 1.3 ont été pressés à 11 bars pendant 10 minutes à une température de 120°C. Le film obtenu a été laissé à refroidir sous pression jusqu'à atteindre une température d'environ 20°C, après quoi le film thermoplastique a été recueilli.

Tableau 1 : Composition et solubilité de différents films TPS selon des modes de réalisation de la présente invention.

Film TPS*	W29	Tartrique 3	Tartrique 6	PEG1000	Alginate prémélangé	Alginate 3
Amidon de pois (% p/p)	76	76	76	76	75	75
Glycérol (% p/p)	19	19	19	19	18.5	18.5
PEG2000 (% p/p)	2.5	2.5	2.5	-	2.3	2.3
PEG1000 (% p/p)	-	-	-	2.5	-	-
Acide citrique (% p/p)	2.5	-	-	2.5	2.3	2.3
Acide tartrique (% p/p)	-	2.5	2.5	-	-	-
Alginate (% p/p)	-	-	-	-	2.4	2.4
Solubilité (%)	81	73	75	66	41	75
Epaisseur (µm)	70	70	70	70	70	70

*Tartrique 3 : acide tartrique extrudé pendant 3 min ; Tartrique 6 : acide tartrique extrudé pendant 6 min ; Alginate prémélangé : alginate ajouté en même temps que le mélange d'acide citrique et de PEG avant l'extrusion ; Alginate 3 : alginate ajouté seulement après 3 minutes d'extrusion, puis extrusion pendant 1 minute supplémentaire (4 min au total) avec les mêmes paramètres : 110 rpm à 115°C.

5 Exemple 2 : Solubilité de films thermoplastiques selon des modes de réalisation de l'invention

La solubilité des films thermoplastiques illustrant l'invention (W29, Tartrique 3, Tartrique 6, et PEG1000) a été testée comme décrit ci-dessus (test de solubilité). L'épaisseur des films a également été mesurée. Les résultats sont présentés dans le tableau 1.

Les valeurs de solubilité indiquées dans le tableau 1 montrent la solubilité la plus élevée pour le film thermoplastique W29, c'est-à-dire lorsqu'on combine le PEG2000 et l'acide citrique comme agents solubilisants.

Comme on peut le voir sur la Figure 1, la W29 a été facilement fragmentée en petites particules à 20°C (Figure 1 à gauche, représentée par exemple dans le petit cercle). Les particules ont précipité (cercle au fond du flacon) pour donner une solution claire après que toutes les particules aient été précipitées. Le W29 s'est totalement dissous dans l'eau à 45°C (Figure 1 à droite) sans laisser de résidu et/ou de précipité. La solution résultante était claire et transparente. Dans les deux flacons, une certaine mousse était présente sur le dessus, ce qui indique le caractère tensioactif du mélange (Figure 1, en haut).

Exemple 3 : Propriétés de traction et élasticité de films thermoplastiques selon des modes de réalisation de l'invention.

Les films thermoplastiques illustrant l'invention (W29, Tartrique 3, Tartrique 6, et PEG1000) ont été découpés en forme d'os de chien et des essais de traction ont été effectués sur les échantillons ainsi obtenus. L'élongation à la rupture a été mesurée avec une cellule de 2500N, jusqu'à ce que l'échantillon soit totalement cassé (cf. Figure 2). L'élongation à la rupture des films a été mesuré après conditionnement des films dans une atmosphère contrôlée à 60% d'humidité relative pendant 12h.

La figure 2 montre l'élongation à la rupture en pourcentage et la résistance à la rupture en MPa de différents films thermoplastiques. W29 représente le film TPS présentant la meilleure combinaison entre les propriétés mécaniques souhaitées et la solubilité dans l'eau froide (Tableau 1 et Figure 2). En effet, le film thermoplastique W29 illustrant l'invention avait une solubilité de 81%, une élongation à la rupture d'environ 13%, et une résistance à la rupture d'environ 6 MPa. Ensuite, le Tartrique 3 et le Tartrique 6 représentent des films TPS qui ont de bonnes propriétés mécaniques et une solubilité satisfaisante. Enfin, le PEG1000 représente un bon candidat pour la solubilité (c'est-à-dire une solubilité de 66%), mais les propriétés mécaniques étaient les moins attrayantes des films TPS testés (Tableau 1 et Figure 2).

REVENDECATIONS

1. Un procédé de préparation d'un amidon thermoplastique, le procédé comprenant :
 - mélanger l'amidon de légumineuse et le glycérol, pour obtenir un mélange d'amidon de légumineuse et de glycérol ;
- 5
 - placer le mélange d'amidon de légumineuse et de glycérol à température ambiante pendant au moins 12 heures, obtenant ainsi une poudre d'amidon gonflé ; et
 - extruder la poudre d'amidon gonflé avec l'acide polycarboxylique et un polyéthylène glycol (PEG) ayant une masse moléculaire d'environ 800 g/mol à environ 3000 g/mol sans l'addition d'un support aqueux, obtenant ainsi l'amidon thermoplastique.
- 10 2. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel l'extrusion est effectuée pendant environ 1 minute à environ 15 minutes à une température d'environ 105°C à environ 145°C.
3. Le procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel avant l'étape d'extrusion, la poudre d'amidon gonflé est mélangée avec un acide polycarboxylique et un polyéthylène glycol (PEG) ayant une masse moléculaire d'environ 800 g/mol à environ 3000 g/mol sans l'ajout d'un support aqueux.
- 15 4. Le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel l'acide polycarboxylique est l'acide citrique ou l'acide tartrique ; de préférence, dans lequel l'acide polycarboxylique est l'acide citrique.
5. Le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le PEG a une masse moléculaire d'environ 1000 g/mol à environ 2500 g/mol ; de préférence dans lequel le PEG a une
- 20 masse moléculaire d'environ 1500 g/mol à environ 2500 g/mol.
6. Le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle les quantités suivantes de composants sont utilisées :
 - d'environ 60 % à environ 95 % en poids d'amidon de légumineuse ;
 - d'environ 2 % à environ 30 % en poids de glycérol ;
 - 25 - d'environ 1,0% à environ 3,0% en poids de l'acide polycarboxylique ; et/ou
 - d'environ 1,0% à environ 3,0% en poids du PEG.
7. Le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel ledit amidon de légumineuse est de l'amidon de pois ; de préférence, dans lequel ledit amidon de légumineuse est de l'amidon de pois jaune, de l'amidon de féverole ou de l'amidon de pois chiche.
- 30 8. L'utilisation d'une composition comprenant : de l'amidon de légumineuse ; du glycérol ; un acide polycarboxylique et un polyéthylène glycol (PEG) ayant une masse moléculaire d'environ 800 g/mol

à environ 3000 g/mol, pour former un amidon thermoplastique (TPS) selon le procédé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 7.

9. Un amidon thermoplastique (TPS) obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 ou par l'utilisation selon la revendication 8.

5 10. Un TPS selon la revendication 9, comprenant de l'amidon de légumineuse, du glycérol, un acide polycarboxylique, et un polyéthylène glycol (PEG) ayant une masse moléculaire d'environ 800 g/mol à environ 3000 g/mol.

11. Un film soluble dans l'eau froide préparé à partir de l'amidon thermoplastique tel que défini dans la revendication 9 ou 10.

10 12. Le film soluble dans l'eau froide selon la revendication 11, dans lequel le film est transparent et/ou flexible ; et/ou dans lequel le film a une épaisseur de 15 μm à 200 μm ; de préférence dans lequel le film a une épaisseur de 20 μm à 120 μm .

13. Un procédé de préparation d'un film soluble dans l'eau froide tel que défini dans la revendication 11 ou 12, le procédé comprenant :

15 - préparer un amidon thermoplastique (TPS) selon le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 7, selon l'utilisation de la revendication 8, ou fournir un TPS tel que défini dans la revendication 9 ou 10 ; et
- thermopresser, couler ou calandrer de l'amidon thermoplastique, pour obtenir le film.

14. L'utilisation d'un film soluble dans l'eau froide tel que défini dans la revendication 11 ou 12, pour
20 emballer une composition anhydre ; de préférence dans laquelle la composition est une composition de lavage de la vaisselle, un détergent pour le linge, une composition de nettoyage des toilettes, une composition d'adoucissement des tissus, une composition de sel de bain, ou une composition alimentaire.

15. Une composition emballée pour la délivrance d'une composition dans un milieu aqueux, la
25 composition emballée comprenant :

- un récipient constitué du film tel que défini dans la revendication 11 ou 12, et
- une composition anhydre à l'intérieur dudit récipient ; de préférence, la composition est une composition pour le lavage de la vaisselle, un détergent pour le linge, une composition pour le nettoyage des toilettes, une composition pour l'adoucissement des tissus, une composition de sel de bain ou une composition alimentaire.

30

FIG. 1

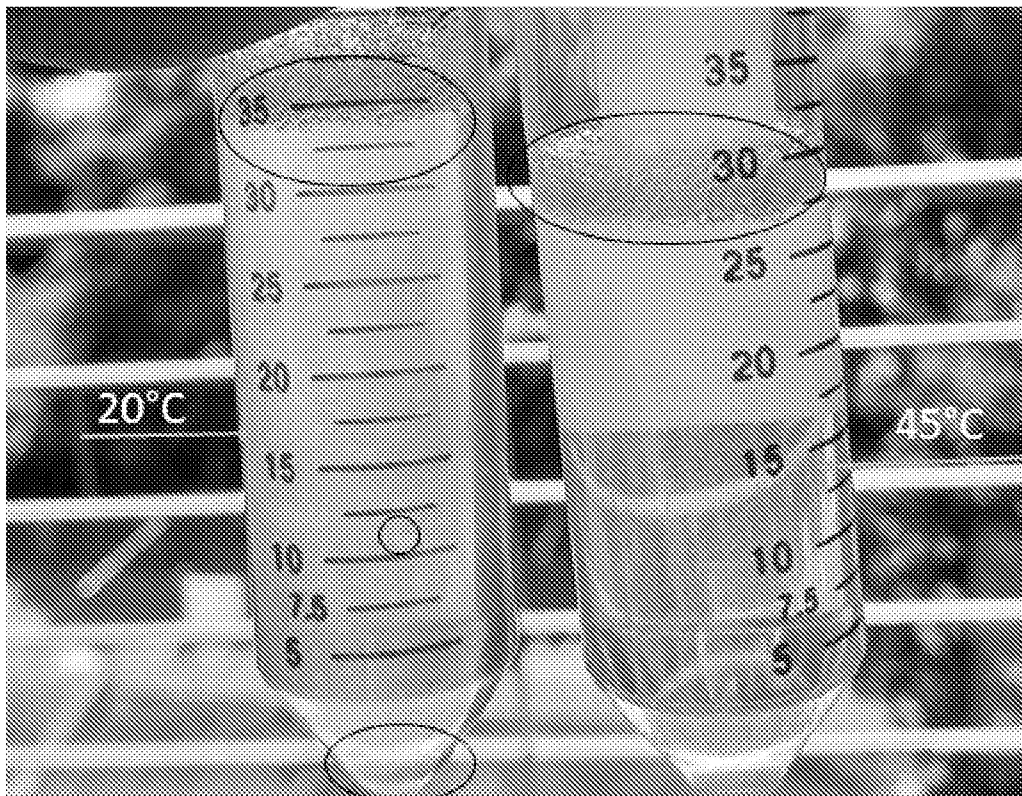
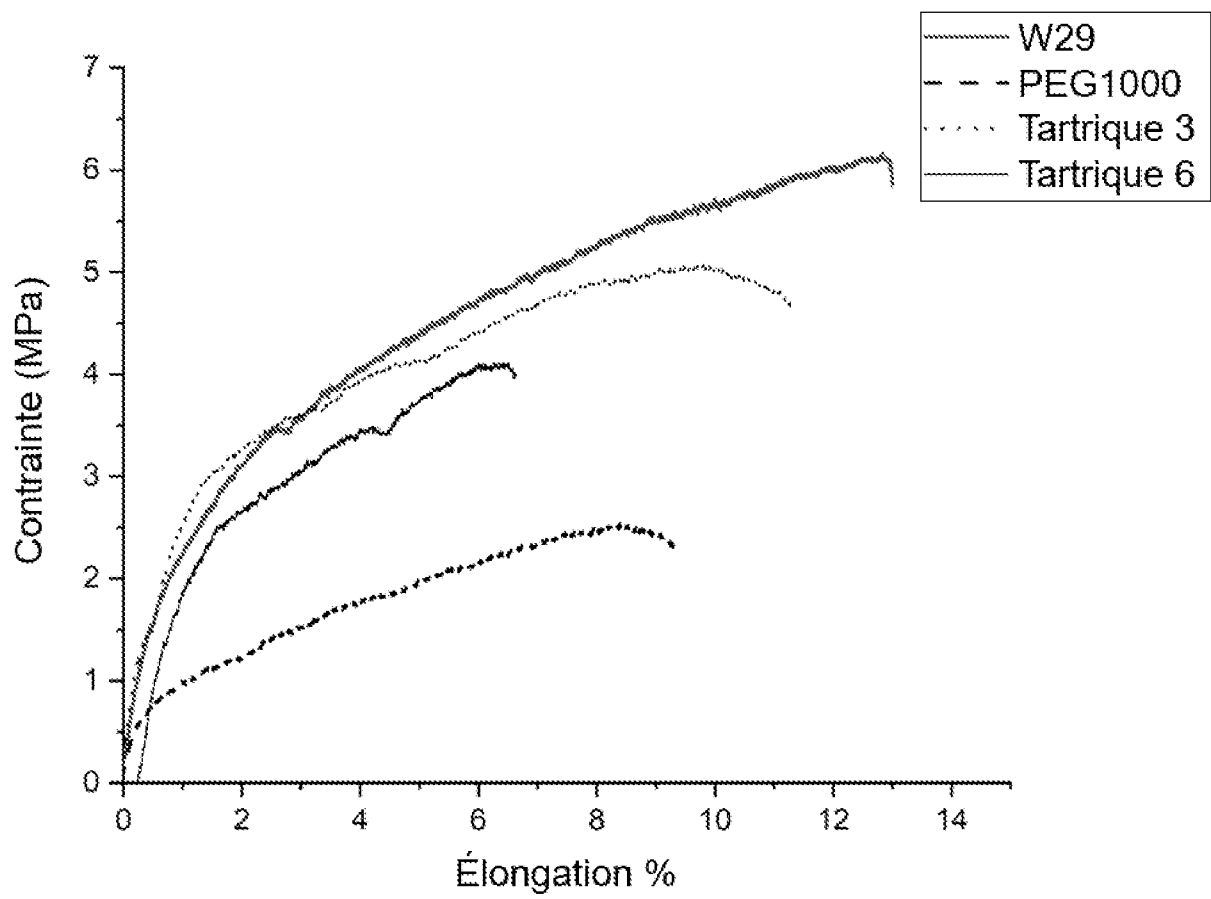


FIG. 2



TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL ÉTABLI EN VERTU DE L'ARTICLE XI.23., §10 DU CODE DE DROIT ÉCONOMIQUE BELGE

IDENTIFICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE	REFERENCE DU DEPOSANT OU DU MANDATAIRE CGW-031-BE-PRIO
Demande nationale belge n° 202205623	Date du dépôt 10-08-2022
	Date de priorité revendiquée
Déposant (Nom) COSUCRA GROUPE WARCOING SA, et al	
Date de la requête d'une recherche de type international 17-09-2022	Numéro attribué par l'administration chargée de la recherche internationale à la requête d'une recherche de type international SN82132
I. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE (en cas de plusieurs symboles de la classification, les indiquer tous)	
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB Voir rapport de recherche	
II. DOMAINES RECHERCHES	
Documentation minimale consultée	
Système de classification	Symboles de la classification
IPC	Voir rapport de recherche
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents font partie des domaines consultés	
III. ☐ IL A ÉTÉ ESTIMÉ QUE CERTAINES REVENDICATIONS NE POUVAIENT FAIRE L'OBJET D'UNE RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)	
IV. ☐ ABSENCE D'UNITÉ DE L'INVENTION ET/OU CONSTATATION RELATIVE À L'ÉTENDUE DE LA RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)	

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Demande de recherche No

BE 202205623

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C08L3/02 C08B30/14

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)

C08L C08B

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 réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2016/097149 A1 (NOVAMONT SPA [IT]) 23 juin 2016 (2016-06-23) * exemple 1 *	1-15
A	US 2020/377694 A1 (FAHRNGRUBER BARBARA [AT] ET AL) 3 décembre 2020 (2020-12-03) * revendication 1 *	1-15

☐

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

☒

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

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

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt 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, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt 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 de type international a été effectivement achevée

2 mars 2023

Date d'expédition du rapport de recherche de type international

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

Pellegrini, Paolo

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande de recherche n

BE 202205623

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2016097149	A1	23-06-2016	CN 107207625 A
			26-09-2017
		EP 3233926 A1	25-10-2017
		JP 2018503718 A	08-02-2018
		JP 2021008620 A	28-01-2021
		US 2017362343 A1	21-12-2017
		WO 2016097149 A1	23-06-2016

US 2020377694	A1	03-12-2020	EP 3511373 A1
			17-07-2019
		EP 3737714 A1	18-11-2020
		ES 2905188 T3	07-04-2022
		UA 124797 C2	17-11-2021
		US 2020377694 A1	03-12-2020
		WO 2019138022 A1	18-07-2019



OPINION ÉCRITE

Dossier N° SN82132	Date du dépôt(jour/mois/année) 10.08.2022	Date de priorité (jour/mois/année)	Demande n° BE202205623
Classification internationale des brevets (CIB) INV. C08L3/02 C08B30/14			
Déposant COSUCRA GROUPE WARCOING SA, et al			

La présente opinion contient des indications et les pages correspondantes relatives aux points suivants :

- ☒ Cadre n° I Base de l'opinion
- ☐ Cadre n° II Priorité
- ☐ Cadre n° III Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- ☐ Cadre n° IV Absence d'unité de l'invention
- ☒ Cadre n° V Déclaration motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- ☐ Cadre n° VI Certains documents cités
- ☐ Cadre n° VII Irrégularités dans la demande
- ☒ Cadre n° VIII Observations relatives à la demande

Formulaire BE237A (feuille de couverture) (Juillet 2022)	Examineur Pellegrini, Paolo
--	--------------------------------

OPINION ÉCRITE

Demande n°
BE202205623

Cadre n° I Base de l'opinion

1. Cette opinion a été établie sur la base des revendications déposées avant le commencement de la recherche.
2. En ce qui concerne **la ou les séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande, la présente opinion a été effectuée sur la base d'un listage des séquences
 - a. ☐ faisant partie de la demande telle que déposée.
 - b. ☐ remis postérieurement à la date du dépôt aux fins de la recherche,

☐ accompagné d'une déclaration selon laquelle le listage des séquences ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée.
3. ☐ En ce qui concerne la ou les séquences de nucléotides ou d'acides aminés divulguées dans la demande, la présente opinion a été effectuée dans la mesure où une opinion valable pouvait être formulée en l'absence d'un listage des séquences conforme à la norme ST.26 de l'OMPI.
4. Commentaires complémentaires :

Cadre n° V Opinion motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui :	Revendications	1-15
	Non :	Revendications	
Activité inventive	Oui :	Revendications	1-15
	Non :	Revendications	
Possibilité d'application industrielle	Oui :	Revendications	1-15
	Non :	Revendications	

2. Citations et explications

voir feuille séparée

Cadre n° VIII Observations relatives à la demande

voir feuille séparée

Ad point V

Déclaration motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle ; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Il est fait référence au document suivant :

D1: WO 2016/097149 A1 (NOVAMONT SPA) 23 juin 2016

2. Les **revendications 1-15** sont nouvelles et inventives pour les raisons suivantes:

D1 (exemple 1), qui peut être considéré comme l'état de la technique le plus proche, divulgue un procédé de préparation d'un amidon thermoplastique, comprenant: mélanger l'amidon de maïs avec le glycérol, une solution aqueuse de glyoxal et acide citrique; extruder le mélange.

Les caractéristiques distinctives des **revendications indépendantes 1, 8, 9, 11, 13, 14 et 15** sont: l'amidon est un amidon de légumineuse; un polyéthylèneglycol (PEG) ayant une masse moléculaire d'environ 800 g/mol à environ 3000 g/mol est aussi présent.

L'effet technique est une meilleure combinaison entre les propriétés mécaniques et la solubilité dans l'eau froide, comme discuté à page 28, exemple 3 de la présente description, avec référence aux données comparatifs du tableau 1 et de la figure 2.

Les dites revendications sont inventives parce que l'extrusion d'un amidon de légumineuse en présence du glycérol, d'un acide polycarboxylique et d'un PEG ayant une masse moléculaire d'environ 800 g/mol à environ 3000 g/mol n'est pas suggérée par l'état de la technique cité.

Ad point VIII

Certaines observations relatives à la demande

1. Les revendications ne sont pas claires, parce qu'elles ne spécifient pas comment la masse moléculaire du PEG est mesurée, notamment s'il s'agit d'un poids moléculaire moyen en poids, en nombre ou en viscosité.