

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
6 janvier 2011 (06.01.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2011/001128 A1**

(51) Classification internationale des brevets :  
*C08L 99/00* (2006.01) *C12P 19/04* (2006.01)  
*C08L 67/02* (2006.01) *C12P 19/14* (2006.01)  
*C08J 5/18* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2010/051404

(22) Date de dépôt international :  
2 juillet 2010 (02.07.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
FR 09/03267 3 juillet 2009 (03.07.2009) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
ULICE [FR/FR]; ZAC Les Portes de RIOM, Rue George  
Gershwin, F-63200 Riom (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : LIBE,  
Nadège [FR/FR]; 14 rue du Sardon, F-63140 Châtel  
Guyon (FR). RIGAL, Kareine [FR/FR]; 29 Rue Georges  
Sand, F-63360 Saint Beauzire (FR).

(74) Mandataire : FLESSELLES, Bruno; BF IP, 4 rue  
Ribera, F-75016 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,  
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,  
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,  
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK,  
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : METHOD FOR PRODUCING A BIODEGRADABLE MATERIAL

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PRODUCTION DE MATÉRIAU BIODÉGRADABLE

(57) Abstract : The invention relates to a method for developing a biodegradable material, produced from polymers and meal, wherein the meal is processed with a plasticizing agent in a double screw extruder having a diameter D, over a length of at least 6 D.

(57) Abrégé : L'invention se rapporte à un procédé de mise au point d'un matériau biodégradable réalisé à partir de polymères et de farine dans lequel la farine est transformée avec un agent plastifiant dans une extrudeuse bi-vis de diamètre D, sur une longueur d'au moins 6 D.



WO 2011/001128 A1

## PROCÉDÉ DE PRODUCTION DE MATÉRIAU BIODÉGRADABLE

La présente invention se rapporte à un procédé de fabrication d'un matériau biodégradable réalisé à partir de polymères et de farines, de préférence  
5 céréalières. De tels matériaux biodégradables sont destinés à se substituer aux matériaux polymères synthétiques traditionnellement utilisés dans des applications telles que l'emballage, la fabrication de films, de pièces injectées et d'objets divers.

Par « biodégradable », on entend dans le cadre de la présente invention  
10 toute dégradation biologique, physique et/ou chimique, au niveau moléculaire, des substances par l'action de facteurs environnementaux (en particulier des enzymes issues des processus de métabolisme des microorganismes). De nombreuses définitions ont été adoptées concernant la biodégradation (ISO 472-1998, ASTM sous comité D20-96, DIN 103.2-1993), en fonction des organismes de  
15 normalisation, des techniques de mesure de la biodégradabilité et du milieu de dégradation. Un consensus s'est toutefois dégagé pour dire que la biodégradation peut être définie comme étant la décomposition de matières organiques en gaz carbonique, eau, biomasse et/ou méthane sous l'action de micro-organismes (bactéries, enzymes, champignons).

20 On peut ainsi citer la norme EN 13432 qui définit les exigences relatives aux emballages valorisables par compostage et biodégradation. Les critères d'évaluation au sens de ladite norme sont les suivants :

- le matériau soumis à l'essai doit contenir un minimum de 50% de solides volatils
- 25 - la concentration des substances toxiques et dangereuses identifiées dans la norme (Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Hg, Cr, Mo, Se, As, Fe) doit être inférieure au seuil indiqué dans cette dernière
- la biodégradabilité doit être déterminée pour chaque matériau d'emballage ou chaque constituant organique significatif du matériau d'emballage, par  
30 significatif on entend tout constituant organique représentant plus de 1% de la masse à sec de ce matériau
- la proportion totale de constituants organiques dont la biodégradabilité n'est pas déterminée ne doit pas dépasser 5%
- chaque matériau soumis à l'essai doit être biodégradable de façon  
35 inhérente et ultime comme démontré par les essais en laboratoire (identiques à celui de l'ISO 14851 : 1999 et 14852 : 1999) et doit être conforme aux critères et

aux niveaux d'acceptation suivants : en milieu aérobie, le pourcentage de biodégradation du matériau d'essai doit être égal à 90% au total au moins ou à 90% de la dégradation maximale d'une substance de référence appropriée une fois qu'un plateau a été atteint tant pour le matériau d'essai que pour la substance  
5 de référence (par exemple cellulose). La durée de l'essai doit être au maximum de 6 mois. En milieu anaérobie, la période de l'essai doit être au maximum de 2 mois et le pourcentage de biodégradation fondé sur la production de biogaz doit être supérieur ou égal à 50% de la valeur théorique applicable au matériau d'essai.

- chaque matériau soumis à l'essai doit se désintégrer au cours d'un  
10 processus biologique de traitement des déchets : après un processus de compostage de 12 semaines au plus, un maximum de 10% de la masse sèche initiale du matériau soumis à un essai de tamisage peut faire l'objet d'un refus pour un vide de maille de 2 mm.

- le compost final doit satisfaire aux exigences européennes ou à défaut  
15 aux exigences nationales relatives à la qualité du compost.

Les diverses normes permettent de déterminer des caractéristiques de biodégradabilité pour des usages particuliers.

Ainsi, dans le cadre de la présente invention, un matériau biodégradable est entendu comme un matériau se décomposant selon la définition donnée ci-  
20 dessus.

On connaît la fabrication de matériaux biodégradables à base de mélanges entre un polymère synthétique et un polymère naturel isolé de type amidon, cellulose, hémicellulose, fibre, fibres de chanvres, ou autres.

Les brevets US 5,095,054 et EP 327 505 décrivent des matériaux fabriqués  
25 à partir d'un polymère synthétique et d'un amidon déstructuré. Dans EP 327 505, l'amidon est préalablement déstructuré à des températures de 130 °C à 190 °C sous  $5 \cdot 10^5$  N/m<sup>2</sup>. On peut également traiter l'amidon par des agents tels que l'urée, les hydroxydes alcalins ou alcalino-terreux ainsi que décrit dans les brevets européens EP 400 531 et EP 494 287, ou lui faire subir un traitement chimique  
30 préalable pour modifier son état de surface et en rendre sa surface hydrophobe. L'utilisation de ce type d'amidon est notamment décrite dans les brevets US 6,007,614 et US 5,797,984.

DE 102 30 776 décrit l'extrusion d'une farine céréalière plastifiée avec un mélange de sorbitol et de glycérol avec un polyester (paragraphe [0016], et  
35 notamment l'exemple 1). Les exemples mentionnent l'utilisation d'une extrudeuse bi-vis, mais ne précisent pas sa nature.

US 2006/0043629 décrit des compositions obtenues par mélange d'une farine de soja avec du glycérol, ultérieurement mélangées avec un polymère biodégradable (voir notamment les paragraphes [0093] et [0096]). La farine utilisée n'est pas une farine céréalière, et présente ainsi de fortes différences de composition avec les farines utilisées dans le cadre de la présente invention : la  
5 farine de soja est plus riche en lipides et protéines que la farine céréalière, qui présente une composition complexe en hydrates de carbone.

FR 2 856 405 a été déposé par la Demanderesse et est discuté dans cette demande, via l'enseignement de WO 2004/113433, demande de la même famille.  
10 L'enseignement de WO 2004/113433 sert de base aux exemples comparatifs.

DE 198 02 718 (D4) décrit le mélange de farine de maïs avec du glycérol et un polyester biodégradable. Ce mélange est effectué en une seule fois, ce qui définit une différence avec l'objet du procédé tel qu'envisagé, qui envisage une plastification de la farine avant ajout de l'agent polymère.  
15

La présente invention utilise de la farine, de préférence de la farine céréalière comme matière première, à la place d'amidon isolé. Cette farine contient effectivement de l'amidon, mais également d'autres composés pouvant influencer sur la qualité des matériaux obtenus, tels que des protéines, des lipides et d'autres  
20 sucres moins complexes que l'amidon. Ainsi, il est vraisemblable que la présence de ces autres composés influe sur la capacité de mélange de la farine et du polymère synthétique.

La fabrication de matériaux biodégradables à partir de farine est également connue dans l'art, ainsi que décrit notamment dans la demande WO 00/14154, qui  
25 précise certaines conditions d'incorporation de farine céréalière à une matrice polymère. Cette demande mentionne notamment que les farines céréalières ne subissent aucun traitement comme par exemple une gélatinisation ou déstructuration ou modification de la surface des amidons, et que l'on n'utilise pas de plastifiants comme l'urée ou le glycérol.

La demande WO 2004/113433 se rapporte également à des mélanges de charges céréalières et de polymère biodégradable. La charge céréalière correspond à de la farine qui a été transformée à l'aide d'un agent plastifiant pour modifier ses propriétés rhéologiques et thermiques, afin qu'elles se rapprochent de celles du polymère biodégradable (obtention de Farine Thermoplastique). Cette  
30 demande précise ainsi les conditions de mélange de la farine et de l'agent plastifiant. La figure 6 de cette demande présente un exemple de configuration des  
35

vis d'un extrudeur bivi pour préparer une Farine ThermoPlastique (FTP). Ainsi, WO 2004/113433 ne se préoccupe que du mélange entre la farine et le plastifiant, sans étudier le résultat obtenu lorsque l'on utilise ce produit avec un polymère biodégradable.

5

La demanderesse a observé que les conditions de mélange de farine et d'agent plastifiant décrites dans WO 2004/113433 ne permettent pas d'obtenir un mélange optimal entre la farine ainsi transformée et le polymère biodégradable. Ainsi, les produits (films) réalisés à partir du matériau biodégradable obtenu selon le procédé décrit dans WO 2004/113433 n'ont pas de propriétés mécaniques adaptées.

La présente invention se rapporte ainsi à un procédé de fabrication d'un matériau biodégradable à partir de farine et d'au moins un polymère biodégradable, comprenant l'étape consistant à

a) transformer ladite farine par l'effet d'un agent plastifiant, afin d'obtenir une farine transformée, ladite étape a) étant réalisée dans une extrudeuse bi-vis, chaque vis présentant un même diamètre D, caractérisé en ce que ladite étape a) d'incorporation de l'agent plastifiant à la farine est réalisée sur une longueur d'au moins 6 fois le diamètre de la vis (6 x D). De préférence, cette incorporation est réalisée sur une longueur continue c'est-à-dire sans qu'il n'y ait de phase de relaxation du mélange au cours de l'incorporation.

Le matériau biodégradable ainsi obtenu peut être appelé « compound » et est destiné à être retravaillé en présence ou non d'autres polymères afin d'obtenir des produits biodégradables, ainsi que décrit dans WO 2004/113433 ou dans WO 2008/003671. il se présente généralement sous la forme de granulés.

Ainsi, ce matériau biodégradable peut être mélangé à un polymère biodégradable dans une extrudeuse monovis, pour la mise en œuvre en extrusion-gonflage.

L'extrusion gonflage est un procédé connu de transformation en continu, dans lequel les granulés (compound) entrent dans un tube chauffé muni d'une vis sans fin. Ces granulés peuvent être d'un seul type ou de plusieurs types lorsque l'on veut réaliser un mélange. La matière homogénéisée est poussée, comprimée, puis passe à travers une filière. Le polymère ainsi formé est alors dilaté avec de

l'air comprimé en sortie d'extrudeuse / filière. Ainsi, la sortie de l'extrudeuse est verticale, et on insuffle de l'air comprimé dans la matière fondue qui se gonfle et s'élève verticalement en une longue bulle de film. Après refroidissement, des rouleaux aplatissent le film en une gaine plane qui est refroidie et enroulée sur des bobines. Cette méthode est bien connue pour l'obtention des films utilisés dans la fabrication d'emballages, de sacs-poubelles, de sacs de congélation, des poches médicales pour perfusion et des feuilles souples et fines de revêtements pour serres horticoles.

Dans un autre mode de réalisation, le film est obtenu par extrusion de film plat (ou cast film). Dans cette méthode, le polymère tombe sur un rouleau refroidisseur thermostaté en sortie de filière. Le froid permet la recristallisation, et la vitesse de rotation des rouleaux permet l'ajustement de l'épaisseur.

Il est aisé d'ajouter plusieurs couches de matière lorsque l'on utilise cette méthode. Il suffit de produire des polymères différents dans plusieurs extrudeuses, et de les superposer à la sortie des extrudeuses / filières, juste avant la phase de gonflage (extrusion gonflage), ou de chute sur le cylindre thermostaté (extrusion film à plat).

L'extrusion bi-vis est un procédé connu de l'homme du métier. La machine d'extrusion est plus particulièrement du type bi-vis co-rotatives co-pénétrantes, et comprend deux vis entraînées de longueur  $L$  et de diamètre  $D$ , en rotation autour de leurs axes par un moteur et un réducteur, à l'intérieur d'une enveloppe allongée formant un fourreau, entouré par des éléments chauffants. Ces vis sont munies de filets hélicoïdaux, éléments de vis modulaires, qui engrènent les uns dans les autres, caractérisés par leur rapport diamètre externe ( $d_e$ ) sur diamètre interne ( $d_i$ ) déterminant le volume libre de la vis. La paroi interne du fourreau forme deux lobes sécants de diamètre légèrement supérieur au diamètre extérieur du filet. Les rapports ( $d_e/d_i$ ) et ( $L/D$ ) sont deux caractéristiques importantes de la machine d'extrusion. Quel que soit le diamètre choisi, le rapport de la longueur de vis sur le diamètre est préférentiellement supérieur à 28, et de préférence de l'ordre de 40.

On peut ainsi disposer d'un grand nombre d'éléments de vis, permettant de faire varier le pas, la profondeur, le nombre et la longueur des éléments de vis sur chaque zone de travail. L'ensemble des éléments est appelé configuration, et est caractéristique de l'objectif à atteindre. Ainsi, on peut utiliser des éléments de transport de la matière, et des éléments permettant d'apporter une énergie mécanique (cisaillement de la matière).

La matière avance dans l'extrudeur en étant poussée par la matière introduite à l'entrée de l'extrudeur, le débit étant constant.

D'une manière générale, on apporte ainsi une énergie comprise entre 0,1 et 0,5 kWh/kg, ladite énergie étant apportée par voie mécanique et/ou thermique. De façon plus préférée, on apporte entre 0,1 et 0,2 kWh/kg. Les éléments chauffants permettent de maintenir une température comprise entre 30 et 190 °C.

Dans un mode préféré, la machine d'extrusion comprend en continu, de l'amont vers l'aval dans le sens de transfert de la matière, plusieurs zones de traitement, constituées entre autres :

- d'une zone Z1 de transformation de la matière céréalière (mélange avec l'agent plastifiant pour obtenir une farine transformée),
- d'une zone Z2 d'introduction du ou des polymères biodégradables,
- d'une zone Z3 de mélange de la farine transformée et du ou des polymère(s) biodégradable(s)

L'étape a) du procédé décrit dans la présente demande est ainsi réalisée dans la zone Z1, qui représente, dans un mode de réalisation préféré, au moins 35% de la longueur totale L de la machine d'extrusion. Cette zone Z1 comprend une zone d'introduction de la matière céréalière (farine) et de l'agent plastifiant, une zone de transport et de montée en température de ces deux éléments, et une zone de mélange de ces éléments, qui correspond à la mise en œuvre de l'étape a) du procédé revendiqué.

Dans un mode de réalisation particulier, le rapport L / D total est égal à 40, et la longueur de la zone Z1 est supérieure à 16 fois D (16D) (par exemple égale à 18,5 fois D (18,5 D)).

Les modules 1 à 4 de la figure 6 de WO 2004/113433 correspondent à la zone Z1 ainsi définie. Ainsi que vu plus haut, aucune addition de polymère biodégradable n'est effectuée dans l'extrudeuse décrite dans la figure 6 (qui se lit à la lumière de la figure 7) de WO 2004/113433. Le mélange entre la farine et le plastifiant est effectué dans le module 4. Les abréviations utilisées dans cette figure correspondent aux éléments modulaires portés sur les deux vis de l'extrudeuse : C2F : conjugué à double filet (convoyage), MAL2 (malaxeurs bilobes), BL02 (monolobe excentré sur chaque vis : cisaillement). Ainsi, dans le procédé décrit dans WO 2004/113433, des plages de relaxation (transport matérialisé par les double-filets) sont incluses lors de la phase de mélange de la

farine et de l'agent plastifiant. De tels éléments sont décrits dans le Tableau I.19 de la thèse soutenue par Ika Amalia KARTIKA le 19 mai 2005 pour obtenir le titre de Docteur de L'institut National Polytechnique de Toulouse, et qui est disponible à l'adresse <http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00000159/01/kartika.pdf>, reproduit à la Figure 1.

Dans un mode de réalisation particulier du procédé, l'incorporation de l'agent plastifiant dans la matière céréalière est réalisée par l'utilisation d'éléments modulaires présentant un profil permettant un cisaillement du mélange farine céréalière / agent plastifiant.

Ces éléments modulaires vont ainsi mener à une diminution locale du volume disponible (augmentant ainsi la pression interne, convertie en énergie thermique) et une augmentation de la contrainte par unité de surface. En effet, les éléments modulaires présents sur les vis transforment par ailleurs le flux linéaire permettant le transport / convoyage du fait des éléments modulaires en doubles-filets en un flux radial.

Un tel effet est notamment obtenu de préférence par l'utilisation d'éléments modulaires présentant un profil de malaxeurs bilobes (MAL2 sur le tableau de la Figure 1).

Dans un autre mode de réalisation, on peut utiliser des éléments modulaires portant des malaxeurs monolobes (Figure 1), ou mettre en place, dans la zone de transformation de la farine, différents éléments modulaires, certains étant monolobes et d'autres bilobes.

On recherche un taux de remplissage compris entre 25 % et 75 % dans cette zone de transformation de la farine avec l'agent plastifiant. En effet, l'énergie mécanique apportée par les éléments malaxeurs ne peut être transmise aux matériaux si le taux de remplissage est trop faible, et le mélange ne s'effectue pas pour un taux de remplissage trop élevé.

Les farines céréalières utilisables dans le cadre de la présente invention sont décrites dans WO 2004/113433 ou WO 00/14154. On peut notamment utiliser des farines de blé T55, de blé complet, de maïs ou de toute autre céréale. La farine céréalière peut aussi être modifiée par des techniques variées, en particulier le séchage, qui permet de réduire l'humidité ou la turboséparation qui permet de séparer une matière céréalière en deux fractions granulométriquement différentes :



une plus riche en amidon (grosses particules) et une plus riche en protéines (petites particules).

Les agents plastifiants utilisables dans le présent procédé sont des

5 molécules de faibles masses moléculaires naturelles ou synthétiques, permettant d'abaisser la température de fusion d'un polymère. On peut notamment utiliser de l'eau (on ne travaille donc pas à des niveaux d'humidité réduite), ou un autre agent plastifiant choisi dans le groupe constitué du glycérol et de ses dérivés tels que le di- ou le polyglycérol, de l'huile de ricin, de l'huile de lin, de l'huile de colza, de

10 l'huile de tournesol, de l'huile de maïs, des polyols, du sorbitol et ses dérivés, des éthers et esters de polyols, de l'urée, du chlorure de sodium, des halogénures ou hydroxydes alcalins ou alcalino-terreux et des mélanges de ceux-ci. Cependant, l'homme du métier peut utiliser tout autre plastifiant connu qui permette d'offrir à la matière céréalière à laquelle il est associé un comportement rhéologique identique

15 à ou du moins très proche de celui du polymère du matériau biodégradable. On utilise préférentiellement des plastifiants d'origine végétale. De préférence, on utilise le glycérol, l'eau, ou un mélange de glycérol et d'eau. Un procédé d'obtention d'un matériau biodégradable à partir de farine céréalière et d'un polymère biodégradable, comprenant la transformation de la farine par effet d'un

20 agent plastifiant composé d'un mélange de glycérol et d'eau (préalablement au mélange avec le polymère biodégradable) est également un objet de l'invention. Dans ce cas précis, on peut utiliser un profil de vis moins cisailant que le profil décrit plus haut, tel que le profil de vis décrit dans WO 2004/113433. Toutefois l'utilisation conjointe du profil de vis cisailant, tel que défini plus haut et du

25 mélange glycérol / eau permet d'obtenir un meilleur résultat. Dans ce mode de réalisation, le ratio glycérol : eau est compris entre 1,5 : 1 et 11 : 1 (poids sur poids), et est de préférence compris entre 3 : 1 et 5 : 1. Toutefois, on peut également utiliser un ratio glycérol : eau égal à 1 (entre 0,9 et 1,1), ou compris entre 0,66 et 1,2.

30 Le terme « agent plastifiant » couvre donc l'utilisation d'un seul composé, ou d'un mélange de plusieurs composés.

Le procédé selon l'invention comprend également préférentiellement une

étape b) consistant à mélanger ladite farine transformée obtenue au(x)dit(s)

35 polymère(s) biodégradable(s). Cette étape est réalisée en aval de la zone Z1 dans l'extrudeuse bi-vis.

Le polymère biodégradable utilisé dans le cadre du présent procédé peut être une matière végétale comme la farine de bois comme décrit dans le brevet européen EP 652 910. Il peut également être choisi parmi les polyols comme décrit dans le brevet européen EP 575 349, ou des copolymères d' $\epsilon$ -caprolactone et d'isocyanates comme décrit dans le brevet européen EP 539 541.

Ainsi qu'indiqué plus haut, on utilise, dans le cadre du procédé selon l'invention, un ou plusieurs polymères biodégradables.

Le polymère biodégradable selon la présente invention peut être d'origine fossile, c'est-à-dire une matière plastique et, notamment une matière thermoplastique. Il peut être choisi dans le groupe constitué des polyesters aliphatiques, des polyesters aliphatiques aromatiques, des co-polyesters aliphatiques – aromatiques et notamment des copolyesters de butanediol-acides adipique et téréphtalique, des poly-amides, des polyesters – amides, des poly-éthers, des polyesters – éthers – amides, polyesters – uréthanes, polyesters – urées et de leurs mélanges.

Il est avantageusement choisi parmi les polymères synthétiques d'origine fossile : famille des copolyesters de butanediol, acides adipique et téréphtalique, et les mélanges de ces polymères. On utilise préférentiellement des copolyesters aliphatiques aromatiques tels que décrits dans EP 819 147 dans le contexte de la présente invention. En particulier, le polybutylène adipate téréphtalate (PBAT) est particulièrement adapté.

Il convient de noter que, dans un mode particulier de l'invention, on utilise un polymère biodégradable d'origine microbienne ou végétale, plutôt qu'un polymère d'origine fossile. Il est alors notamment choisi dans le groupe constitué de l'acide polylactique (PLA) ou des polymères microbiens tels que des polyalcanoates du type polybutyrate (PHB), polyvalérate (PHV), ou polybutyrate valérate (PHBV). On peut également utiliser un polymère de la famille des lactones et polycaprolactones, ou un mélange de polymères d'origine microbienne et d'origine fossile.

Les polymères poly- $\epsilon$ -caprolactone, polyéthylène et polybutylène-succinate, polyhydroxybutyrate-hydroxyvalérate, acide polylactique, polyalkylène-adipate, polyalkylène-adipate-succinate, polyalkylène-adipate-caprolactame, polyalkylène-adipate- $\epsilon$ -caprolactone, polyadipate de diglycidyléther-diphénol, poly- $\epsilon$ -caprolactone/ $\epsilon$ -caprolactame, polybutylène adipate-co-téréphtalate, polyalkylène-sebacate, polyalkylène-azelate, leurs copolymères, et leurs mélanges sont utilisables dans le cadre de la présente invention.

On peut également utiliser des polymères « mixtes » obtenus par polymérisation de monomères d'origine végétale ou microbienne et de monomères d'origine fossile.

Dans un mode de réalisation particulier, on utilise plusieurs polymères  
5 biodégradables, et notamment le mélange d'un polymère biodégradable d'origine fossile et d'un polymère biodégradable d'origine végétale. On utilise préférentiellement un mélange de polybutylène adipate co-téréphtalate (PBAT) et d'acide polylactique (PLA). On peut ainsi utiliser de l'Ecovio®, développé par BASF (Ludwigshafen, Allemagne), qui est un mélange d'Ecoflex® et de PLA. L'Ecoflex®  
10 est également développé par BASF, et est un copolyester aliphatique –aromatique (PBAT). On utilise avantageusement un mélange d'Ecoflex® et d'Ecovio®.

D'une façon générale, l'art antérieur décrit un nombre important de polymères utilisables dans le cadre de la présente invention.

15 Différents additifs peuvent également être incorporés aux matériaux fabriqués. Ces additifs peuvent être des charges minérales, des charges végétales, des pigments, des agents anti-bloc, des absorbeurs UV, des stabilisants UV, du noir de carbone, des agents de démoulage ou tout autre additif acceptable.

Les farines céréalieres utilisables dans le présent procédé sont décrites  
20 notamment dans la demande WO 2004/113433. On peut ainsi utiliser des farines de maïs, de blé, d'orge, de soja, de riz ou toute autre céréale. La farine utilisée dans le procédé selon l'invention contient habituellement entre 65 et 99 % d'amidon, 2 et 20 % de protéines, 0,8 et 15 % de matières grasses et 2 et 15 % d'eau. Il est à noter que l'on pourrait utiliser d'autres types de farines contenant de  
25 l'amidon et d'autres polymères telles les farines de pomme de terre.

Dans la mise en œuvre du procédé, on utilise préférentiellement une quantité de farine telle que le matériau biodégradable obtenu contienne entre 15 et 80 % (en masse) de farine, de préférence entre 15 et 60 %, de façon plus préférée  
30 entre 20 et 50%. Selon l'objectif recherché, on utilise en effet plus ou moins de farine. Si le matériau est un matériau intermédiaire, qui doit ultérieurement être mélangé avec d'autres polymères pour former les objets biodégradables (films, objets moulés ou soufflés...), il contient alors avantageusement entre 30 et 70 % de farine. Si le matériau est directement utilisable pour la production d'objets  
35 biodégradables, il contient alors généralement entre 15 et 60% de farine.

Dans la mise en œuvre du procédé, on utilise préférentiellement une quantité de polymère biodégradable (seul ou en mélange) telle que le matériau biodégradable obtenu contienne entre 10 et 85 % (en masse) de polymère(s) biodégradable(s), de préférence entre 30 et 80 %.

- 5 La composition d'un matériau obtenu par la mise en œuvre du procédé comprend entre 15 et 80 % de farine céréalière, entre 10 et 85 % de polymère(s) biodégradable(s) d'origine fossile et/ou d'origine végétale, entre 2 et 40 % d'agent plastifiant.

Plus préférentiellement, ce matériau comprend :

- 10 - entre 20 et 60 % de farine céréalière, de préférence entre 30 à 50 %  
- entre 30 et 80 % d'un polymère biodégradable d'origine fossile et/ou d'origine végétale sélectionné(s) parmi les copolyesters aliphatiques-aromatiques, les acides polylactiques, les polymères microbiens, et leurs mélanges  
- entre 2 et 25 % d'un agent plastifiant, de préférence environ de 10 à 20 %  
15 - entre 0 et 5 % d'urée,

Un tel matériau est également objet de la présente invention. Celle-ci se rapporte ainsi à un matériau biodégradable comprenant une farine céréalière transformée par ajout d'agent plastifiant, et d'au moins un polymère biodégradable,  
20 caractérisé en ce que la viscosité spécifique réduite de la phase amylacée dudit matériau (à une concentration de 3mg/mL), mesurée par viscosimétrie capillaire soit comprise entre 15 et 85 mL/g, de préférence entre 40 et 85 mL/g.

La viscosité intrinsèque d'échantillons d'amidon peut varier en fonction de son origine ainsi que montré par Narpinder Singh et al. dans Structural, thermal  
25 and viscoelastic characteristics of starches separated from normal, sugary and waxy maize, Food Hydrocolloids 20 (2006) 923 – 935).

On peut donc calculer la viscosité spécifique réduite relative de la phase amylacée ( $X_{ex}$ ), mentionnée par van den Einde et al. dans Molecular breakdown of corn starch by thermal and mechanical effects, Carbohydrate Polymers, 56 (2004)  
30 415 – 422), qui correspond au rapport de la viscosité spécifique réduite mesurée pour la phase amylacée et de la viscosité spécifique réduite mesurée pour la farine avant transformation (avant extrusion). Cette viscosité spécifique réduite relative reflète ainsi bien le niveau de transformation de la farine.

L'invention se rapporte ainsi également à un matériau biodégradable  
35 comprenant une farine céréalière transformée par ajout d'agent plastifiant, et d'au moins un polymère biodégradable, caractérisé en ce que la viscosité spécifique

réduite relative de la phase amylacée dudit matériau (à une concentration de 3mg/mL), mesurée par viscosimétrie capillaire soit comprise entre 0,10 et 0,65, de préférence entre 0,35 et 0,60.

De façon claire, un tel matériau est susceptible d'être obtenu par un  
5 procédé tel que décrit dans la présente demande.

La viscosité du matériau est en effet représentative du niveau de transformation de la farine céréalière après mise en contact avec l'agent plastifiant.

En effet, l'amidon est un polymère naturel, se présentant sous forme de  
10 granules de 1 à 100  $\mu\text{m}$  dont la taille et la forme varient selon leur origine botanique. Il est composé de deux fractions polysaccharidiques : l'amylose (généralement 20-30%) et l'amylopectine (70-80%). L'amylose (polymère linéaire) est caractérisé par l'enchaînement d'unités glucose liées entre elles par des liaisons glucidiques  $\alpha$ -1,4 et se présente sous la forme d'une hélice.  
15 L'amylopectine est un polymère ramifié. Elle est composée de courtes chaînes d'unités glucose unies par des liaisons  $\alpha$ -1,4 dans la partie linéaire et des liaisons  $\alpha$ -1,6 aux points de ramification.

A l'état natif, l'amidon contenu dans les farines céréalières se présente sous forme de granules.

20 Lors de sa transformation, on soumet la farine céréalière à un traitement à haute température en présence d'un agent plastifiant. Cette transformation est effectuée au moyen d'une extrudeuse (en général bi-vis) en soumettant le système à une énergie mécanique et thermique. La transformation de la farine céréalière se déroule en plusieurs étapes :

25 - le gonflement des granules d'amidon de la farine céréalière lorsque le mélange (agent plastifiant / farine céréalière) atteint sa température de gélatinisation. Au cours du gonflement des granules, l'amylose amorphe se solubilise plus ou moins dans le milieu. Si le chauffage se poursuit, les grains résiduels éclatent et se dispersent, les complexes amylose – lipides se forment  
30 puis cristallisent. Ainsi, la morphologie de la farine céréalière après transformation en extrusion bi-vis et/ou après deuxième transformation (extrusion gonflage par exemple) peut être évaluée en Microscopie Electronique à Balayage (MEB) après métallisation des échantillons à l'or afin d'éviter tout phénomène de décharge électronique qui entraînerait une dégradation de l'échantillon analysé. La tension  
35 d'accélération utilisée est plutôt basse : 3kV.

- la dépolymérisation partielle (diminution des masses molaires) par fragmentation des macromolécules que l'on peut suivre en viscosimétrie en solution.

Par conséquent, le niveau de transformation de la farine céréalière peut  
5 être défini par :

- la morphologie du mélange farine céréalière / agent plastifiant / polymère(s) par MEB : on vérifie notamment si des granules sont encore présents dans le mélange.

- le niveau de dégradation de la farine céréalière par viscosimétrie en  
10 solution : cette analyse est un indicateur du niveau de réduction des masses moléculaires de l'amylose et de l'amylopectine.

En effet, la cuisson de l'amidon se déroule en plusieurs étapes :

- le gonflement des granules d'amidon lorsque le mélange (plastifiant(s) / amidon) atteint sa température de gélatinisation. Ce phénomène se traduit par la  
15 perte de la structure semi-cristalline de l'amidon (caractérisé en diffraction par rayons X (DRX) par des diffractogrammes de type A, B ou C). Au cours du gonflement des granules, l'amylose amorphe se solubilise plus ou moins dans le milieu.

- si le chauffage se poursuit, les grains résiduels éclatent et se dispersent,  
20 et on observe

a) la formation de complexes amylose – lipides qui cristallisent (diffractogrammes en DRX de type V ou E selon la dimension de l'agent complexant) ;  
b) la dépolymérisation partielle de l'amidon (diminution de la masse molaire  
25 moyenne) par fragmentation des macromolécules. Cette étape est celle que l'on peut suivre en viscosimétrie.

Il convient toutefois de noter que lors du stockage d'une composition contenant de l'amidon préalablement chauffé, la structure cristalline de l'amidon continue à évoluer : on observe une poursuite de la formation de complexes de  
30 type V, ainsi que une possible réorganisation de l'amylopectine en structures cristallines de type B. En conséquence l'examen de cette composition en DRX n'est pas nécessairement représentatif du niveau de transformation de l'amidon lors de son mélange avec l'agent plastifiant.

La viscosimétrie en solution est une technique analytique qui permet  
35 d'évaluer le niveau de dépolymérisation d'un amidon soumis à un traitement thermo-mécanique (par exemple de type extrusion bi-vis). A concentration nulle, la

viscosité intrinsèque constitue une mesure de la masse molaire d'un polymère puisque :

$$[\eta] = KM^\alpha$$

avec  $[\eta]$  = viscosité intrinsèque (viscosité à concentration nulle)

5 M = Masse moléculaire moyenne

K = constante empirique dépendant du couple solvant – polymère

$\alpha \approx$  constante empirique dépendant du couple solvant – polymère (en général  $\alpha = 0,5 - 1$ )

10  $[\eta]$  correspond à l'extrapolation pour une concentration nulle de la courbe représentant la viscosité spécifique réduite en fonction de la concentration. La viscosité spécifique réduite correspond à la viscosité spécifique ramenée à la concentration (voir aussi plus loin  $\eta_{sp/C}$ ).

Pour les produits selon l'invention, à base d'amidon dans de l'hydroxyde de potassium (KOH) à 1M,  $\alpha = 0,89$  et  $K = 8,4 \cdot 10^{-2}$ .

15 De faibles différences de masses moléculaires se traduisent par des variations de viscosité.

La viscosimétrie capillaire est une technique analytique simple qui permet d'accéder à la masse moléculaire d'un polymère par détermination de l'indice de viscosité. Dans le matériau revendiqué, la variation à une concentration donnée de  
20 la viscosité spécifique réduite d'une solution diluée est quasi-linéaire en fonction de la masse molaire du polymère (et est donc liée au niveau de dépolymérisation de l'amidon). On a choisi de suivre la viscosité spécifique réduite et de calculer la viscosité spécifique réduite relative d'une solution de farine céréalière à une concentration donnée 3mg/mL.

25 Ainsi, la mesure de la viscosité spécifique réduite relative de l'amidon est bien un élément de caractérisation de la masse molaire moyenne de l'amidon ayant subi le traitement mécanique et thermique avec l'agent plastifiant, donc de son niveau de transformation (dépolymérisation). La structure du matériau biodégradable selon l'invention étant liée au niveau de transformation de l'amidon,  
30 la mesure de la viscosité est donc un paramètre pertinent de caractérisation de ce matériau. Ainsi que vu plus haut, cette mesure de viscosité est connue dans l'art et utilisée en routine par l'homme du métier.

Les matériaux biodégradables revendiqués étant constitués d'un mélange farine / agent plastifiant / polymère(s) biodégradable(s), on évalue le niveau de  
35 transformation de la farine (dépolymérisation de l'amidon).

1- Extraction d'environ 60mg de la farine céréalière, et séchage (extraction réalisée sur des échantillons de films). On appelle phase amylacée le résultat de l'extraction de la farine céréalière.

2- Solubilisation de la phase amylacée extraite

5 3- Mesure de la viscosité spécifique réduite à une concentration déterminée (et calcul de la viscosité spécifique réduite relative à cette concentration).

Le protocole de mesure de la viscosité spécifique réduite est le suivant :

1/ Extraction et séchage de la phase amylacée

10 Les matériaux biodégradables selon l'invention sont constitués d'un mélange farine céréalière / agent plastifiant / polymère(s) biodégradable(s). De façon à étudier l'évolution de la viscosité spécifique réduite de la phase amylacée, il est nécessaire de réaliser une extraction du ou des polymère(s) biodégradable(s) présent(s) dans le mélange. L'extraction est réalisée sur des échantillons de film  
15 produits à partir des matériaux biodégradables revendiqués. Cette étape permettant de faire disparaître le polymère biodégradable, et de ne garder que la phase amylacée.

De façon à ce que l'évolution de la viscosité spécifique réduite de la phase amylacée extraite reflète bien le niveau de transformation de la farine céréalière  
20 dans les matériaux biodégradables revendiqués, les échantillons de film sont produits sur la même ligne d'extrusion gonflage à paramètres procédé identiques (même profil de température, même hauteur de cristallisation, même taux de gonflage...). Les résultats ne dépendent donc pas de la nature du film de départ. Ladite extraction est réalisée au moyen d'un solvant du ou des polymère(s)  
25 constitutifs du film, solvant qui doit être un non-solvant de la farine.

Le tableau suivant (thèse de Emmanuelle SCHWACH ; Etude de systèmes multiphasés biodégradables à base d'amidon de blé plastifié Relation structure – Propriétés Approche de la compatibilisation, soutenue le 2 juillet 2004 pour l'obtention du grade de Docteur, Discipline : Chimie des Matériaux, Université de  
30 Reims – Champagne Ardenne, école doctorale : Sciences exactes et Biologie) présente différents solvants des polyesters biodégradables. Ces solvants sont des non-solvants de la farine céréalière et peuvent donc être utilisés pour la présente extraction en fonction du ou des polymères biodégradables composant le matériau biodégradable.

<u>Polyester Biodégradable</u>	<u>Solvant</u>
--------------------------------	----------------



<u>PLA</u>	<u>CHCl<sub>3</sub></u>
<u>PCL</u>	<u>CHCl<sub>3</sub>, THF</u>
<u>PBAT</u>	<u>CHCl<sub>3</sub>, Hexafluoroisopropanoic acid<sup>a</sup> (HFIP)</u>
<u>PBSA</u>	<u>CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></u>

<sup>a</sup>Witt *et al.*, Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradation and ecotoxicological impact of degradation intermediates, Chemosphere 44 (2001) 289-299

- 5 L'isolement de la phase amyliacée peut être réalisé par tout moyen connu dans l'art, et notamment au moyen d'un extracteur de Soxhlet, en particulier dans le cas de polymères biodégradables tels que le PBAT et le PLA. Ainsi, on peut extraire le polymère PBAT par du chloroforme ainsi que décrit dans la thèse d'Emmanuelle SCHWACH précédemment citée. Après extraction, la phase
- 10 amyliacée, solide, est séchée.

## 2/ Solubilisation de la phase amyliacée extraite

- La solubilisation de la phase amyliacée extraite des films obtenus à partir du matériau biodégradable selon l'invention (à une concentration de 3mg/mL) est
- 15 réalisée dans une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) à 1M avec agitation pendant 1h à 60°C.

## 3/ Mesure de la viscosité spécifique réduite de la phase amyliacée en solution à 3mg/mL (et calcul de la viscosité spécifique réduite relative à cette concentration)

- 20 *Matériel et conditions d'analyse :*

- Viscosimètre capillaire d'OSTWALD
- Volume d'échantillon introduit dans le viscosimètre capillaire : 2mL
- Température : 30°C
- Temps de mise en condition avant mesure : 3min
- 25 - Nombre de mesures par échantillon : 3
- Solvant : KOH 1M

- 30 *Principe de la mesure :*

La viscosité d'un liquide, ou de solutions de polymère infiniment diluées, est proportionnelle au temps d'écoulement d'un volume donné de solution à travers un capillaire. Par conséquent, on peut déterminer les grandeurs suivantes :

- la viscosité de la solution relative à la viscosité du solvant pur :

$$5 \quad \eta_{Rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$$

- la viscosité spécifique réduite à une concentration donnée (viscosité spécifique réduite) :

$$\eta_{SP/C} = \frac{1}{C} \times (\eta_{Rel} - 1) = \frac{t - t_0}{t_0 C}$$

avec :

- 10 - t = temps d'écoulement de la solution au travers du capillaire  
 - t<sub>0</sub> = temps d'écoulement du solvant au travers du capillaire  
 - C = la concentration de la solution (dans le cas présent C ≈ 3mg/mL).

*Calcul de la viscosité spécifique réduite relative :*

- 15 Comme discuté ci-dessus, le degré de transformation de la farine céréalière induit par le procédé de production du matériau biodégradable (extrusion bi-vis) est appréhendé par le suivi de la viscosité spécifique réduite relative à une concentration donnée de 3mg/mL, (X<sub>ex</sub>), calculée de la façon suivante :

$$X_{ex} = \frac{\eta_{SP/C-\tau}}{\eta_{SP/C-\tau_0}}$$

Avec :

- 20 -  $\eta_{SP/C-\tau}$  = viscosité spécifique réduite de la farine à une concentration donnée (C) après traitement thermomécanique (extrusion bi-vis dans notre cas)  
 -  $\eta_{SP/C-\tau_0}$  = viscosité spécifique réduite de la farine à une concentration donnée (C) avant traitement thermomécanique (extrusion bi-vis dans  
 25 notre cas)

L'invention se rapporte également à des films plastiques comprenant un matériau biodégradable selon l'invention.

De préférence, ces films sont préparés par extrusion – gonflage d'un matériau biodégradable selon l'invention, seul ou en ajoutant un autre polymère biodégradable, ainsi que décrit plus haut.

Ces films peuvent être mono-couche ou multi-couches, ainsi que décrit  
5 dans WO 2008/003671.

Le niveau de transformation plus avancé de l'amidon atteint grâce au procédé selon l'invention améliore grandement la qualité des films que l'on peut produire à partir du matériau biodégradable ainsi obtenu, et défini plus haut.

Ainsi, on peut obtenir des films présentant un profil Haze tout à fait  
10 intéressant.

Par définition, le Haze correspond au trouble d'un produit causé par la diffusion de la lumière transmise au travers du produit. En effet, la lumière peut être diffusée par des particules présentes au sein de l'échantillon (on peut citer par exemple les particules de pigment) ou par des défauts de surface.

Ainsi, les propriétés optiques d'un échantillon de film plastique peuvent être  
15 déterminées entre autre par mesure du Haze. Ce dernier est défini selon la norme ASTM D1003 comme la quantité de lumière qui dévie en moyenne de plus de 2,5° par rapport au faisceau de lumière incident. Il est exprimé en pourcentage. Un matériau ayant un Haze supérieur à 30% est considéré comme diffusant. La valeur  
20 du Haze est donnée par :

$$\%Haze = \frac{T_{diffuse}}{T_{totale}} \times 100$$

avec : T = transmission du faisceau incident

Le protocole de mesure du Haze est le suivant :

25 1/ Préparation des échantillons

On découpe au scalpel 3 échantillons de film de dimension 10 X 10 cm par référence à analyser.

2/ Détermination du Haze

Les essais ont été réalisés selon la méthode ASTM D1003-07 (11/2007)  
30 Haze et transmission lumineuse des plastiques transparents, procédure B – Mesure de Haze avec un spectrophotomètre.

- Nombre d'éprouvettes : 3 carrés de 50mm de côté par référence

- Pré-conditionnement des échantillons : 40h minimum à  $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  et  $50\% \pm 5\%\text{HR}$
- Spectrophotomètre COLOR-EYE 7000A
- Paramètres du spectrophotomètre : Illuminant type C, Observateur CIE 1931

5

L'utilisation d'un matériau biodégradable selon l'invention pour la fabrication de films plastique et/ou de feuilles est également un objet de l'invention.

### Figures

- 10 Figure 1 : tableau résumant les effets des éléments de vis dans un extrudeur bi-vis co-pénétrante et co-rotative (source : thèse de Ika Amalia KARTIKA).

### Exemples

On utilise différents profils de vis, ainsi que différentes formulations.

- 15 Profils de vis

#### Profil de vis T (temoin)

Extrudeuse bi vis corotative,  $L/D = 40$ ,  $d_e/d_i = 1,56$

Sortie *via* une filière de 24 trous de 3mm

Configuration de la vis (zone Z1) :

- 20 Transport, convoyage de la farine : 8D

A L = 8D incorporation de l'agent plastifiant

Transport, convoyage du mélange farine / agent plastifiant : 4D

Compression, cisaillement : 2D

Relaxation / convoyage : 0,75D

- 25 Compression, cisaillement : 2D

Transport, convoyage de la farine transformée : 1,75D

La farine transformée est mise en contact avec le/les polymère(s) biodégradable(s) après une longueur de 18,5D.

Ce profil est similaire au profil décrit à la figure 6 de WO 2004/113433.

- 30 La zone de transformation de la farine mesure donc 4,75 D et présente une phase de relaxation.

#### Profil A (procédé selon l'invention)

Extrudeuse bi vis corotative,  $L/D = 40$ ,  $d_e/d_i = 1,56$

- 35 Sortie *via* une filière de 24 trous de 3mm

Configuration de la vis (zone Z1) :

Transport, convoyage de la farine : 8D

A L = 8D incorporation de l'agent plastifiant

Transport, convoyage du mélange farine / agent plastifiant : 2,25D

Compression, cisaillement : 6,5D

5 Transport, convoyage de la farine transformée : 1,75D

La farine transformée est mise en contact avec le/les polymère(s) biodégradable(s) après une longueur de 18,5D.

La zone de transformation de la farine mesure donc 6,5 D et sans phase de relaxation.

10

#### Formulations utilisées

##### I – Utilisation de glycérol en tant qu'agent plastifiant

Farine de maïs : 37 %

Glycérol : 16 %

15 PBAT : 47 %

##### II – Utilisation de glycérol et d'eau en tant qu'agents plastifiants

Farine de maïs : 37 %

Glycérol : 13,3 %

20 Eau exogène : 2,7%

PBAT : 47 %

##### III – Utilisation de glycérol et d'eau en tant qu'agents plastifiants

Farine de maïs : 37 %

25 Glycérol : 12 %

Eau exogène : 4 %

PBAT : 47 %

30 Les pourcentages sont indiqués en poids : par exemple, dans la formulation I, on introduit 37g de farine, 16g de glycérol et 47g de PBAT.

Dans le cas présent, tous les exemples ont été produits à partir de la même farine céréalière. Ainsi, l'évolution de la viscosité spécifique réduite traduit directement le niveau de transformation de la farine céréalière.

35

On fabrique ainsi des matériaux biodégradables. Ceux-ci sont utilisés pour la fabrication de films par extrusion-gonflage, selon des méthodes connues dans l'art, et rappelées notamment dans WO 2008/003671.

Les films réalisés sont des films tricouches d'une épaisseur de 30µm, de structure  
5 20/60/20. Les couches externe et interne sont constituées de PBAT, et la couche centrale du matériau biodégradable est obtenue après extrusion dans les conditions ci-dessus.

Dans le cas présent, les films ont été réalisés sur une station d'extrusion tri-couches. La station comprend trois extrudeuses :

- 10 - une DOLCI 45 alimentant la couche interne : vis de type PE, L/D = 22
- une REIFENHAUSER 35 alimentant la couche centrale : vis de type PE, L/D = 31,4
- une DOLCI 40 alimentant la couche externe : vis de type PE, L/D = 32

Les paramètres process utilisés pour la production de l'ensemble des films étudiés  
15 dans les exemples sont les suivant :

- Taux de gonflage = 3,4 – 3,5
- Profil de température couche interne = 120 – 130 – 140 – 150°C
- Profil de température couche centrale = 110 – 120 – 125 – 130 °C
- Profil de température couche externe = 110 – 120 – 130 – 140 – 150  
20 150 – 150°C
- Température filtre et filière = 155°C

Les propriétés mécaniques ont été mesurées sur LLOYD LR5K muni d'un capteur de 100N selon les paramètres opératoires ci-dessous :

- pas de précharge
- 25 - entrefer : 80 mm
- vitesse de traction : 100mm/min
- largeur de l'éprouvette : 20 mm
- la rupture est détectée lorsque la force chute brutalement

On note %AR = pourcentage d'allongement à rupture

30

L'analyse de surface des films est réalisée sur un système de topographie de surface sans contact : AltiSurf®500. L'acquisition de trois profils de surface a été réalisée dans des directions aléatoires sur les échantillons de film analysés. Les paramètres d'acquisition sont les suivants :

- 35 - Sonde : 300m
- Longueur mesurée (X) : 4,8mm

- Résolution : 1  $\mu\text{m}$
- Cadence d'acquisition : 300Hz
- Vitesse de mesure : 300  $\mu\text{m/s}$

On note :

- 5 Ra = Ecart moyen arithmétique du profil de rugosité  
 Rq = Ecart moyen quadratique du profil de rugosité  
 Pt = Hauteur totale du profil brut

L'analyse par microscopie électronique permet de confirmer ces données.

10

### **Exemple 1**

On utilise le profil de vis T, et la formulation I.

On produit un film, ainsi que mentionné ci-dessus.

Type produit	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Topographie	Propriétés mécaniques	Haze (%)	X <sub>ex</sub>
Film NLI05/99A2	30	Ra : 2,2 Rq : 2,9 Pt : 33,2	Module Young : 110 MPa %AR : 380	88,8	0,75

- 15 La viscosité spécifique réduite est de 99,51 mL/g.

### **Exemple 2**

On utilise le profil de vis A, et la formulation I

Type produit	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Topographie	Propriétés mécaniques	Haze (%)	X <sub>ex</sub>
Film NLI05/102A2	30	Ra : 1,0 Rq : 1,2 Pt : 12,9	Module Young : 150 MPa %AR : 430	64,5	0,43

- 20 On observe ainsi une amélioration du module d'Young et de l'allongement à la rupture par rapport au film de l'exemple 1. Le pourcentage Haze est inférieur, ce qui montre que le film de l'exemple 2 est moins diffusant (laisse mieux passer la lumière). Ce résultat corrobore l'analyse topographique qui montre une nette diminution de la rugosité de surface du film. De même, la viscosité spécifique
- 25 réduite relative diminue, ce qui va bien dans le sens d'une augmentation du niveau de transformation de la farine céréalière.

La viscosité spécifique réduite est de 57,04 mL/g.

### **Exemple 3**

On utilise le profil de vis A, et la formulation II

Type produit	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Topographie	Propriétés mécaniques	Haze (%)	X <sub>ex</sub>
Film NLI05/102B	30	Ra : 0,9 Rq : 1,1 Pt : 13,8	Module Young : 245 MPa %AR : 390	51,7	0,43

5

L'ajout d'eau exogène avec le glycérol permet notamment d'améliorer les propriétés mécaniques des films générés (module d'Young) ainsi que leur niveau de trouble.

La viscosité spécifique réduite est de 56,57 mL/g.

10

### **Exemple 4**

On utilise le profil de vis T, et la formulation III

Type produit	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Topographie	Propriétés mécaniques	Haze (%)	X <sub>ex</sub>
Film NLI05/99C1	30	Ra : 1 Rq : 1,4 Pt : 19,7	Module Young : 240 MPa %AR : 360	58,7	0,53

La viscosité spécifique réduite obtenue est de 70,73 mL/g.

15 Cet exemple confirme bien que l'utilisation d'eau exogène avec le glycérol permet d'améliorer les propriétés mécaniques et de niveau de trouble des films générés.

### **Exemple 5**

On utilise le profil de vis A, et la formulation III

Type produit	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Topographie	Propriétés mécaniques	Haze (%)	X <sub>ex</sub>
Film NLI05/102C1	30	Ra : 0,8 Rq : 1,1 Pt : 12,2	Module Young : 250 MPa %AR : 370	46,8	0,3 8

20



La viscosité spécifique réduite obtenue est de 49,78 mL/g.

Cet exemple montre qu'une combinaison profil de vis / agent plastifiant permet l'optimisation des propriétés mécaniques, de topographie et de transparence des films. Le niveau de transformation de la farine céréalière est plus avancé, ce qui se  
5 traduit notamment par une rugosité de surface et un Haze inférieurs.

### **Conclusions**

On observe que l'utilisation d'un profil de vis menant à une incorporation plus importante de l'agent plastifiant dans la farine permet de diminuer la viscosité  
10 spécifique réduite ainsi que la viscosité spécifique réduite relative, ce qui indique une transformation plus importante de la farine céréalière.

Cet effet est également observé lorsque l'on utilise un mélange eau / glycérol en tant qu'agent plastifiant, quelque soit le profil de vis utilisé.

Les films réalisés sont également de meilleure qualité (mécanique, comme attesté  
15 par le Module d'Young et optique, comme attesté par le Haze). L'utilisation d'un profil de vis plus cisailant et l'optimisation de l'agent plastifiant permettent l'amélioration des propriétés des films produits.

### Revendications

- 5 1. Matériau biodégradable, comprenant une farine céréalière transformée par incorporation d'un agent plastifiant, et au moins un polymère biodégradable, caractérisé en ce que la viscosité spécifique réduite de la phase amylacée dudit matériau (à une concentration de 3mg/mL), mesurée par viscosimétrie capillaire soit comprise entre 15 et 85 mL/g.
- 10 2. Matériau biodégradable selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient entre 15 et 80 % de farine.
3. Matériau biodégradable selon l'un des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il contient entre 10 et 85 % de polymère biodégradable.
- 15 4. Procédé de fabrication d'un matériau biodégradable selon l'une des revendications 1 à 3, à partir de farine et d'au moins un polymère biodégradable, comprenant l'étape consistant à :
  - 20 a) Transformer ladite farine par l'effet d'un agent plastifiant, afin d'obtenir une farine transforméeladite étape a) étant réalisée dans une extrudeuse bi-vis, chaque vis présentant un même diamètre D, caractérisé en ce que ladite étape a) de transformation de la farine par l'agent plastifiant est réalisée sur une longueur d'au moins 6 fois le diamètre de la vis ( $6 \times D$ ).
- 25 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'incorporation de l'agent plastifiant est réalisé par l'utilisation d'éléments modulaires présentant un profil permettant le cisaillement du mélange farine / agent plastifiant, sur chacune des vis.
- 30 6. Procédé selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que lesdits éléments modulaires présentent un profil de malaxeurs bilobes et/ou monolobes.
- 35 7. Procédé selon l'une des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que l'agent plastifiant est choisi dans le groupe constitué de l'eau, du glycérol et de ses

- 5 dérivés tels que le di- ou le poly-glycérol, de l'huile de ricin, de l'huile de lin, de l'huile de colza, de l'huile de tournesol, de l'huile de maïs, des polyols, du sorbitol et ses dérivés, des éthers et esters de polyols, de l'urée, du chlorure de sodium, des halogénures alcalins ou alcalino-terreux et des mélanges de ceux-ci.
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'agent plastifiant est un mélange glycérol / eau.
- 10 9. Procédé selon l'une des revendications 4 à 8, comprenant en outre une étape b) consistant à mélanger ladite farine transformée obtenue audit polymère biodégradable.
- 15 10. Procédé selon l'une des revendications 4 à 9, caractérisé en ce que le polymère biodégradable est d'origine fossile et est choisi dans le groupe constitué des polyesters aliphatiques, des polyesters aliphatiques aromatiques, des co-polyesters aliphatiques – aromatiques et notamment des copolyesters de butanediol-acides adipique et téréphtalique, des poly-amides, des polyesters – amides, des poly-éthers, des polyesters – éthers
- 20 – amides, polyesters – uréthanes, polyesters – urées et de leurs mélanges.
11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le polymère biodégradable est le polybutylène adipate co-téréphtalate (PBAT).
- 25 12. Procédé selon l'une des revendications 4 à 9, caractérisé en ce que le polymère biodégradable est d'origine végétale et est choisi dans le groupe constitué de l'acide polylactique (PLA) ou des polymères microbiens tel que des polyalcanoates du type polybutyrate (PHB), polyvalérate (PHV), ou polybutyrate valérate (PHBV).
- 30 13. Procédé selon l'une des revendications 4 à 9, caractérisé en ce que le polymère biodégradable est un mélange de polymères biodégradables d'origine fossile et d'origine végétale, ou est obtenu par polymérisation de monomères d'origine végétale ou microbienne et de monomères d'origine
- 35 fossile.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le polymère biodégradable est un mélange de polybutylène adipate co-téréphtalate (PBAT) et d'acide polylactique (PLA).
- 5 15. Film plastique comprenant un matériau biodégradable selon l'une des revendications 12 à 14.
- 10 16. Procédé de préparation d'un film plastique selon la revendication 15, comprenant l'extrusion – gonflage d'un matériau biodégradable selon l'une des revendications 12 à 14.
17. Utilisation d'un matériau biodégradable selon l'une des revendications 12 à 14 pour la fabrication de films plastique et/ou de feuilles.
- 15

1 / 1

Tableau I.19. Effet des éléments de vis dans un extrudeur bi-vis co-pénétrante et co-rotative

Éléments de vis	Description	Effet principal	Remarques
Trapézoïdal simple filet (T1F) ou double filet (T2F)	Vis à pas direct Large sommet de filet T1F Sommet de filet étroit T2F Angle talon de vis marqué	Convoyage souvent mis en œuvre dans la zone d'alimentation en solide T2F augmente l'avalement	Ne sont pas auto-nettoyants T1F meilleure poussée que T2F mais plus d'auto-échauffement (cisaillement plus important)
Conjugué à simple filet (C1F) ou double filet (C2F)	Vis à pas direct Large sommet de filet C1F Sommet de filet étroit C2F Angle talon de vis arrondi	Convoyage dans le fourreau Temps de séjours plus long avec simple filet	Auto-nettoyants C1F plus grande poussée C2F moins d'échauffement et cisaillement plus faible
Contre-filet (CF) à simple ou double filet (1 ou 2), trapézoïdal ou conjugué (T ou C)	Vis à pas inverse Sommet de filet large ou étroit Angle talon de vis marqué ou arrondi Sommet de vis ajouré formant une rainure de forme et dimension variable selon le type de CF	Convoyage en sens inverse Fort cisaillement (++++) Fort mélange (+++) Mise en pression Augmente le temps de séjour Dépend des rainures	Élément restrictif Forme un bouchon de matière Contre poussée plus grande pour les simples filets Moins grand cisaillement des doubles filets
Malaxeurs monolobes (MAL0 ou DM)	Disque malaxeur de forme excentrée par rapport à l'axe Éléments montés avec un pas direct ou inverse	Fort cisaillement (++++) Mélange faible (+) Compression radiale Dépend du pas de montage	Élément restrictif Augmente le temps de séjour Plus fort cisaillement que les MAL2
Malaxeurs bilobes (MAL2 ou BB)	Éléments de forme ovoïde centrée sur l'axe Éléments montés avec un pas direct ou inverse ou neutre	Fort mélange (++++) Cisaillement élevé (+++) Convoyage fonction de l'angle de montage	Élément restrictif Augmente le temps de séjour Cisaillement moins fort que MAL0 si pas direct

Figure 1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2010/051404

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08L99/00 C08L67/02 C08J5/18 C12P19/04 C12P19/14  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L C08J C12P

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 102 30 776 A1 (KUNSTSTOFF ZENTRUM LEIPZIG [DE]) 5 February 2004 (2004-02-05) cited in the application examples 1-3	1-17
X	FR 2 856 405 A (ULICE [FR]) 24 December 2004 (2004-12-24) cited in the application claims 1-16 page 8, lines 13,14 page 10, line 27 - page 11, line 13 page 10, lines 11-25 figure 15	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 September 2010

Date of mailing of the international search report

04/10/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gerber, Myriam

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2010/051404

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 198 02 718 A1 (HUBERT LOICK VNR GMBH [DE]) 29 July 1999 (1999-07-29) cited in the application examples 1-5 claims 1-24 column 4, lines 7-35 -----	1-17

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2010/051404

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10230776	A1	05-02-2004	NONE
FR 2856405	A	24-12-2004	EP 1636308 A1 22-03-2006 WO 2004113433 A1 29-12-2004
DE 19802718	A1	29-07-1999	NONE



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2010/051404

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**

INV. C08L99/00 C08L67/02 C08J5/18 C12P19/04 C12P19/14  
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 C08J C12P

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE 102 30 776 A1 (KUNSTSTOFF ZENTRUM LEIPZIG [DE]) 5 février 2004 (2004-02-05) cité dans la demande exemples 1-3	1-17
X	FR 2 856 405 A (ULICE [FR]) 24 décembre 2004 (2004-12-24) cité dans la demande revendications 1-16 page 8, ligne 13,14 page 10, ligne 27 - page 11, ligne 13 page 10, ligne 11-25 figure 15	1-17

☒ 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 international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

28 septembre 2010

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04/10/2010

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

Gerber, Myriam

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2010/051404

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>DE 198 02 718 A1 (HUBERT LOICK VNR GMBH [DE]) 29 juillet 1999 (1999-07-29)  cité dans la demande  exemples 1-5  revendications 1-24  colonne 4, ligne 7-35  -----</p>	1-17

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2010/051404

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 10230776	A1	05-02-2004	AUCUN	
FR 2856405	A	24-12-2004	EP 1636308 A1	22-03-2006
			WO 2004113433 A1	29-12-2004
DE 19802718	A1	29-07-1999	AUCUN	