

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
—  
**INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**  
—  
COURBEVOIE  
—

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

**3 124 111**

②1 N° d'enregistrement national : **22 00327**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **A 47 G 21/18** (2023.01), B 29 C 48/06, B 29 B 13/08,  
B 29 C 48/09, C 08 L 3/04

⑫

## BREVET D'INVENTION

**B1**

⑤4 PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UNE PAILLE JETABLE, ENTIÈREMENT BIODÉGRADABLE,  
DE FAIBLE COÛT.

②2 Date de dépôt : 14.01.22.

③0 Priorité : 22.06.21 CN 202110692236.6.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : CHINA YUNHONG HOLDINGS CO.,  
LTD. Société de droit chinois —CN, Guozhong Xinghe  
Biomedical Technology Co., Ltd. Société de droit  
chinois CN et Yunhong Environmental Technology Co.,  
Ltd. Société de droit chinois — CN.

④3 Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 23.12.22 Bulletin 22/51.

④5 Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 19.07.24 Bulletin 24/29.

⑦2 Inventeur(s) : LI Yubao, HE Jingren, WU Dong, YE  
Shuxin, JIANG Sijia et ZHANG Rui.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑦3 Titulaire(s) : CHINA YUNHONG HOLDINGS CO.,  
LTD. Société de droit chinois, Guozhong Xinghe  
Biomedical Technology Co., Ltd. Société de droit  
chinois, Yunhong Environmental Technology Co., Ltd.  
Société de droit chinois.

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Chaillot.

**FR 3 124 111 - B1**



## **Description**

### **Titre de l'invention : PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UNE PAILLE JETABLE, ENTIÈREMENT BIODÉGRADABLE, DE FAIBLE COÛT**

#### **Domaine technique**

- [0001] La présente invention concerne les articles de table dégradables, en particulier un procédé de fabrication d'une paille jetable, entièrement biodégradable, de faible coût.
- [0002] ARRIERE-PLAN
- [0003] Les pailles jetables existantes sont généralement faites de polypropylène, de polyéthylène et autres matières plastiques, qui ne se dégradent pas facilement, et seule une petite partie peut être recyclée après la mise au rebut. A l'heure actuelle, les pailles jetables sont principalement traitées par combustion et mise en décharge, ce qui entraîne une grave pollution du sol et de l'air.
- [0004] À cet égard, plusieurs solutions ont été développées pour fabriquer des pailles jetables à partir de matières premières telles que l'acide polylactique et la pâte à papier, mais ces solutions présentent toujours les problèmes suivants.
- [0005] La paille jetable faite d'acide polylactique peut être dégradée naturellement et rapidement de diverses manières après sa mise au rebut, mais sa faible résistance thermique et sa ténacité insuffisante limitent considérablement l'application des matières à base d'acide polylactique dans les pailles jetables. La paille jetable faite de pâte à papier nécessite une grande quantité de pâte de bois comme matière première, et sa ténacité également est insuffisante. En outre, son procédé de fabrication peut également entraîner une pollution de l'environnement.
- [0006] Il est donc nécessaire de développer une paille jetable entièrement dégradable, à faible coût et aux performances souhaitables.
- [0007] RÉSUMÉ
- [0008] La présente invention a pour but de proposer un procédé de fabrication d'une paille jetable, entièrement biodégradable, de faible coût, qui est faite d'une matière entièrement dégradable. Grâce à l'effet synergique entre le gel de konjac désacétylé et l'amidon de taro - amidon de manioc, la paille est dotée d'une résistance mécanique souhaitable et d'une ténacité souhaitable, ainsi que des propriétés de haute résistance aux chocs, de haute résistance thermique et de faible coût.
- [0009] Afin de résoudre les problèmes techniques ci-dessus, les solutions techniques de la présente invention sont les suivantes :
- [0010] Un procédé de fabrication d'une paille jetable, entièrement biodégradable, de faible coût, comprenant les opérations consistant à :

- [0011] – pulvériser une matière végétale naturelle pour préparer une poudre végétale naturelle ;
- pulvériser et à son tour pulvériser en particules ultrafines un gel de konjac, puis le faire gonfler dans de l'eau sous agitation pour obtenir un gel de konjac gonflé ; et ajouter de l'eau et du  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  au gel de konjac gonflé, en faisant suivre par une agitation pour produire un gel de konjac désacétylé ;
  - ajouter une solution de NaOH à un mélange amidon de taro - amidon de manioc, en faisant suivre par un mélange, un chauffage et une filtration pour obtenir un produit brut d'amidon de taro - amidon de manioc ; ajouter de l'eau au produit brut d'amidon de taro - amidon de manioc pour obtenir une bouillie d'amidon avec une fraction massique de 20 % - 30 % ; ajouter du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à la bouillie d'amidon, en faisant suivre par une agitation uniforme, le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  représentant de 10 - 20 % du poids total du produit brut d'amidon de taro - amidon de manioc ; et ajuster la bouillie d'amidon à un pH de 10 - 11 avec une solution de NaOH à 1 mol/L ; ajouter un agent de réticulation à la bouillie d'amidon, l'agent de réticulation représentant 0,1 - 1 % du poids total du produit brut d'amidon de taro - amidon de manioc ; soumettre la bouillie d'amidon à un traitement par ultrasons et à un traitement par micro-ondes dans un bain d'eau à une température de 40 - 50 °C pendant 2 - 3 heures ; ajuster la bouillie d'amidon à un pH de 5,0 - 6,5 avec HCl à 1 mol/L ; et laver la bouillie d'amidon avec de l'eau distillée 3 à 4 fois, en faisant suivre par un séchage dans un four à 45 °C et une pulvérisation pour obtenir une poudre d'amidon de taro - amidon de manioc réticulée ;
  - mélanger 40 - 60 parties en poids de la poudre d'amidon de taro - amidon de manioc réticulée, 20 - 30 parties en poids du gel de konjac désacétylé, 5 - 10 parties en poids de cyclodextrine, 10 - 20 parties en poids de la poudre végétale naturelle, 5 - 10 parties en poids d'une matière plastique biodégradable d'origine biologique (biosourcée), 0,5 - 1 partie en poids d'un stabilisant et 0,5 - 1 partie en poids d'un agent de nucléation par agitation à une température de 50 - 80 °C et à 800 - 1000 tours/ min pendant 12 - 20 min pour obtenir un mélange de matières brutes ; et chauffer le mélange de matières brutes ;
  - adresser le mélange de matières brutes à une machine de fabrication de pailles pour boissons, en faisant suivre par une extrusion, un formage par refroidissement, une traction et une coupe pour obtenir un produit brut de paille, la température d'extrusion étant de 155 - 185 °C et la température de tête d'extrudeuse étant de 165 - 200 °C ; et
  - couper le produit brut de paille en une pluralité de sections, en faisant suivre

par un contrôle de qualité, une désinfection et un conditionnement pour obtenir la paille jetable, entièrement biodégradable, de faible coût.

- [0012] Dans des modes de réalisation, le traitement par ultrasons est effectué à une puissance ultrasonore de 200 - 300 W pendant 0,5 - 1 h ; et le traitement par micro-ondes est effectué à une puissance micro-ondes de 200 - 300 W pendant 0,5 - 1 h.
- [0013] Dans des modes de réalisation, l'agent de réticulation est choisi dans le groupe consistant en le trimétaphosphate de sodium, le tripolyphosphate de sodium et une combinaison de ceux-ci.
- [0014] Dans des modes de réalisation, le procédé de pulvérisation et de pulvérisation en particules ultrafines du gel de konjac est réalisé par les étapes suivantes consistant à :
- [0015] – soumettre le gel de konjac à un broyage dans un broyeur à billes pendant 0,5 - 1 h, en faisant suivre par une pulvérisation à l'aide d'un pulvérisateur donnant des particules ultrafines pendant 0,5 - 1 h.
- [0016] Dans des modes de réalisation, la matière végétale naturelle est pulvérisée par les étapes consistant à :
- [0017] – pulvériser la matière végétale naturelle pendant 30 - 45 minutes à l'aide d'un pulvérisateur universel, en faisant suivre par une pulvérisation en particules ultrafines pendant 15 - 25 minutes à l'aide d'un pulvérisateur donnant des particules ultrafines.
- [0018] Dans des modes de réalisation, le degré de désacétylation du gel de konjac désacétylé est de 0,7 - 1,0, et le rapport pondéral de la poudre d'amidon de taro - amidon de manioc réticulée au gel de konjac désacétylé est de 1,5:1.
- [0019] Dans des modes de réalisation, la cyclodextrine représente 8% du poids total du mélange de matières brutes.
- [0020] Dans des modes de réalisation, la matière plastique biodégradable d'origine biologique comprend une matière plastique biodégradable thermoplastique.
- [0021] Dans des modes de réalisation, la matière plastique thermoplastique biodégradable est choisie parmi le groupe consistant en l'acide polylactique (PLA), un polyhydroxy-alcanoate (PHA), le poly(succinate de butylène) (PBS) et une combinaison de ceux-ci.
- [0022] Dans des modes de réalisation, la poudre végétale naturelle comprend une poudre végétale naturelle riche en couleurs et/ou une poudre végétale naturelle parfumée. Une ou plusieurs parmi la poudre végétale naturelle riche en couleurs et la poudre végétale naturelle parfumée peut ou peuvent contenir des ingrédients antibactériens.
- [0023] Dans des modes de réalisation, le stabilisant est choisi dans le groupe consistant en l'éthylène glycol, le propylène glycol, le maltitol, le xylitol, le monostéarate de sorbitane et une combinaison de ceux-ci.
- [0024] Dans des modes de réalisation, l'agent de nucléation est choisi dans le groupe consistant en une poudre de calcium, le dioxyde de silicium, un silicate, le talc ultrafin

et une combinaison de ceux-ci.

[0025] La présente invention a les effets bénéfiques suivants :

[0026] Les pailles jetables de la présente invention peuvent être dégradées naturellement après leur mise au rebut, sans aucune pollution de l'environnement, et l'ensemble de leur procédé de fabrication est simple et facile à mettre en œuvre. En même temps, grâce à l'effet synergique entre le gel de konjac désacétylé et l'amidon de taro - amidon de manioc, la paille est dotée d'une résistance mécanique souhaitable et d'une ténacité souhaitable, ainsi que des propriétés de haute résistance aux chocs, de haute résistance thermique, de résistance à l'eau, de résistance à l'huile, d'absence de ramollissement, d'absence de déformation, de forte plasticité et de faible coût ; en même temps, une poudre végétale naturelle avec des fonctions de coloration, de parfum et antibactérienne peut être adoptée, augmentant ainsi l'effet antibactérien de l'article de table, tout en augmentant l'attrait pour les consommateurs, ce qui est propice à la promotion du marché.

[0027] DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE MODES DE RÉALISATION

[0028] Afin de rendre plus clairs les objectifs, les solutions techniques et les avantages de la présente invention, des modes de réalisation de la présente invention seront décrits en détail comme suit.

### **Mode de réalisation 1**

[0029] Une matière végétale naturelle est pulvérisée pour préparer une poudre végétale naturelle. Dans ce mode de réalisation, la poudre végétale naturelle comprend des ingrédients antibactériens et des ingrédients de parfum, qui peuvent être obtenus par une ou plusieurs des substances suivantes : absinthe, résidu médicinal de *Scutellaria baicalensis*, vigne de chèvrefeuille, poudre de marc de café, poudre de fruit de gardénia, poudre de riz rouge, poudre de spiruline et poudre de curcuma, de telle sorte que la paille contient des ingrédients antibactériens et est dotée d'un bon effet antibactérien. En même temps, elle peut donner à la paille une couleur et un parfum pour augmenter l'attrait pour les clients. Dans ce mode de réalisation, la matière végétale naturelle est pulvérisée selon les étapes suivantes. La matière végétale naturelle est pulvérisée pendant 30 - 45 minutes (de préférence 40 minutes) à l'aide d'un pulvérisateur universel, en faisant suivre par une pulvérisation en particules ultrafines pendant 15 - 25 minutes (de préférence 20 minutes) à l'aide d'un pulvérisateur donnant des particules ultrafines.

[0030] Un gel de konjac est pulvérisé et à son tour pulvérisé en particules ultrafines, puis gonflé dans de l'eau sous agitation pour obtenir un gel de konjac gonflé. Et de l'eau et du  $\text{Ca(OH)}_2$  sont ajoutés au gel de konjac gonflé, en faisant suivre par une agitation pour produire un gel de konjac désacétylé avec un degré de désacétylation de 0,7 - 1,0. Le procédé de pulvérisation et de pulvérisation en particules ultrafines du gel de konjac

est réalisé selon les étapes suivantes. Le gel de konjac est soumis à un broyage dans un broyeur à billes pendant 0,5 - 1 h, en faisant suivre par une pulvérisation à l'aide d'un pulvérisateur donnant des particules ultrafines pendant 0,5 - 1 h.

- [0031] La réticulation de l'amidon de taro - amidon de manioc comprend spécifiquement les étapes suivantes :
- [0032] S1. Une solution de NaOH représentant 2 à 3 fois le poids total de l'amidon de taro - amidon de manioc est ajoutée à un mélange amidon de taro - amidon de manioc en faisant suivre par un mélange, et le mélange est chauffé à une température de 55 - 65 °C (de préférence 60°C) pendant 1,5 - 2,5h (de préférence 2h). Ensuite, le mélange est filtré pour obtenir le brut amidon de taro et amidon de manioc. La concentration de la solution de NaOH est de 0,03 - 0,1 mol/L.
- [0033] S2. Le produit brut amidon de taro - amidon de manioc est additionné d'eau pour obtenir une bouillie d'amidon avec une fraction massique de 20 - 30 %. La bouillie d'amidon est additionnée de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en faisant suivre par une agitation uniforme, le Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> représentant de 10 - 20 % du poids total du produit brut amidon de taro - amidon de manioc. Et la bouillie d'amidon est ajustée à un pH de 10 - 11 par une solution de NaOH à 1 mol/L. On ajoute à la bouillie d'amidon un agent de réticulation, l'agent de réticulation représentant 0,5 - 1 % du poids total du produit brut d'amidon de taro - amidon de manioc. La bouillie d'amidon est soumise à un traitement par ultrasons et à un traitement par micro-ondes dans un bain d'eau à une température de 40 - 50 °C (de préférence 45°C) pendant 2 - 3 heures, pour faciliter la modification et promouvoir la réaction de réticulation. Le traitement par ultrasons est effectué à une puissance ultrasonique de 200 - 300 W (de préférence 250 W) pendant 0,5 - 1 h. Et le traitement par micro-ondes est effectué à une puissance micro-ondes de 200 - 300 W (de préférence 250 W) pendant 0,5 - 1 h. Ensuite, la bouillie d'amidon est ajustée à un pH de 5,0 - 6,5 avec HCl à 1 mol/L. Et la bouillie d'amidon est lavée 3 à 4 fois avec de l'eau distillée, puis séchée dans un four à 45°C, et pulvérisée pour obtenir une poudre d'amidon de taro - amidon de manioc réticulée. Ici, l'agent de réticulation est choisi dans le groupe consistant en le trimétaphosphate de sodium, le tripolyphosphate de sodium et une combinaison de ceux-ci. Et le rapport pondéral de la poudre d'amidon de taro - amidon de manioc réticulée au gel de konjac désacétylé est de 1,5:1.
- [0034] 40 parties en poids de la poudre d'amidon de taro - amidon de manioc réticulée, 20 parties en poids du gel de konjac désacétylé, 10 parties en poids de cyclodextrine, 10 parties en poids de la poudre végétale naturelle, 10 parties en poids d'une matière plastique biodégradable d'origine biologique, 0,5 partie en poids d'un stabilisant et 0,5 partie en poids d'un agent de nucléation sont mélangées par agitation à 50 - 80 °C (de préférence 70°C) et 800 - 1000 tours/min pendant 12 - 20 min. (de préférence 15 min.) pour obtenir un mélange de matières brutes. Et le mélange de matières brutes est

chauffé. La matière plastique biodégradable thermoplastique est choisie dans le groupe consistant en l'acide polylactique (PLA), un polyhydroxyalcanoate (PHA), le poly(succinate de butylène) (PBS) et une combinaison de ceux-ci. Le stabilisant est choisi dans le groupe consistant en l'éthylène glycol, le propylène glycol, le maltitol, le xylitol, le monostéarate de sorbitane et une combinaison de ceux-ci. L'agent de nucléation est choisi dans le groupe consistant en une poudre de calcium, le dioxyde de silicium, le silicate, le talc ultrafin et une combinaison de ceux-ci.

[0035] Le mélange de matières brutes est adressé à une machine de fabrication de pailles pour boissons, en faisant suivre par une extrusion, un formage par refroidissement, une traction et une coupe pour obtenir un produit brut de paille, la température d'extrusion étant de 155 - 185 °C (165 °C) et la température de tête d'extrudeuse étant de 165 - 200 °C (185 °C).

[0036] Le produit brut de paille est coupé en plusieurs sections, en faisant suivre par un contrôle de qualité, une désinfection et un conditionnement pour obtenir la paille jetable, entièrement biodégradable. Dans ce mode de réalisation, le pulvérisateur universel et le pulvérisateur donnant des particules ultrafines sont utilisés à tour de rôle pour pulvériser la poudre végétale naturelle, puis l'analyseur laser de dimension de particules est utilisé pour mesurer la dimension des particules, les résultats étant indiqués dans le Tableau 1.

[0037] Tableau 1. Dimension et distribution des particules de la poudre végétale naturelle après avoir été pulvérisée par le pulvérisateur universel et le pulvérisateur donnant des particules ultrafines

	Pulvérisée par un pulvérisateur universel	Pulvérisée par un pulvérisateur universel + un pulvérisateur donnant des particules ultrafines
Dimension moyenne des particules	25,24 $\mu\text{m}$	17,65 $\mu\text{m}$
Distribution des particules	1,17-127 $\mu\text{m}$	0,45-59,38 $\mu\text{m}$

[0038] Le Tableau 1 montre que la poudre végétale naturelle, après avoir été simplement pulvérisée par un pulvérisateur universel, a une plage de dimension des particules relativement grande, de 1,17 à 127  $\mu\text{m}$ , et la dimension moyenne des particules est de 25,24  $\mu\text{m}$ , ce qui est relativement important. Cependant, dans ce mode de réalisation, la poudre végétale naturelle, après avoir été pulvérisée par la double pulvérisation du pulvérisateur universel + du pulvérisateur donnant des particules ultrafines, a une

dimension moyenne des particules qui est seulement de 17,65  $\mu\text{m}$ , et dont la distribution de la dimension des particules est concentrée dans la plage de 0,45 - 59,38  $\mu\text{m}$ . Plus de 95 % des particules sont distribuées dans la plage de 2 - 45  $\mu\text{m}$ . On peut voir que, dans ce mode de réalisation, après avoir été pulvérisée par la double pulvérisation, la dimension des particules de la poudre végétale naturelle diminue distinctement, ce qui est bénéfique pour la libération de substances actives antibactériennes dans la poudre végétale naturelle.

[0039] Dans ce mode de réalisation, le gel de konjac est pulvérisé par un broyeur à billes + un pulvérisateur donnant des particules ultrafines. La distribution de la dimension des particules du gel de konjac pulvérisé est simplement de 19,82 - 60,48  $\mu\text{m}$ , et plus de 95% sont distribuées dans la plage de 40 - 50  $\mu\text{m}$ . On peut voir que la distribution de la dimension des particules du gel de konjac est plus petite, après la pulvérisation du broyeur à billes et du pulvérisateur donnant des particules ultrafines. En même temps, la pulvérisation par un broyeur à billes + un pulvérisateur donnant des particules ultrafines peut également améliorer les performances de gonflement et de viscosité du gel de konjac. Le procédé de détection est le suivant :

[0040] Un gel de konjac avec un rapport masse/volume de 1% est préparé et sa viscosité est mesurée à l'aide d'un viscosimètre numérique dans un bain d'eau à 30 °C. La moyenne maximale est utilisée pour calculer la viscosité apparente, le moment où la viscosité apparente du sol atteint le maximum est le temps de gonflement complet. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.

[0041] Tableau 2. Temps de gonflement et viscosité apparente du gel de konjac

Gel de konjac (1%)	Non pulvérisé	Pulvérisé (pulvérisé par un broyeur à billes pendant 0,5h + pulvérisé par un pulvérisateur donnant des particules ultrafines pendant 0,5h)
Temps de gonflement	210 - 240 min	30-40 min
Viscosité apparente	8,08 - 8,55 Pa.s	1,80-4,17 Pa.s

[0042] Le Tableau 2 montre que le temps de gonflement du gel de konjac non pulvérisé est de 210 - 240 minutes, et que la viscosité apparente est de 8,08 - 8,55 Pa.s ; après avoir été pulvérisé par un broyeur à billes pendant 0,5 heure et pulvérisé par un pulvérisateur donnant des particules ultrafines pendant 0,5 heure, le temps de gonflement est considérablement raccourci à 30 - 40 minutes, et la viscosité apparente chute à 1,80 - 4,17 Pa.s. Il est expliqué que, dans ce mode de réalisation, la dimension des particules du gel de konjac est affinée après avoir été pulvérisées par un broyeur à billes et un

pulvérisateur donnant des particules ultrafines, la vitesse de gonflement de la poudre est augmentée en continu, tandis que la viscosité apparente est réduite, et le temps de gonflement du gel de konjac est considérablement raccourci, ce qui est bénéfique pour la production continue de pailles jetables.

[0043] En outre, dans ce mode de réalisation, le gel de konjac désacétylé est préparé par addition du  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Le Tableau 3 montre le degré de désacétylation du gel de konjac après l'addition de différentes teneurs en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

[0044] Tableau 3. Degré de désacétylation du gel de konjac désacétylé avec différentes teneurs en alcali

n (OH-) : n (acétylé)	m ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) : m(gel de konjac)	Degré de désacétylation du gel de konjac désacétylé
1 : 8	1 : 1312	0,22 ± 0,02
2 : 8	1 : 656	0,31 ± 0,01
4 : 8	1 : 328	0,53 ± 0,02
5 : 8	1 : 262	0,71 ± 0,01
7 : 8	1 : 187	0,91 ± 0,02
16 : 8	1 : 82	0,99 ± 0,01

[0045] Le Tableau 3 montre que différents rapports pondéraux de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et de gel de konjac peuvent produire du gel de konjac avec différents degrés de désacétylation. Dans ce mode de réalisation, le rapport pondéral de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  au gel de konjac est de 1 : (82 - 260), permettant ainsi d'obtenir un gel de konjac avec un degré de désacétylation de 0,7 - 1,0.

[0046] Dans ce mode de réalisation, le gel de konjac, l'amidon brut de taro + l'amidon brut de manioc (le rapport pondéral du mélange de gel de konjac, d'amidon brut de taro + d'amidon brut de manioc est de 1 : 1) sont amenés à être mélangés uniformément et agités à 60°C pendant 30 min, puis refroidis jusqu'à la température ambiante. La variation de viscosité est mesurée avec un viscosimètre rotatif d'un type NDJ-1 à 60 tours/min. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.

[0047] Tableau 4. Variations de la viscosité du gel de konjac, de l'amidon brut de taro et de l'amidon brut de manioc avant et après mélange

Matière brute	Viscosité (mPa.s)
Gel de konjac	47
Amidon brut de taro + amidon brut de manioc	30
Gel de konjac : (amidon brut de taro + amidon brut de manioc)	201

[0048] Le Tableau 4 montre que la viscosité du gel de konjac mélangé à l'amidon de taro - amidon manioc est beaucoup plus élevée que celle du gel de konjac seul ou du mélange amidon de taro - amidon de manioc seul, ce qui indique que le gel de konjac a un fort effet synergique avec l'amidon de taro - amidon de manioc.

[0049] En même temps, dans ce mode de réalisation, l'amidon de taro - amidon de manioc réticulé et le gel de konjac avec différents degrés de désacétylation sont utilisés pour fabriquer des pailles, et le rapport pondéral du mélange amidon de taro - amidon de manioc réticulé au gel de konjac avec différents degrés de désacétylation est fixé à 1,5 : 1. Les autres conditions, telles que la quantité d'addition de cyclodextrine (telle que 16 parties), de poudre végétale naturelle (telle que 12 parties), d'agent de réticulation (telle que 0,5 partie), de matière plastique biodégradable d'origine biologique (telle que 5 parties), et la température d'extrusion (telle que 165 °C) et la température de tête d'extrudeuse (telle que 185 °C), sont fixées de la même manière. Ensuite, la résistance à la traction, le pourcentage d'allongement à la rupture et des paramètres de perméabilité à la vapeur d'eau de pailles obtenues finalement sont testés. Les résultats sont présentés dans le Tableau 5a.

[0050] Tableau 5a. Effet du degré de désacétylation du gel de konjac sur la résistance à la traction, le pourcentage d'allongement à la rupture et les paramètres de perméabilité à la vapeur d'eau de la paille

Degré de désacétylation du gel de konjac	Résistance à la traction MPa	Pourcentage d'allongement à la rupture / %	Paramètres de perméabilité à la vapeur d'eau × 10 <sup>-11</sup> [g.m/(m <sup>2</sup> .s.Pa)]
0	2,9 ± 0,2	16,5 ± 0,1	5,3 ± 0,3
0,3	3,7 ± 0,1	18,2 ± 0,2	4,5 ± 0,1
0,5	6,2 ± 0,3	20,2 ± 0,2	4,3 ± 0,3
0,7	12,2 ± 0,1	22,8 ± 0,1	3,7 ± 0,1
1,0	12,5 ± 0,1	22,7 ± 0,3	3,5 ± 0,2

[0051] Le Tableau 5a montre qu'avec l'augmentation du degré de désacétylation du gel de konjac désacétylé, la résistance à la traction et le pourcentage d'allongement à la rupture des pailles fabriquées augmentent, et les paramètres de perméabilité à la vapeur d'eau diminuent. La raison en est que le retrait de groupes acétyle augmente la performance hydrophobe du gel de konjac, ce qui affecte davantage les propriétés mécaniques de la paille, dans ce mode de réalisation. En même temps, la paille fabriquée après désacétylation peut bien inhiber la perméation de vapeur d'eau dans la membrane, de telle sorte que le matériau est hydrophobe et a un effet imperméable à l'eau. En résumé, dans ce mode de réalisation, le degré de désacétylation du gel de

konjac désacétylé est de 0,7 - 1,0, et le rapport pondéral de la poudre d'amidon de taro - amidon de manioc réticulée au gel de konjac désacétylé est de 1,5 : 1.

[0052] Dans ce mode de réalisation, l'effet de la proportion pondérale de cyclodextrine dans la matière brute mélangée sur la résistance à la traction et le pourcentage d'allongement à la rupture de la paille a également été étudié, et le gradient de proportion pondérale de cyclodextrine dans la matière brute mélangée est fixé à 0%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9%, 10%. Les autres conditions sont les suivantes. La quantité d'addition de l'amidon de taro - amidon de manioc réticulé et du gel de konjac désacétylé, de la poudre végétale naturelle et de la matière plastique biodégradable d'origine biologique est ajustée. Le degré de désacétylation du gel de konjac (tel que 0,7), la température d'extrusion (telle que 165 °C) et la température de tête d'extrudeuse (telle que 185 °C) sont réglés pour être les mêmes. Les résultats du test sont présentés dans le Tableau 5b.

[0053] Tableau 5b. Effet de la proportion de cyclodextrine sur la résistance à la traction et le pourcentage d'allongement à la rupture de la paille

Quantité d'addition de cyclodextrine	Résistance à la traction MPa	Pourcentage d'allongement à la rupture / %
0%	9,8 ± 0,2	18,4 ± 0,2
5%	10,2 ± 0,3	19,6 ± 0,1
6%	10,7 ± 0,1	20,8 ± 0,1
7%	11,4 ± 0,2	21,4 ± 0,2
8%	12,2 ± 0,1	22,8 ± 0,1
9%	11,8 ± 0,2	22,1 ± 0,3
10%	10,9 ± 0,1	21,4 ± 0,2

[0054] Le tableau ci-dessus montre que la quantité d'addition de 5% - 10% de la cyclodextrine peut améliorer la résistance à la traction et le pourcentage d'allongement à la rupture de la paille, les deux présentant une tendance à l'augmentation puis à la diminution. Cela montre que l'addition appropriée de la cyclodextrine peut favoriser la formation de la structure de réseau moléculaire entre l'amidon et le gel de konjac dans une certaine mesure. Cependant, lorsque la quantité d'addition de cyclodextrine dépasse 8 %, l'augmentation de la quantité d'addition de cyclodextrine réduira la résistance à la traction et le pourcentage d'allongement à la rupture. En résumé, dans ce mode de réalisation, il est préférable que le rapport pondéral de cyclodextrine dans la matière brute mélangée soit de 8%.

[0055] Dans ce mode de réalisation, l'amidon brut de taro et l'amidon brut de manioc sont

réticulés (c'est-à-dire que du trimétaphosphate de sodium et/ou du tripolyphosphate de sodium sont ajoutés comme agent de réticulation) pour améliorer leurs paramètres de performance. En outre, le gradient d'addition de l'agent de réticulation est fixé à 0%, 0,01%, 0,5%, 1%, 2% et 3%. Le traitement par ultrasons et le traitement par micro-ondes sont effectués dans un bain d'eau. Les autres conditions sont les mêmes. L'effet de la quantité d'addition d'agent de réticulation sur la température de formation de pâte, la viscosité maximale, la viscosité finale, la valeur de décomposition, le retrait et la stabilité de pâte thermique est étudié. Les résultats sont présentés dans le Tableau 6.

[0056] Tableau 6. Effet de la quantité d'addition d'agent de réticulation sur l'amidon brut de taro et l'amidon brut de manioc

Quantité d'addition d'agent de réticulation	Température de formation de pâte /°C	Viscosité de pic/ Unités Brabender (BU)	Viscosité finale /BU	Décomposition /BU	Retrait /BU	Stabilité de pâte thermique /BU
0%	76,1 ± 0,2	501 ± 1	321±1	306±1	122±1	74±1
0,01%	76,2 ± 0,1	503 ± 2	324±2	307±1	124±2	75±2
0,5%	78,3 ± 0,2	571 ± 1	364±1	327±2	129±1	108±3
1%	77,4 ± 0,1	527 ± 2	324±1	224±3	123±2	104±2
2%	-	-	-	-	-	-
3%	-	-	-	-	-	-

[0057] Le Tableau 6 montre qu'avec l'augmentation de la quantité d'addition de l'agent de réticulation, le degré de réticulation de l'amidon brut de taro et de l'amidon brut de manioc augmente, et la viscosité maximale a tendance à augmenter puis à diminuer, de façon à éviter l'apparition d'une gélatinisation. Afin d'assurer les mise en forme et qualité ultérieures de la paille, il est préféré d'ajouter un agent de réticulation à hauteur de 0,5 % du poids total de l'amidon brut de taro et de l'amidon brut de manioc à la bouillie d'amidon.

[0058] Dans ce mode de réalisation, on étudie l'effet de différentes quantités d'addition d'agent de nucléation sur la résistance à la traction et le pourcentage d'allongement à la rupture de la paille. L'agent de nucléation comprend de la poudre de calcium, du dioxyde de silicium, un silicate et du talc ultrafin, qui est préparé par mélange à parts égales. Le gradient de rapport pondéral de l'agent de nucléation dans les matières premières mélangées est fixé à 0%, 0,5%, 0,6%, 0,8% et 0,1%. Les autres conditions sont les suivantes. La quantité d'addition du mélange amidon de taro - amidon de

manioc réticulé, de poudre végétale naturelle, de cyclodextrine, de matière plastique biodégradable d'origine biologique, d'agent de réticulation et de stabilisant est ajustée. Dans le même temps, le degré de désacétylation du gel de konjac (tel que 0,7), la température d'extrusion (telle que 165 °C) et la température de tête d'extrudeuse (telle que 185 °C) sont réglés pour être les mêmes. Les résultats du test sont présentés dans le Tableau 7.

[0059] Tableau 7. Effet de la proportion d'agent de nucléation sur la résistance à la traction et le pourcentage d'allongement à la rupture de la paille

Quantité d'addition d'agent de nucléation	Résistance à la traction MPa	Pourcentage d'allongement à la rupture /%
0%	1,3 ± 0,1	10,3 ± 0,1
0,5%	3,7 ± 0,2	18,1 ± 0,2
0,6%	6,3 ± 0,2	19,2 ± 0,1
0,8%	11,8 ± 0,2	19,3 ± 0,3
1,0%	12,2 ± 0,1	22,8 ± 0,1

[0060] Le tableau ci-dessus montre que la résistance à la traction et le pourcentage d'allongement à la rupture des échantillons sans agent de nucléation sont relativement faibles, ce qui indique que l'agent de nucléation peut accélérer la vitesse de cristallisation, augmenter la densité de cristaux et favoriser la micronisation de la dimension des grains par modification du comportement de cristallisation des matières brutes, de façon à améliorer les propriétés à la traction et la résistance aux chocs et autres propriétés physiques et mécaniques des échantillons. En résumé, dans ce mode de réalisation, il est préféré que le rapport pondéral de l'agent de nucléation soit de 1,0% dans la matière brute mélangée.

[0061] En outre, dans ce mode de réalisation, on étudie également l'effet de la température d'extrusion et de la température de tête d'extrudeuse sur la pression de charge verticale de la paille. Le gradient de température de l'extrusion est fixé à 155 °C, 165 °C, 175 °C, 185 °C et 195 °C. Le gradient de température correspondant de la tête d'extrudeuse est de 165 °C, 175 °C, 185 °C, 195 °C et 200 °C. Les autres conditions sont les mêmes. Les résultats sont présentés dans le Tableau 8.

[0062] Tableau 8. Effet de la température d'extrusion sur la pression de charge verticale de la paille

Température d'extrusion /°C	Température de tête d'extrudeuse /	Pression de charge verticale /N
-----------------------------	------------------------------------	---------------------------------

	°C	
155	165	95 ± 1
165	175	111 ± 2
175	185	121 ± 1
185	195	73 ± 2
195	200	62 ± 1

[0063] Le Tableau 8 montre qu'avec l'augmentation de la température d'extrusion et de la température de tête d'extrudeuse, la pression de charge verticale du matériau de paille a tendance à augmenter puis à diminuer. La tendance à l'augmentation est évidente entre 155 et 175 °C. Lorsque la température d'extrusion dépasse 175 °C, la pression de charge verticale chute de manière significative. Par conséquent, dans ce mode de réalisation, la température d'extrusion est, de préférence, de 175 °C, et la température de tête d'extrudeuse est de 185 °C.

### **Mode de réalisation 2**

[0064] La seule différence entre ce mode de réalisation et le Mode de réalisation 1 est que 60 parties en poids de la poudre d'amidon de taro - amidon de manioc réticulée, 30 parties en poids du gel de konjac désacétylé, 10 parties en poids de cyclodextrine, 20 parties en poids de la poudre végétale naturelle, 10 parties en poids d'une matière plastique biodégradable d'origine biologique, 1 partie en poids d'un stabilisant et 1 partie en poids d'un agent de nucléation sont préparés. Les autres étapes sont les mêmes que dans le Mode de réalisation 1 et ne seront pas répétées ici.

### **Mode de réalisation 3**

[0065] La seule différence entre ce mode de réalisation et le Mode de réalisation 1 est que 50 parties en poids de la poudre d'amidon de taro - amidon de manioc réticulée, 25 parties en poids du gel de konjac désacétylé, 8 parties en poids de cyclodextrine, 15 parties en poids de la poudre végétale naturelle, 7 parties en poids d'une matière plastique biodégradable d'origine biologique, 0,8 partie en poids d'un stabilisant et 0,8 partie en poids d'un agent de nucléation sont préparés. Les autres étapes sont les mêmes que dans le Mode de réalisation 1 et ne seront pas répétées ici.

### **Mode de réalisation 4**

[0066] La seule différence entre ce mode de réalisation et le Mode de réalisation 1 est que 53 parties en poids de la poudre d'amidon de taro - amidon de manioc réticulée, 24 parties en poids du gel de konjac désacétylé, 6 parties en poids de cyclodextrine, 14 parties en poids de la poudre végétale naturelle, 6 parties en poids d'une matière plastique biodégradable d'origine biologique, 0,7 partie en poids d'un stabilisant et 0,6 partie en poids d'un agent de nucléation sont préparés. Les autres étapes sont les

mêmes que dans le Mode de réalisation 1 et ne seront pas répétées ici.

[0067] 100 pailles obtenues à partir de chacun des Modes de réalisation 1 - 4 sont testées pour l'écart de dimension, la pression de charge verticale, la résistance à l'immersion et la biodégradabilité. Les résultats sont présentés dans le Tableau 9.

[0068] Tableau 9. Écart de dimension, pression de charge verticale, résistance à l'immersion et biodégradabilité de la paille de la présente invention

Mode de réalisation	Écart de dimension	Pression de charge verticale / N	Résistance au choc sur éprouvette entaillée / kJ/m <sup>2</sup>	Résistance à l'immersion	Biodégradabilité
1	Qualifié	98±2	8,4 ± 0. 3	Qualifiée	Qualifiée
2	Qualifié	99±3	9,1 ± 0. 1	Qualifiée	Qualifiée
3	Qualifié	97±1	7,3 ± 0,2	Qualifiée	Qualifiée
4	Qualifié	97±2	7,2 ± 0,1	Qualifiée	Qualifiée

[0069] Le Tableau 9 montre que les pailles entièrement dégradables préparées dans les Modes de réalisation 1 - 4 de la présente invention sont qualifiées en termes d'écart de dimension, de résistance à l'immersion et de biodégradabilité, et la pression de charge verticale est supérieure à 97 %. Le type d'entaille du produit de paille est une entaille de type A, dont la résistance au choc sur éprouvette entaillée est supérieure à 7,0 kJ/m<sup>2</sup>.

[0070] Les plus grands inconvénients des matières plastiques biodégradables thermoplastiques (tels que le PLA) sont leur fragilité et leur faible température d'utilisation. Lorsque la température atteint environ 60 °C, les produits ordinaires en matière plastique biodégradable thermoplastique sont faits pour devenir mous et structurellement endommagés, limitant ainsi l'application des matières plastiques biodégradables thermoplastiques dans des récipients d'aliments chauds et les emballages jetables, ce qui limite également leurs conditions de traitement.

[0071] On peut voir, par le test de résistance à la température des pailles entièrement dégradables préparées dans les Modes de réalisation 1 à 4, que les pailles entièrement dégradables ne présentent pas de dénaturation évidente, de pelage et autres dénaturations après avoir passé le test à l'eau chaude (maintenues dans de l'eau chaude à une température de 80°C pendant 30 minutes), ce qui indique que le produit a une résistance élevée à la température. On peut voir que la paille jetable, biodégradable, de faible coût, fabriquée par la présente invention peut garantir que le produit a des propriétés physiques fortes et résistantes à la chaleur.

[0072] Les effets bénéfiques de la présente invention sont les suivants. La paille jetable

selon l'invention peut être dégradée naturellement après mise au rebut, sans aucune pollution de l'environnement, et l'ensemble de son procédé de fabrication est simple et facile à mettre en œuvre. En même temps, grâce à l'effet de synergie entre le gel de konjac désacétylé et l'amidon de taro - amidon de manioc, la paille est dotée d'une résistance mécanique souhaitable et d'une ténacité souhaitable, ainsi que des propriétés suivantes : haute résistance aux chocs, haute résistance thermique, résistance à l'eau, résistance à l'huile, absence de ramollissement, absence de déformation et forte plasticité.

- [0073] En l'absence de conflit, les modes de réalisation susmentionnés et les caractéristiques des modes de réalisation de la présente invention peuvent être combinés ensemble.
- [0074] Ce qui précède ne représente que des modes de réalisation de la présente invention et n'a pas pour but de la limiter. Toute modification, tout remplacement par un équivalent et toute amélioration apportés dans l'esprit et le principe de la présente invention doivent entrer dans le cadre de l'invention définie par les revendications annexées.

## Revendications

[Revendication 1]

- Procédé de fabrication d'une paille jetable, entièrement biodégradable, de faible coût, comprenant les opérations consistant à :
  - pulvériser une matière végétale naturelle pour préparer une poudre végétale naturelle ;
  - pulvériser et à son tour pulvériser en particules ultrafines un gel de konjac, puis le faire gonfler dans de l'eau sous agitation pour obtenir un gel de konjac gonflé ; et ajouter de l'eau et du  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  au gel de konjac gonflé, en faisant suivre par une agitation pour produire un gel de konjac désacétylé ;
  - ajouter une solution de NaOH à un mélange amidon de taro - amidon de manioc, en faisant suivre par un mélange, un chauffage et une filtration pour obtenir un produit brut d'amidon de taro - amidon de manioc ; ajouter de l'eau au produit brut d'amidon de taro - amidon de manioc pour obtenir une bouillie d'amidon avec une fraction massique de 20 - 30 % ; ajouter du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à la bouillie d'amidon, en faisant suivre par une agitation uniforme, le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  représentant de 10 - 20 % d'un poids total du produit brut d'amidon de taro - amidon de manioc ; et ajuster la bouillie d'amidon à un pH de 10 - 11 avec une solution de NaOH à 1 mol/L ; ajouter un agent de réticulation à la bouillie d'amidon, l'agent de réticulation représentant de 0,1 - 1% du poids total du produit brut d'amidon de taro - amidon de manioc ; soumettre la bouillie d'amidon à un traitement par ultrasons et à un traitement par micro-ondes dans un bain d'eau à une température de 40 - 50 °C pendant 2 - 3 heures ; ajuster la bouillie d'amidon à un pH de 5,0 - 6,5 avec HCl à 1 mol/L; et laver 3 - 4 fois la bouillie d'amidon avec de l'eau distillée, en faisant suivre par un séchage dans un four à 45 °C et une pulvérisation pour obtenir une poudre d'amidon de taro - amidon de manioc réticulée ;
  - mélanger 40 - 60 parties en poids de la poudre d'amidon de taro - amidon de manioc réticulée, 20 - 30 parties en poids du gel de konjac désacétylé, 5 - 10 parties en poids de cyclo-dextrine, 10 - 20 parties en poids de la poudre végétale naturelle, 5 - 10 parties en poids d'une matière plastique biodégradable d'origine biologique, 0,5 - 1 partie en poids d'un sta-

bilisant et 0,5 - 1 partie en poids d'un agent de nucléation par agitation à 50 - 80°C et 800 - 1000 tours/ min. pendant 12 - 20 min pour obtenir un mélange de matières brutes ; et chauffer le mélange de matières brutes ;

- adresser le mélange de matières brutes à une machine de fabrication de pailles pour boissons, en faisant suivre par une extrusion, un formage par refroidissement, une traction et une coupe pour obtenir un produit brut de paille, la température d'extrusion étant de 155 - 185 °C et la température de tête d'extrudeuse étant de 165 - 200 °C ; et
- couper le produit brut de paille en une pluralité de sections, en faisant suivre par un contrôle de qualité, une désinfection et un conditionnement pour obtenir la paille jetable, entièrement biodégradable, de faible coût.

[Revendication 2] - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le traitement par ultrasons est effectué à une puissance ultrasonore de 200 - 300 W pendant 0,5 - 1 h ; et le traitement par micro-ondes est effectué à une puissance micro-ondes de 200 - 300 W pendant 0,5 - 1 h.

[Revendication 3] - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'agent de réticulation est choisi dans le groupe consistant en le trimétaphosphate de sodium, le tripolyphosphate de sodium et une combinaison de ceux-ci.

[Revendication 4] - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le procédé de pulvérisation et de pulvérisation en particules ultrafines du gel de konjac est réalisé par les étapes suivantes consistant à :

- soumettre le gel de konjac à un broyage dans un broyeur à billes pendant 0,5 - 1 h, en faisant suivre par une pulvérisation à l'aide d'un pulvérisateur donnant des particules ultrafines pendant 0,5 - 1 h.

[Revendication 5] - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la matière végétale naturelle est pulvérisée par les étapes consistant à :

- pulvériser la matière végétale naturelle pendant 30 - 45 minutes à l'aide d'un pulvérisateur universel, en faisant suivre par une pulvérisation en particules ultrafines pendant 15 - 25

minutes à l'aide d'un pulvérisateur donnant des particules ultrafines.

- [Revendication 6] - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le degré de désacétylation du gel de konjac désacétylé est de 0,7 - 1,0, et le rapport pondéral de la poudre d'amidon de taro - amidon de manioc réticulée au gel de konjac désacétylé est de 1,5:1.
- [Revendication 7] - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la cyclo-dextrine représente 8 % du poids total du mélange de matières brutes.
- [Revendication 8] - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la matière plastique biodégradable d'origine biologique comprend une matière plastique biodégradable thermoplastique.
- [Revendication 9] - Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que la matière plastique biodégradable thermoplastique est choisie dans le groupe consistant en l'acide polylactique (PLA), un polyhydroxyalcanoate (PHA), le poly(succinate de butylène) (PBS) et une combinaison de ceux-ci.
- [Revendication 10] - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la poudre végétale naturelle comprend une poudre naturelle végétale riche en couleurs et/ou une poudre naturelle végétale parfumée.

# RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

---

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

## CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

NEANT

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL**

CN108264776 A (HEFEI HUAGAI BIOTECHNOLOGY CO LTD) 10 juillet 2018 (2018-07-10)

WO2020229460 A1 (VIERHELLER AGUSTIN [AR]) 19 novembre 2020 (2020-11-19)

CN101284882 A (UNIV SOUTH CHINA TECH) 15 octobre 2008 (2008-10-15)

CN102167845 A (ZHONGPING LOU) 31 août 2011 (2011-08-31)

CN111481035 A (ZHENYIXUAN FOOD ENTPR CO LTD) 4 août 2020 (2020-08-04)

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT