

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 901 277

②① N° d'enregistrement national : **06 51793**

⑤① Int Cl⁸ : C 08 G 63/08 (2006.01), C 08 L 67/04, 3/02, C 08 K 5/00

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 17.05.06.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 23.11.07 Bulletin 07/47.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : CENTRE VALORISATION INDUSTRIEL AGRO-RESSOURCES — FR.

⑦② Inventeur(s) : BARBIER JACQUES, BATAILLE FREDERIC et DEVER CEDRIC.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : AQUINOV.

⑤④ **PROCEDE DE FABRICATION D'UN MATERIAU DEGRADABLE EN MILIEU NATUREL A BASE DE CARBONE RENOUVELABLE.**

⑤⑦ L'objet de l'invention est un procédé de fabrication d'un acide polyhydroxycarboxylique chargé en farines végétales, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes:

- polycondensation d'un acide hydroxycarboxylique pour former un prépolymère fonctionnalisé,
- réaction du prépolymère fonctionnalisé avec un agent d'extension en présence de farines végétales pour former un acide polyhydroxycarboxylique de forte masse chargé.

L'invention couvre également l'acide polyhydroxycarboxylique obtenu et son utilisation comme matériau biodégradable.

FR 2 901 277 - A1



PROCEDE DE FABRICATION D'UN MATERIAU DEGRADABLE EN MILIEU NATUREL A BASE DE CARBONE RENOUVELABLE

La présente invention se rapporte à un procédé de fabrication d'un acide polyhydroxycarboxylique chargé en farines végétales.

L'invention couvre aussi le produit obtenu et son utilisation en tant que matériau biodégradable en milieu naturel.

- 5 On sait que les matériaux à biodégradabilité contrôlée sont de plus en plus recherchés, en particulier les matériaux aptes à se dégrader en milieu naturel, sans nécessiter d'apport spécifique de micro-organismes.

Actuellement, les matériaux biodégradables en milieu naturel sont généralement obtenus à partir de matières premières non renouvelables, d'origine
10 pétrochimique. Ils ne sont pas écologiques et se dégradent rarement entièrement.

Aussi, il existe donc un besoin pour des matériaux à base de matière renouvelable, entièrement dégradable naturellement, c'est-à-dire en faisant intervenir des mécanismes essentiellement chimiques et photochimiques.

- 15 C'est ce à quoi répond la présente invention en proposant un procédé d'obtention d'un acide polyhydroxycarboxylique chargé en farines végétales.

Le procédé d'obtention selon l'invention comprend la mise en œuvre des étapes suivantes :

- polycondensation d'un acide hydroxycarboxylique pour former un
20 prépolymère fonctionnalisé, et

- réaction du prépolymère fonctionnalisé avec un agent d'extension en présence de farines végétales pour former un acide polyhydroxycarboxylique de forte masse chargé.

L'acide polyhydroxycarboxylique obtenu par la mise en œuvre du procédé selon l'invention est utilisable comme matériau biodégradable.

Cet acide polyhydroxycarboxylique est entièrement dégradable en milieu naturel. Avantageusement, cet acide, à base de carbone renouvelable, n'est pas néfaste pour l'environnement.

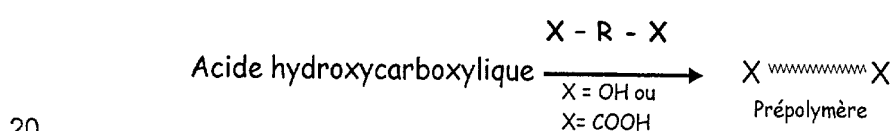
D'autres caractéristiques et avantages ressortiront de la description en détail du procédé d'obtention selon l'invention qui va suivre, suivant un mode de réalisation, non limitatif, illustré de deux exemples particuliers.

I. Procédé d'obtention d'acide polyhydroxycarboxylique selon l'invention

I.1. Etape 1 : polycondensation d'un acide hydroxycarboxylique

La première étape du procédé consiste à polycondenser un acide hydroxycarboxylique par déshydratation directe en présence d'un composé diol ou diacide pour former un prépolymère fonctionnalisé.

La réaction qui se produit est la suivante :



Préférentiellement on utilise comme acide hydroxycarboxylique l'acide lactique ou l'acide glycolique.

La polycondensation est effectuée sous vide à haute température :

- la pression est comprise entre 1 et 900mbar, plus particulièrement entre 20 et 600mbar,
- la température est comprise entre 100 et 200°C, plus particulièrement entre 140 et 200°C.

De manière préférentielle, la polycondensation est réalisée en présence de catalyseurs, qui permettent d'augmenter la vitesse de la réaction.

Parmi les catalyseurs susceptibles d'être utilisés pour la présente invention, on peut citer les métaux des groupes I, II, III et IV du tableau périodique, ou des sels à base de ces métaux. En particulier, on peut citer l'octoate d'étain, l'acide sulfurique, le butoxyde de titane, l'isopropoxyde de titane, l'oxyde d'étain, l'oxyde d'antimoine, le dilaurate de dibutylétain et l'acétylacétonate de zircon.

Préférentiellement on utilise l'acide succinique ou l'acide adipique, comme diacide, ou le 1,4-butanediol comme diol.

Cette première étape permet d'obtenir un prépolymère fonctionnalisé acide ou hydroxyle, de masse molaire faible, de l'ordre de 1000 à 5000 g/mol.

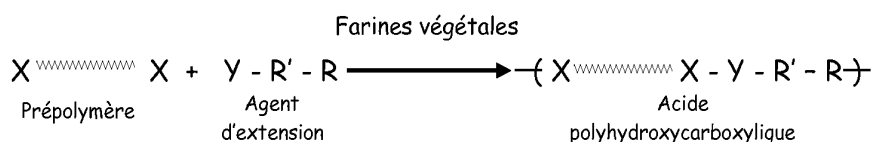
I.2. Etape 2 : formation d'un acide polyhydroxycarboxylique

La seconde étape du procédé consiste à faire réagir le prépolymère fonctionnalisé avec un agent d'extension en présence de farines végétales pour former un acide polyhydroxycarboxylique de forte masse chargé.

L'agent d'extension réagit sur les fonctions acide ou hydroxyle du prépolymère.

La réaction qui se produit est la suivante :

20



Préférentiellement on utilise comme agent d'extension un composé choisi parmi :

25

- les oxazolines, en particulier les bis-oxazolines,
- les caprolactames, en particulier les bis-caprolactames, et
- les isocyanates, en particulier les di-isocyanates.

Parmi les agents d'extension susceptibles d'être utilisés pour la présente invention, on peut citer par exemple le 2,2'-bis(2-oxazoline), le 1,3-phénylène-bis(2-oxazoline), le carbonylbiscaprolactame ou le 1,4-butanediisocyanate.

5 Les farines végétales peuvent être choisies parmi :

- les farines céréalieres amylacées, telles que les farines de blé, maïs ou seigle,
- les farines de protéines, telles que les farines de féverole, lupin, colza, tournesol, soja ou caséine,
- 10 - les fibres lignocellulosiques, telles que des fibres du bois, chanvre ou lin.

II. Caractérisation des acides polyhydroxycarboxyliques obtenus selon l'invention

Les acides polyhydroxycarboxyliques obtenus selon la présente invention présentent les caractéristiques suivantes :

- 15 - une masse molaire moyenne en nombre comprise entre 1000 et 120000 g/mol,
- des indices de polydispersité compris entre 1,2 et 2,5, et
- des indices d'acide compris entre 0 et 30 mgKOH/g.

Ces acides polyhydroxycarboxyliques obtenus selon la présente invention sont
20 des polymères totalement amorphes avec des températures de transition vitreuse comprises entre 35 et 50°C.

Ils sont chargés en farines végétales à hauteur de 1 à 50% de la masse totale.

Ces acides sont utilisables en tant que matériau entièrement biodégradable en milieu naturel.

25

III. Exemples : procédé d'obtention d'un acide polylactique chargé en farines végétales

Pour les deux exemples qui suivent :

- les masses molaires ont été déterminées à température ambiante par chromatographie d'exclusion stérique,
- les indices d'acide, définis par la masse de potasse nécessaire à la neutralisation de 1g de polymère, ont été déterminés par dosage de la norme DIN 53402, et
- les propriétés thermiques des matériaux ont été obtenus par calorimétrie par balayage différentiel.

III.1. Exemple 1

a - Etape 1 : polycondensation d'un acide lactique

On chauffe entre 160 et 190°C un ballon contenant un mélange d'acide L-lactique, d'acide succinique (entre 1 et 5% molaire vis-à-vis de l'acide lactique) et d'octoate d'étain (entre 0,1 et 2% massique de la masse totale), et on le connecte à un évaporateur rotatif.

Le montage est placé sous pression réduite afin d'éliminer l'eau produite par les réactions de condensation.

A $t=0$, le mélange est placé à 800mbar, puis la pression est diminuée dans le temps jusqu'à environ 20mbar, suivant un profil adapté de pression en fonction du temps.

La réaction est arrêtée après 24 heures, et on récupère :

- de l'eau,
- du lactide sous forme de cristaux blancs répartis sur les parois du montage, et
- un prépolymère.

Le prépolymère obtenu présente les caractéristiques suivantes :

- il est amorphe avec une température de transition vitreuse de 45°C, et
- il possède un indice d'acide de 38mg KOH/g.

b - Etape 2 : formation d'un acide polylactique

Le prépolymère obtenu à l'étape 1 est introduit dans un doigt en verre porté à une température comprise entre 150 et 190°C par l'intermédiaire d'un bain d'huile.

5 Après une minute, le prépolymère est fondu et on ajoute un agent d'extension, le 1,3-phénylène-bis-(2-oxazoline). Le mélange est homogénéisé par agitation mécanique.

On récupère l'acide polylactique obtenu, entre 3 et 7 minutes après fusion totale de l'agent d'extension.

10 L'acide polylactique obtenu possède un indice d'acide de 3,5mg KOH/g.

III.2. Exemple 2a - Etape 1 : polycondensation d'un acide lactique

On chauffe entre 160 et 190°C un ballon contenant un mélange d'acide L-lactique, d'acide succinique (entre 1 et 5% molaire vis-à-vis de l'acide lactique) et d'octoate d'étain (entre 0,1 et 2% massique de la masse totale), et on le connecte à un évaporateur rotatif.

15 Le montage est placé sous pression réduite afin d'éliminer l'eau produite par les réactions de condensation.

A t=0, le mélange est porté à 800 mbar.

20 A t=1 heure, le vide est descendu à 60 mbar.

A t=8 heures, la température est élevée à 200°C pendant environ 90 minutes.

La réaction est arrêtée après 9 heures 30 minutes de réaction, et on récupère :

- 25
- de l'eau,
 - du lactide sous forme de cristaux blancs répartis sur les parois du montage, et
 - un prépolymère.

Le prépolymère obtenu présente les caractéristiques suivantes :

- il est amorphe avec une température de transition vitreuse de 31°C,
- il possède un indice d'acide de 64 mg KOH/g,
- il possède un indice de polydispersité de 1,7, et
- il présente une masse molaire moyenne en nombre de 2290g/mol.

5

b - Etape 2 : formation d'un acide polylactique

Les réactions d'extension sont effectuées dans une extrudeuse entre 160 et 180°C, à un débit compris entre 1,55 et 1,7 kg/h et une vitesse de couple comprise entre 50 et 55 tours/min.

10

On mélange dans l'extrudeuse :

- le prépolymère obtenu à l'étape 1,
- du 1,3-phénylène-bis-(2-oxazoline), et
- de la farine de blé.

15

On récupère l'acide polylactique obtenu, entre 2 et 5 minutes après l'introduction des différents éléments dans l'extrudeuse.

L'acide polylactique obtenu présente un indice d'acide de 3,1mg KOH/g.

Il possède deux populations de chaînes :

- l'une avec une masse molaire moyenne en nombre de 2340 g/mol et un indice de polydispersité de 2,4, et
- l'autre avec une masse molaire moyenne en nombre de 84470 g/mol et un indice de polydispersité de 1,3.

20

Si on laisse cet acide polylactique dans l'eau dans une éprouvette, après 53 jours le contenu de l'éprouvette perd 64,1% de sa masse, ce qui montre le caractère biodégradable de l'acide polylactique chargé obtenu selon l'invention.

25

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un acide polyhydroxycarboxylique chargé en farines végétales, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- polycondensation d'un acide hydroxycarboxylique pour former un prépolymère fonctionnalisé,
- 5 - réaction du prépolymère fonctionnalisé avec un agent d'extension en présence de farines végétales pour former un acide polyhydroxycarboxylique de forte masse chargé.

2. Procédé de fabrication d'un acide polyhydroxycarboxylique selon la revendication 1, caractérisé en ce que la polycondensation est réalisée par
10 déhydratation directe en présence d'un composé diol ou diacide.

3. Procédé de fabrication d'un acide polyhydroxycarboxylique selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la polycondensation est réalisée par déhydratation directe en présence d'acide succinique ou d'acide adipique ou de 1,4-butanediol.

15 4. Procédé de fabrication d'un acide polyhydroxycarboxylique selon l'une des précédentes revendications, caractérisé en ce que la polycondensation est réalisée en présence de catalyseurs.

5. Procédé de fabrication d'un acide polyhydroxycarboxylique selon la revendication 4, caractérisé en ce que les catalyseurs sont des métaux du groupe
20 I, II, III et/ou IV ou des sels à base de ces métaux.

6. Procédé de fabrication d'un acide polyhydroxycarboxylique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent d'extension est un composé appartenant à la famille des oxazolines, des caprolactames ou des isocyanates.

7. Procédé de fabrication d'un acide polyhydroxycarboxylique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en que l'agent d'extension est le 2,2'-bis(2-oxazoline), le 1,3-phenylène-bis(2-oxazoline), le carbonylbiscaprolactame ou le 1,4-butanediisocyanate.

5 8. Procédé de fabrication d'un acide polyhydroxycarboxylique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en que les farines végétales sont des farines céréalières amylacées, des farines de protéine ou des fibres lignocellulosiques.

10 9. Acide polyhydroxycarboxylique chargé en farines végétales obtenu à partir du procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes destiné à être utilisé en tant que matériau entièrement biodégradable en milieu naturel, caractérisé en ce qu'il présente les caractéristiques suivantes :

- une masse molaire moyenne en nombre comprise entre 1000 et 120000 g/mol,
- 15 - des indices de polydispersité compris entre 1,2 et 2,5,
- des indices d'acide compris entre 0 et 30 mgKOH/g,
- une température de transition vitreuse comprise entre 35 et 50°C,
- une teneur en farine végétale comprise entre 1 et 50% de la masse totale.

20 10. Utilisation de l'acide polyhydroxycarboxylique chargé en farines végétales obtenu à partir du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, en tant que matériau entièrement biodégradable en milieu naturel à base de carbone renouvelable.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 678623
FR 0651793

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	TUOMINEN, J. ET AL: "Chain extending of lactic acid oligomers. 2. Increase of molecular weight with 1,6-hexamethylene diisocyanate and 2,2'-bis(2-oxazoline)" POLYMER, vol. 43, 2002, XP002413317 Partie Expérimentale page 4 partie 3.1. page 5 * abrégé *	1-10	C08G63/08 C08L67/04 C08L3/02 C08K5/00
Y	----- ZHONG, WEI ET AL: "Study on biodegradable polymer materials based on poly(lactic acid). I. Chain extending of low molecular weight poly(lactic acid) with methylenediphenyl diisocyanate" JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, 74(10), 2546-2551 CODEN: JAPNAB; ISSN: 0021-8995, vol. 74, no. 10, 1999, pages 2546-2551, XP002413318 * abrégé; figure 1; tableau 1 *	1-10	
Y	----- US 6 211 325 B1 (SUN XIUZHONG S [US] ET AL) 3 avril 2001 (2001-04-03) * colonne 2, ligne 11-67; exemple 1 *	1-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C08G C08L
X	* colonne 8, ligne 25 - colonne 9, ligne 35 *	9,10	
Y	----- US 6 207 792 B1 (GRUBER PATRICK RICHARD [US] ET AL) 27 mars 2001 (2001-03-27) * colonne 13, ligne 64 - colonne 14, ligne 15; revendications *	1-10	
X	* colonne 13, ligne 64 - colonne 14, ligne 40 *	9,10	

Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
5 janvier 2007		Frison, Céline	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0651793 FA 678623**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **05-01-2007**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6211325 B1	03-04-2001	AU 5175901 A WO 0179322 A1	30-10-2001 25-10-2001
US 6207792 B1	27-03-2001	AUCUN	