

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **2 697 259**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **93 12876**

⑤1 Int Cl<sup>5</sup> : C 08 L 3/12 , 3/14 (C 08 L 3/12 , 93:00 )

①2

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 28.10.93.

③0 Priorité : 28.10.92 FR 9212893.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 29.04.94 Bulletin 94/17.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *ROQUETTE FRERES Société Anonyme — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : Gosset Serge et Videau Didier.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Cabinet Plasseraud.

⑤4 Compositions thermoformables biodégradables, leur procédé de préparation et leur utilisation pour l'obtention d'articles thermoformés.

⑤7 L'invention a pour objet une composition thermoformable biodégradable contenant au moins un produit riche en amylose et certains extraits naturels autres que les sels alcalins ou alcalino-terreux d'une matière protéinique naturelle et choisis parmi les résines naturelles obtenues à partir de végétaux, les tanins naturels, les latex naturels, les polymères naturels autres que les amidons, les polymères naturels d'origine microbienne, les polymères naturels d'origine animale tels que les caséines ou la gélatine et les eaux de trempage provenant de la mouture humide de céréales et leurs constituants.

Ces compositions thermoformables biodégradables peuvent être utilisées pour la fabrication d'articles thermoformés du type tubes, films, granulés, capsules, etc.

FR 2 697 259 - A1



**COMPOSITIONS THERMOFORMABLES BIODEGRADABLES, LEUR PROCEDE  
DE PREPARATION ET LEUR UTILISATION POUR L'OBTENTION  
D'ARTICLES THERMOFORMES**

5

La présente invention a pour objet une nouvelle composition thermoformable biodégradable. Elle vise également un nouveau procédé de préparation de ladite composition thermoformable ainsi que l'utilisation de cette composition en vue de l'obtention d'articles thermoformés.

La préparation d'articles de formes déterminées et en particulier les techniques de thermoformage, c'est-à-dire de réalisation de formes par action de la température, font largement appel à des matériaux synthétiques tels que le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène ou le polychlorure de vinyle. Ces matériaux synthétiques sont, à titre d'exemples, utilisés pour la préparation d'articles de toutes formes (feuilles, tubes, joncs ou formes plus élaborées) et destinations, tels que les emballages (sacs poubelle ou conteneurs), les paillis de culture, les bouteilles, certains articles de consommation (verres, draps) etc..

Cependant, ces matériaux synthétiques commencent à susciter de sérieux problèmes d'environnement, étant donné leur lente disparition dans les différents systèmes écologiques où leur dégradation ne survient souvent qu'après plusieurs dizaines d'années.

Des opérations faisant appel au recyclage et à l'incinération permettent déjà aujourd'hui de limiter les effets néfastes des rejets constitués par les matières plastiques synthétiques. Le développement et l'optimisation de ces opérations conduira à une baisse notable de la pollution. De même, il a été proposé des solutions pour accélérer la dégradation des polymères de synthèse par photooxydation. Des additifs à base d'acides gras insaturés

associés à des métaux lourds par exemple, conduisent, sous l'action de la lumière, à la dégradation de la macromolécule synthétique selon un mécanisme radicalaire. Les petites chaînes ainsi obtenues favorisent la dispersion du matériau et son élimination dans le milieu naturel. Cependant, les photométabolites et les métaux lourds peuvent occasionnellement poser des problèmes de pollution.

D'autres solutions reposent sur le principe de la biodégradation d'éléments biodégradables introduits dans un polymère aux fins de former, ce qu'il est convenu d'appeler, un plastique dégradé. Aussi, plusieurs méthodes vont caractériser cette démarche qui, dans une large mesure, fait appel à l'amidon en tant qu'élément biodégradable. Ce polymère a l'avantage d'être une source de matière première renouvelable annuellement et biodégradable sous l'action des enzymes secrétées par les microorganismes tels que bactéries ou moisissures. Globalement, ces méthodes se divisent en trois groupes selon la technique de mise en oeuvre de l'amidon.

Une première technologie, par exemple décrite dans le brevet FR 2 252,385, consiste à introduire dans une matière polyoléfinique, constituée notamment par le polyéthylène, des granules d'amidon à un taux compris généralement entre 5 et 30 % plus particulièrement de l'ordre de 15 %. L'amidon y joue un rôle de charge uniformément dispersée dans la matière polyoléfinique. Aucune interaction n'intervient entre l'amidon très hydrophile et le polymère très hydrophobe. L'amidon est ajouté soit directement dans le polyéthylène, soit plus couramment par le biais d'un mélange maître pouvant renfermer jusque 50 % d'amidon. L'amidon est en général déshydraté (humidité inférieure à 1 %) et une variante du procédé, décrite dans le brevet GB 1.487.050, envisage l'enrobage préalable du granule par des groupes silylés hydrophobes afin d'augmenter la compatibilité amidon-polyéthylène. On ajoute parfois à l'amidon un système

inducteur de photodégradation permettant alors de combiner bio et photodégradations.

L'amidon apporte des propriétés fonctionnelles particulières telles qu'anti-blocage, meilleure imprimabilité, antistatisme ... dans les articles moulés ou filmés, avec cependant, une réduction des propriétés mécaniques dans le cas des films.

Une deuxième technologie, par exemple décrite dans les brevets EP 32802 et EP 132 299, consiste, en vue de l'obtention de films flexibles, à introduire une phase continue d'amidon dans un polymère de synthèse afin de constituer une structure que l'on pourrait qualifier de composite. Le granule d'amidon désintégré par gélatinisation ou extrusion est, comme décrit dans le brevet EP 32802, dispersé dans un polymère synthétique de nature hydrophile tel que le copolymère d'éthylène-acide acrylique (EAA), partiellement neutralisé, en présence éventuellement d'un plastifiant tel que le glycérol ou l'éthylène glycol. Cette technique autorise une introduction de 50 à 60 % d'amidon. Le composite amidon-polymère synthétique ainsi obtenu est présenté comme permettant de fabriquer des films extrudés dont la résistance mécanique est améliorée et montrant une meilleure biodégradabilité. Dans ce système, l'amidon est gélatinisé en présence d'eau et l'humidité du mélange doit être abaissée dans la plage 2-10 % avant les opérations de moulage ou d'extrusion.

Compte tenu des quantités maximales d'eau ainsi requises, il est décrit comme généralement nécessaire d'effectuer au moins deux passages des compositions sur extrudeuse ce qui rend cette technologie complexe et coûteuse en énergie et apparemment difficilement extrapolable à une production continue d'articles contenant de fortes proportions d'amidon.

En outre, selon les indications du brevet EP 32802 susmentionné, la présence de 30 à 40 % en poids d'amidon au sein du composite impose la mise en oeuvre de

polyéthylène (10 à 40 %) en vue de renforcer les propriétés mécaniques des films obtenus.

Les deux technologies susdécrites font en toute généralité appel à des mélanges d'amidon et de résines synthétiques.

La troisième technologie, décrite en particulier dans les brevets EP 118 240 et EP 326 517, vise quant à elle l'obtention de matière thermoformable à base essentiellement d'amidon. Pour atteindre ce but, l'amidon doit se présenter sous la forme de granules déstructurés par fusion. Sa mise en oeuvre peut alors se réaliser sur les équipements conventionnels de transformation des matières plastiques. Il y a lieu généralement d'ajouter, au cours de ce traitement, un système plastifiant à l'amidon.

Il a également été décrit, par exemple dans le brevet EP 327 505 d'associer un amidon déstructuré à des polymères thermoplastiques de synthèse insolubles dans l'eau.

Néanmoins, la fabrication d'une matière thermoformable à forte teneur en amidon telle que décrite dans le brevet EP 118.240 impose des gammes de température et de pression plutôt élevées (température supérieure à 120°C et pression de plusieurs centaines de bars) pour satisfaire aux conditions de transformation en machine d'injection.

En vue d'améliorer les conditions de mise en oeuvre du matériau amylicé, il a été préconisé, comme décrit dans le brevet EP 282.451, de déstructurer l'amidon à température élevée (de préférence 160 à 185°C) en présence d'un catalyseur de dépolymérisation de l'amidon, ledit catalyseur, par exemple l'acide chlorhydrique, devant permettre de réduire la masse moléculaire moyenne de l'amidon d'un facteur de 2 à 5000.

Les articles, en particulier les capsules, obtenus après moulage et refroidissement sont par nature biodégradables mais sont par contre rigides, très fragiles

et hygroscopiques, et leurs propriétés mécaniques varient avec leur teneur en eau.

5 Toutefois, aucune des susdites dispositions ne permet d'obtenir un article thermoformé à partir de l'un des systèmes amylicés proposés par l'art antérieur qui réponde à toutes les exigences de la technique, à savoir notamment un comportement thermoplastique, une biodégradabilité totale et régulée.

10 Les palliatifs proposés par l'art antérieur ont consisté à introduire, à des teneurs inférieures à 20 % en poids de la matière amylicée, un polymère thermoplastique de synthèse afin d'améliorer les problèmes de résistance à l'eau mais ont concouru à une perte du caractère biodégradable desdits articles. Aussi pour améliorer  
15 concomitamment la résistance à l'eau desdits produits et leur biodégradabilité, il a été aussi proposé d'utiliser des polyesters tels que les polymères d'acide lactique comme décrit dans le brevet US 2.703.316 ou de mettre en oeuvre des polymères d'hydroxyacides tels que l'EVA ou les  
20 copolymères éthylène-anhydride maléique par exemple comme décrit dans les brevets WO 92/04410 et WO 92/04412. Les articles ainsi obtenus demeurent néanmoins non biodégradables à 100 %.

25 D'un autre côté, l'un des reproches essentiels que l'on puisse formuler vis-à-vis des compositions à base exclusivement d'amidon(s) est leur biodégradabilité trop rapide, souvent incompatible avec les exigences de l'industrie et les utilisations auxquelles on destine les articles fabriqués à partir desdites compositions.

30 En outre, comme rappelé précédemment, l'essentiel des technologies effectivement utilisées industriellement, portant sur l'exploitation macromoléculaire de compositions amylicées en vue de la préparation de matières thermoformables, s'est orienté vers  
35 l'utilisation de températures élevées (130-190°C). Or, indépendamment du coût énergétique associé à de telles

conditions opératoires, celles-ci ne permettent pas de préserver les propriétés intrinsèques de l'amidon dont, en particulier, la masse moléculaire qui ne peut être dans tous les cas maintenue.

5 De plus, ces techniques ne permettent pas toujours d'obtenir un comportement thermoplastique des compositions amylicées qui soit approprié à une exploitation industrielle performante et/ou de préparer des articles thermoformés présentant des caractéristiques mécaniques acceptables.

10 Il résulte de ce qui précède qu'il existe toujours à l'heure actuelle un besoin de disposer d'une composition thermoformable biodégradable qui permette la fabrication, de manière performante, d'une large gamme d'articles thermoformés présentant une biodégradabilité totale mais contrôlée.

15 Or, la Société Demanderesse a eu le mérite de trouver que ce but pouvait être atteint d'une part en faisant appel à des produits sélectionnés parmi les produits riches en amylose et d'autre part en associant à ces produits certains extraits naturels.

Et l'invention a donc pour objet une composition thermoformable biodégradable caractérisée par le fait qu'elle contient :

25 - au moins un produit riche en amylose, et  
- au moins un extrait naturel autre qu'un sel de métal alcalin ou alcalino-terreux d'une matière protéinique naturelle, ledit extrait naturel étant choisi dans le groupe comprenant :

30 - les résines naturelles obtenues à partir de végétaux, en particulier de ceux appartenant au groupe des conifères, et notamment la colophane,

- les tanins naturels, notamment ceux obtenus à partir de la noix de galle, de l'écorce de mimosa, de chêne, de chataignier ou de mangrove,

35 - les latex naturels, notamment ceux obtenus à

partir de végétaux appartenant aux familles des Euphorbiacées, Moracées, Apocynacées, Asclépiadacées, Composées, Sapotacées et Agaricacées,

5 - les polymères naturels d'origine végétale autres que les amidons, notamment ceux, dispersables ou gonflables dans l'eau, obtenus à partir d'arbres ou d'arbustes tels que lignine, gommés arabique, karaya, tragacathe, ghatti, guar, de caroube ou de mélèze, à partir d'algues tels que l'agar-agar, les alginates ou  
10 carraghénanes, à partir de graines telles que les graines de coing, tamarin ou psyllium, ou à partir de fruits tels que les pectines,

- les polymères naturels d'origine microbienne tels que les dextrans ou gommés xanthane,

15 - les polymères naturels d'origine animale tels que les caséines ou la gélatine,

- les eaux de trempage provenant de la mouture humide de céréales, en particulier du maïs ou du blé, notamment du maïs, et les constituants desdites eaux de  
20 trempage, et

- les mélanges d'au moins deux des produits susmentionnés.

L'association d'un amidon riche en amylose et d'un produit naturel très spécifique, en l'occurrence le  
25 caséinate de calcium (sel alcalino-terreux d'une protéine d'origine animale) a été largement exemplifiée au niveau de la demande de brevet français FR-A-2 292 005 et ce, en vue de fournir une composition de moulage thermoplastique, forcément comestible et hydrosoluble, contenant de manière  
30 obligatoire, entre autres, au moins un agent lubrifiant comestible (lécithine notamment) compatible avec le caséinate de calcium.

Il convient d'insister sur le fait que l'association susmentionnée, laquelle conduit à une  
35 composition de moulage thermoplastique comestible, est plus particulièrement destinée à la fabrication, entre autres par

injection ou extrusion, de feuilles ou pellicules pour l'emballage de produits alimentaires, lesquelles sont particulièrement sensibles à l'eau comme il résulte, par exemple, des résultats de l'exemple 1 repris au niveau du tableau 2 de la susdite demande de brevet français. Le film comestible de 0,1 mm d'épaisseur obtenu selon ledit exemple 1 présente, y compris aux températures ambiantes et inférieures (10°C) une solubilité dans l'eau presque instantanée et par là-même une très faible résistance à l'eau et une biodégradabilité difficilement contrôlable.

L'amélioration de la résistance à l'eau de telles pellicules est envisagée par exemple par traitement d'irradiation aux rayonnements ultraviolets ou par la mise en oeuvre d'un agent spécifiquement destiné à la coagulation du caséinate de sodium, ledit agent pouvant être aussi bien de nature minérale (chlorures, carbonates, phosphates de sodium, potassium ou calcium) que de nature organique. Lesdits agents coagulants de nature organique peuvent être constitués d'acides ou, éventuellement (bien que cette variante ne soit pas exemplifiée), de sels d'acides, ces acides pouvant d'ailleurs ne pas contenir de fonctions hydroxyliques (OH) mais uniquement des fonctions carboxyliques (COOH) comme c'est le cas de certains des acides préconisés tels les acides acétique, butyrique, maléique, fumarique et succinique.

L'exemple 37 décrit une formulation contenant de l'acide lactique en tant qu'agent de coagulation du caséinate de sodium.

On note non seulement que du fait de sa composition, ladite formulation ne dispose pas d'alcalinité libre apte à former le moindre sel d'acide (lactates) mais encore que la solubilité dans l'eau de la pellicule obtenue à partir de ladite composition reste, en fait, extrêmement rapide, notamment au-dessus de 0°C et non significativement réduite par rapport à une pellicule "témoin", notamment à des températures de 20 à 40°C.

De façon générale, on constate, en outre, que les compositions de moulage hydrosolubles et comestibles décrites dans la demande FR 2 292 005 présentent un ratio pondéral caséinate de sodium / amidon riche en amylose  
5 relativement élevé, à savoir pour le moins de 10/90 et, en pratique, de 10/55 (exemple 19) à 77/23 (exemples 26 à 28) et souvent supérieur ou égal à 1/1 (cf exemples 5, 7 à 10, 14 à 17, 21 à 23 entre autres).

La demande de brevet britannique GB-A-2 214 920  
10 envisage l'association particulière d'une protéine spécifique d'origine végétale, en l'occurrence la zéine et d'un amidon obligatoirement déstructuré. Ce dernier est annoncé comme pouvant, éventuellement, être riche en amylose mais les exemples de ladite demande décrivent uniquement  
15 l'utilisation de féculé de pomme de terre dont il est connu que la teneur en amylose est relativement faible (en général de 20 à 25 % en poids). Les propriétés conférées par la zéine ne sont aucunement détaillées et, en tout état de cause, non reliées à une quelconque influence quantitative,  
20 pour le moins qualitative, sur les phénomènes de régulation de la reprise en eau et/ou de la biodégradabilité des matériaux polymériques revendiqués. D'ailleurs, pour diminuer le caractère hydrophile et donc la résistance à l'eau desdits matériaux, la susdite demande de brevet  
25 britannique envisage la mise en oeuvre de composés organosiliciques.

La demande de brevet européen EP-A-0 118 240, bien connue de la Société demanderesse puisqu'elle a elle-même cité ce document dans la présente demande (cf supra),  
30 décrit des compositions moulables utilisables selon un procédé et un dispositif particuliers d'injection automatique en vue de la fabrication de capsules pharmaceutiques. Lesdites compositions moulables comprennent un composé amylicé spécifique, à savoir présentant une masse  
35 moléculaire se situant obligatoirement entre 10 000 et 200 000 daltons et une teneur en eau se situant, de

préférence, entre 5 et 30 %. Il est dit, en toute généralité, que le composé amylicé de masse moléculaire ainsi définie, peut contenir de 0 à 100 % d'amylose.

Cependant, préférence est donnée aux amidons à faible teneur en amylose que sont la féculé de pomme de terre et l'amidon de maïs (cf page 1, ligne 12 de la demande EP 118 240) mais aussi l'amidon de blé (cf exemples décrits et revendication 6 de cette demande). Il ressort également de la lecture de ce document que ces compositions, lesquelles subissent un traitement devant déstructurer l'amidon qu'elles contiennent, peuvent également contenir, entre autres, des "agents d'expansion", ceux-ci apparaissant pouvoir être de toutes natures et origines, y compris des produits naturels d'origine animale ou végétale, pouvant permettre d'obtenir des capsules ayant des propriétés dites entériques (cf page 24, ligne 17 à page 25 ligne 12 de la demande EP 118 240). Les résines naturelles, en particulier la colophane, les tanins et latex naturels ainsi que les constituants des eaux de trempage provenant de la mouture humide de céréales ne sont pas, entre autres, cités au sein de cette liste pourtant abondante d'agents d'expansion.

Les propriétés précises conférées par lesdits agents ne sont pas clairement exposées. D'un autre côté, il apparaît, au vu des résultats de l'exemple 13, que la seule présence d'un amidon riche en amylose nuit significativement aux propriétés de désintégration des capsules obtenues par injection.

La demande de brevet européen EP-A-471 306 décrit la préparation spécifique de récipients partiellement biodégradables dont les parois sont imprégnées ou recouvertes d'un caoutchouc alimentaire, notamment d'origine naturelle. Le caoutchouc est présenté comme conférant étanchéité, élasticité et résistance à la rupture aux dits récipients, lesquels sont tout particulièrement destinés à contenir des produits alimentaires. La préparation de tels récipients (gobelets par exemple) apparaît comme

particulièrement compliquée, notamment lorsqu'il s'agit d'articles à base de compositions amyliées de type "pâte à biscuit" contenant, entre autres, de la farine, de la fécule de pomme de terre, du sucre, du sel, des matières grasses, de la lécithine ainsi que de l'eau en tant que plastifiant. Ce document ne décrit ni ne rend aucunement évidente la mise en oeuvre d'amidon riche en amylose au sein de telles compositions.

En outre, aucune donnée chiffrée n'est donnée quant à l'action réelle, sur la résistance à l'eau et/ou la biodégradabilité d'articles finis recouverts d'un film de caoutchouc adhérent à la surface desdits articles.

La demande de brevet allemand DE-A-4 204 083, uniquement opposable à la nouveauté de la présente invention, appartient au même titulaire et se situe dans la lignée de la demande de brevet EP 471 306 sus-évoquée. Il décrit des mélanges aqueux contenant un amidon et du latex utilisables pour la préparation de récipients alimentaires. Aucune référence n'est faite à la mise en oeuvre d'amidons riches en amylose et par là-même à l'intérêt d'une telle mise en oeuvre.

On note également que le latex représente un pourcentage substantiel du mélange amidon + latex, en particulier de 5 à 25 % en poids (sec/sec) dudit mélange;

La demande de brevet internationale WO-A-9 208 759 décrit la préparation spécifique d'articles solides antistatiques de faible densité et expansés, notamment de type "mousse", et des compositions biodégradables utiles à leur préparation.

Lesdites compositions sont mises en oeuvre dans des conditions préférentiellement destructurantes (températures préférentielles de 150-200°C, pressions de 1200-2000 psig) et contiennent, à côté d'un polysaccharide insoluble dans l'eau (dont les amidons), outre un agent lubrifiant, de 10 à 25 % en poids (exprimé par rapport audit polysaccharide) d'une gomme gonflant dans l'eau.

De telles gommés sont principalement destinées à augmenter le degré d'expansion et à promouvoir la gélatinisation et la fusion du polysaccharide (amidon notamment). A ce titre, il est clairement indiqué en dernière phrase du premier paragraphe de la page 7 de la demande WO 92/08759 que les composés amylicés sont ceux dont la proportion en amylose est d'au plus 35%, se situant de préférence entre 20 et 30°C.

En suite de quoi, l'invention objet de la présente demande (cf supra) présente indéniablement, comme il sera confirmé par ailleurs au niveau des exemples ci-après, l'ensemble des critères requis de brevetabilité.

Par le terme "produit riche en amylose", on entend au sens de la présente invention tout produit comportant une teneur en amylose supérieure à 35 % en poids. Il peut s'agir en particulier de l'amylose en tant que telle, résultant du fractionnement d'amidons entiers, de toutes origines, naturels ou hybrides, en ses constituants respectifs, à savoir l'amylose et l'amylopectine, ainsi que tout amidon entier, de toute origine, naturel ou hybride, contenant au moins 35 % en poids d'amylose, ou de tout mélange d'amylose ou d'amidon contenant plus de 35 % en poids d'amylose avec un amidon à basse teneur en amylose dans lequel le mélange obtenu contient, au total, au moins 35 % en poids d'amylose.

Cette définition comprend, entre autres, tous les amidons, et notamment de base maïs, pois, orge et riz, présentant une richesse en amylose d'au moins 45 %, tels que ceux décrits, par exemple, dans la demande de brevet EP 376 201, en particulier de la ligne 42 page 3 à la ligne 58 page 3, ce passage étant incorporé à la présente description.

Cette définition inclut, en particulier, les produits suivants :

- les amidons de petit pois tels que décrits dans la demande de brevet DE 3 823 462,
- les amidons de maïs riches en amylose tels que

ceux commercialisés par la Société Demanderesse sous les appellations "EURYLON V" et "EURYLON VII",

5 - les amidons, en particulier les amidons de maïs, issus de plantes présentant le génotype "amylose extender" ("ae") tels que décrits, par exemple, dans les demandes de brevet WO 90/14938, WO 91/01652 et WO 91/02462 ainsi que dans les brevets US 4 770 710, 4 790 997, 4 798 735 et 5 009 911.

10 - l'amylose pouvant être extraite des amidons susmentionnés,

- tout mélange de deux au moins des produits susmentionnés.

15 De préférence, dans le cadre de l'invention, le produit riche en amylose est choisi dans le groupe comprenant :

20 - les amyloses résultant du fractionnement d'amidons entiers de toutes origines, naturels ou hybrides,  
- les amidons entiers de toutes origines, naturels ou hybrides, contenant au moins 45 % en poids d'amylose,

25 - les mélanges quelconques d'au moins deux quelconques de ces produits, et  
- les mélanges d'au moins une amylose ou un amidon entier contenant au moins 45 % en poids d'amylose et d'au moins un amidon entier contenant moins de 45 % en poids d'amylose, dans lesquels les mélanges obtenus contiennent, au total, au moins 45 % en poids d'amylose.

30 Les produits riches en amylose utilisables dans le cadre de l'invention peuvent être non modifiés ou modifiés et ce, par voie chimique et/ou physique.

35 Lorsque l'on fait appel à un produit modifié chimiquement pour la constitution des compositions conformes à l'invention, celui-ci est notamment choisi dans le groupe comprenant les amyloses et les amidons modifiés par l'une au moins des techniques connues d'éthérisation, ionique ou non ionique, d'estérification, de réticulation, d'oxydation,

de traitement alcalin, d'hydrolyse acide et/ou enzymatique tels que ceux décrits dans la demande de brevet EP 376 201 susmentionnée, en particulier de la ligne 1 page 4 à la ligne 18 page 4, ce passage étant incorporé à la présente description.

On peut, à titre d'exemple, faire appel à des amidons étherifiés par des groupements ioniques, en particulier cationiques, ou non ioniques, ces derniers pouvant consister en des amidons hydroxyalkylés et notamment hydroxypropylés ou hydroxyéthylés.

On peut également utiliser, dans le cadre de l'invention, des amidons préalablement modifiés physiquement, par exemple par traitement aux micro-ondes ou ultrasons, par cuisson-extrusion, par gélatinisation sur tambour ou par compactage, lesdits amidons se présentant avantageusement dans un état de modification n'allant pas au-delà d'un état qualifiable de "fondu partiel", lequel sera détaillé ultérieurement.

On peut également utiliser, dans le cadre de l'invention, notamment en vue d'améliorer la couleur (blancheur) des compositions obtenues, un amidon riche en amylose substantiellement débarrassé de toute matière protéique pouvant être contenue dans ledit amidon.

De préférence, dans le cadre de l'invention, on fait appel, en tant qu'extrait naturel, à un produit choisi parmi les résines naturelles, en particulier la colophane, les tanins naturels, les latex naturels, les eaux de trempage provenant de la mouture humide de céréales, en particulier du maïs ou du blé, notamment du maïs, et les constituants desdites eaux de trempage, et les mélanges d'au moins deux de ces produits.

De façon particulièrement avantageuse, ladite eau de trempage provient de la mouture humide du maïs. De tels produits sont couramment désignés par l'homme de l'art sous les vocables de "corn-steep liquor" ou plus simplement de "corn-steep".

L'extrait naturel de type "corn-steep" utile à l'invention est susceptible d'être obtenu de diverses manières et en particulier selon les enseignements du brevet européen EP 26 125 dont la Société Demanderesse est titulaire et notamment selon les modalités décrites de la ligne 24 à la ligne 55, colonne 3, page 3 dudit brevet, ce passage étant incorporé à la présente description.

Il peut également être obtenu selon les enseignements du brevet européen EP 235 530 et de la demande de brevet européen EP 272 049 et en particulier selon les modalités décrites respectivement :

- de la ligne 45 à la ligne 56, page 2 du brevet européen EP 235 530 sus-mentionné,
- et de la ligne 3, page 2 à la ligne 48, page 3 de la demande de brevet européen EP 272 049 sus-mentionnée,

ces deux passages étant également incorporés à la présente description.

En particulier l'eau de trempage utilisée conformément à l'invention, notamment de type "corn-steep", peut être mise en oeuvre en l'état, c'est-à-dire telle qu'obtenue directement à l'issue de la mouture humide de la céréale et présenter par exemple une teneur en matière sèche (m.s.) inférieure à 15 % environ, notamment comprise entre 8 et 13 %, mais également être mise en oeuvre sous une forme plus ou moins concentrée obtenue de manière quelconque et notamment par évaporation plus ou moins poussée de l'eau qu'elle contient, par exemple de telle sorte que la "m.s." de ladite eau de trempage soit amenée entre environ 40 % et environ 60 %, notamment entre 45 et 52 %. L'eau de trempage peut même être utilisée sous une forme sèche ou exempte significativement d'eau obtenue de manière quelconque. De manière générale, les constituants ou "steepwater solids" sont principalement composés de protéines ou d'acides aminés, d'acides lactique et phytique et leurs sels, ainsi que de sels minéraux (cendres).

On peut notamment mettre en oeuvre, dans le cadre de l'invention, un produit de type "corn-steep" ayant préalablement été soumis à une technique quelconque d'atomisation et se présentant sous forme sèche ou exempte  
5 significativement d'eau.

Il convient de rappeler à cet endroit de la présentation de l'invention que, depuis plusieurs dizaines d'années, les céréaliers et amidonniers ont cherché à valoriser les eaux de trempage provenant de la mouture  
10 humide de céréales, en particulier du maïs.

Les applications auxquelles l'on destine généralement lesdites eaux de trempage concernent les domaines de l'alimentation animale, de la fermentation (production d'antibiotiques notamment) et des engrais, comme  
15 il résulte de l'un et/ou l'autre des brevets européens EP 26 125, EP 235 530 et EP 272 049 sus-mentionnés.

Sans vouloir être lié par la théorie, on peut penser que l'association des extraits naturels précités avec le produit riche en amylose permet de diminuer  
20 l'accessibilité à l'eau des articles thermoformés obtenus par mise en oeuvre de la composition. La biodégradabilité de ces articles, tout en restant totale, est de ce fait mieux contrôlée. Par ailleurs, comme on le verra par la suite, les extraits naturels ainsi sélectionnés permettent une bien  
25 meilleure extrudabilité des compositions conformes à l'invention.

De façon générale, les compositions thermoformables selon l'invention pourraient donc être également caractérisées par le fait qu'elles contiennent au  
30 moins un produit riche en amylose et au moins un agent susceptible de diminuer l'accessibilité à l'eau des articles thermoformés obtenus par mise en oeuvre de la composition.

Lorsqu'on cherche à optimiser la résistance à l'humidité des compositions conformes à l'invention on peut  
35 notamment mettre en oeuvre des combinaisons colophane/tanins, colophane/latex ou latex/tanins.

De préférence, la composition conforme à l'invention présente un rapport pondéral entre produits riches en amylose d'une part et extraits naturels d'autre part compris entre environ 1/1 et environ 200/1, de préférence entre 4/1 et 100/1 et encore plus préférentiellement entre 5/1 et 50/1, étant précisé qu'il est tenu compte des poids secs mis en oeuvre.

Un premier aspect particulièrement avantageux de la composition thermoformable objet de l'invention réside dans le fait que le produit riche en amylose contenu au sein de ladite composition peut être mis en oeuvre dans des conditions de température et/ou de pression significativement moins sévères que celles généralement requises dans la pratique industrielle et donc plus favorables au maintien de ses propriétés intrinsèques.

En particulier, ledit produit riche en amylose peut être mis en oeuvre à des températures largement inférieures aux températures préconisées au niveau de la demande de brevet EP 376 201 susmentionnée (150 à 250°C), et notamment à des températures inférieures à 130°C environ.

En suite de quoi, le produit riche en amylose contenu au sein de la composition thermoformable objet de l'invention peut avantageusement se présenter dans un état que l'on peut qualifier de "fondu partiel".

Cet état partiellement fondu se différencie de la gélatinisation de l'amidon et de sa fusion totale. La gélatinisation de l'amidon, qui est obtenue grâce à l'utilisation d'une forte proportion d'eau, conduit à l'obtention de dispersions colloïdales. En revanche, la fusion totale de l'amidon est essentiellement obtenue par traitement thermique et conduit à la disparition complète des grains d'amidon. L'état fondu partiel correspond à un état intermédiaire dans lequel on observe une destruction au moins partielle des liaisons hydrogène intermoléculaires avec l'établissement de nouvelles liaisons hydrogène entre l'eau et les groupes hydroxyles de l'amidon. Dans cet état

intermédiaire on observe généralement la persistance d'une certaine proportion de granules.

Un second aspect particulièrement avantageux de la composition thermoformable objet de l'invention réside dans le fait que celle-ci présente une excellente aptitude à l'extrusion, pouvant être supérieure, comme il sera décrit ultérieurement, à des compositions non conformes à l'invention à savoir, respectivement :

- à une composition contenant un extrait naturel (colophane par exemple) mais associé à un produit, en l'occurrence un amidon de maïs, à faible richesse en amylose, ou

- à une composition contenant un produit riche en amylose mais exempt de produit naturel et donc a priori plus homogène.

Un troisième aspect particulièrement avantageux de la composition thermoformable objet de l'invention réside dans l'amélioration de la résistance à l'eau et l'ajustement de la capacité de biodégradation ou de biodécomposition, ces propriétés étant ainsi plus compatibles avec les exigences de l'industrie.

Outre la présence caractéristique d'au moins un produit riche en amylose et d'au moins un extrait naturel biodégradable choisi parmi ceux précédemment cités, la composition selon l'invention peut contenir un ou plusieurs adjuvants de toutes natures et fonctions (agents d'extension ou de charge, plastifiants, agents hydrogugeants, agents lubrifiants, agents colorants, agents anti-flamme, agents anti-oxydants et fongicides ou autres), étant entendu que la présence desdits adjuvants ne doit pas nuire significativement au caractère biodégradable de ladite composition. En règle générale, lesdits adjuvants, lorsqu'ils sont présents, représentent globalement d'environ 0,5 % en poids jusqu'à environ 30 % en poids de la composition.

Cette dernière peut notamment contenir, sans que cette liste ne soit limitative :

- un ou plusieurs plastifiants autres que l'eau, choisis notamment dans le groupe comprenant les sels d'acides hydroxycarboxyliques, les sucres hydrogénés, les glycols, les polyéthylène et polypropylène glycols, le glycérol et ses dérivés, l'urée et ses dérivés, le bromure de sodium, les produits contenant l'un et/ou l'autre de tels plastifiants et les mélanges quelconques de ceux-ci,

5  
- un ou plusieurs agents tensio-actifs, notamment ceux à caractère anionique,

10  
- une ou plusieurs charges minérales telles que les oxydes de titane, silice, aluminium, le talc, le carbonate de calcium et leurs mélanges,

- un ou plusieurs agents de coloration, anti-flamme, de lubrification, anti-oxydants.

15  
Selon un mode préférentiel de l'invention, on peut utiliser, à titre d'agent(s) plastifiant(s) un ou plusieurs produits autres que l'eau, et notamment au moins un sel d'acide hydroxycarboxylique et/ou au moins un sucre hydrogéné.

20  
Dans le cadre de la présente invention, on entend par "acide hydroxycarboxylique" tout acide comportant au moins une fonction hydroxyle et au moins une fonction carboxylique.

Cette définition s'applique notamment à des acides de type :

25  
- monohydroxy/monocarboxylique tels que les acides lactique, glycolique ou hydroxybutyrique,

- monohydroxy/polycarboxylique tels que les acides citrique, isocitrique, malique ou tartronique,

30  
- polyhydroxy/monocarboxylique tels que les acides gluconique, maltobionique, lactobionique, glucuronique, glycérique, ribonique, xylonique, galactonique ou mévalonique.

- polyhydroxy/polycarboxylique tels que les acides tartrique, mésoxalique ou glucarique,

35  
- les mélanges quelconques d'au moins deux

quelconques desdits acides tels que, par exemple, les hydrolysats d'amidon oxydés pouvant contenir, entre autres et dans des proportions variables, de l'acide gluconique et de l'acide maltobionique, et notamment les sirops de glucose oxydés (SGO).

5 Le sel d'acide hydroxycarboxylique auquel il peut être fait appel dans la composition objet de l'invention, peut en particulier être choisi dans le groupe comprenant les sels d'acides monohydroxy/monocarboxyliques et les sels d'acides polyhydroxy/monocarboxyliques, 10 notamment les sels de l'acide lactique, de l'acide gluconique, de l'acide maltobionique, de l'acide lactobionique ou de l'acide glycérique, ainsi que les mélanges quelconques d'au moins deux quelconques desdits 15 sels.

Les sels utilisés sont préférentiellement ceux associant l'acide hydroxycarboxylique à un métal alcalin ou alcalino-terreux, en particulier à un métal choisi dans le groupe comprenant le sodium, le potassium, le calcium et le 20 magnésium. En vue d'améliorer encore l'aptitude au vieillissement et/ou la résistance à l'eau d'articles thermoformés obtenus à partir des compositions selon l'invention, celles-ci pourront notamment contenir un sel de potassium d'un acide hydroxycarboxylique.

25 De façon tout à fait avantageuse, la composition conforme à l'invention peut contenir, en tant que sel d'acide hydroxycarboxylique, au moins un sel de l'acide lactique, en particulier un sel de métal alcalin ou alcalino-terreux de l'acide lactique et notamment du lactate 30 de sodium ou du lactate de potassium.

Il convient de noter à cet endroit de la description que les sels d'acide lactique utilisables en tant que plastifiants peuvent être apportés en tant que tels au sein des compositions selon l'invention ou par le biais 35 de produits en contenant, et en particulier par mise en oeuvre d'une eau de trempage provenant de la mouture humide

de céréales, en particulier de type "corn-steep", plus ou moins concentrée.

Et il est du mérite de la société demanderesse d'avoir découvert que non seulement lesdites eaux de trempage pouvaient convenir en tant qu'extrait naturel exploitable dans le cadre de l'invention mais étaient également aptes à être utilisées en tant qu'agents plastifiants des compositions conformes à l'invention et donc d'assurer, si besoin était, la double fonction d'extrait naturel et d'agent plastifiant.

A ce titre, l'utilisation d'une eau de trempage provenant de la mouture humide de céréales, en particulier du maïs ou du blé, notamment du maïs, en tant qu'agent plastifiant doit être considérée comme nouvelle et inventive, y compris dans le cadre de la préparation de compositions amyliées biodégradables et tout particulièrement de compositions amyliées contenant un produit riche en amylose tel que défini précédemment.

Il convient en outre de noter que le sel d'acide hydroxycarboxylique pourra, bien que cela ne soit pas forcément préféré, être généré "in situ" c'est-à-dire par mise en présence, au sein de la composition conforme à l'invention d'un acide hydroxycarboxylique tel que l'acide lactique, et d'une base appropriée (soude, potasse, chaux, amine) en prenant soin d'éviter, à l'encontre des enseignements du brevet EP-A-0 282 451 susmentionné, toute catalyse acide apte à dépolymériser substantiellement le composé amylié.

Dans le cadre de la présente invention, on entend plus particulièrement par "sucre hydrogéné" un produit choisi dans le groupe comprenant le sorbitol, le mannitol, le maltitol, l'érythritol, le lactitol et les produits pouvant en contenir tels que les hydrolysats d'amidon hydrogénés ainsi que les mélanges quelconques d'au moins deux quelconques desdits sucres.

De façon particulièrement avantageuse on peut

utiliser, au sein de la composition thermoformable objet de l'invention, un système plastifiant associant un sel de l'acide lactique, notamment du lactate de sodium ou du lactate de potassium, et du sorbitol.

5                   La teneur en eau de la composition objet de l'invention, n'est pas un paramètre prépondérant en vue de son application à la fourniture d'articles thermoformés. En particulier, il n'y a aucune nécessité d'ajuster cette teneur en eau, notamment à des taux peu élevés comme décrit  
10 dans certaines publications précitées de l'art antérieur.

                  On s'assurera simplement que ladite composition présente une humidité telle que son alimentation au niveau des dispositifs ultérieurs de transformation peut être assurée convenablement.

15                   En pratique cette humidité est au plus égale à 40 % environ et se situe notamment entre environ 5 et environ 30 %.

                  Il convient de souligner que dans le cadre de l'invention, la mise en oeuvre et la mise en présence entre  
20 eux du produit riche en amylose, de l'extrait naturel et des adjuvants éventuels, en particulier à fonction plastifiante, peuvent s'effectuer selon une multitude de variantes, notamment en ce qui concerne la forme d'introduction (forme  
25 liquide, visqueuse ou solide, introduction par mélange intime ou par pulvérisation, etc) et le moment d'introduction (introduction dès le départ ou fractionnée dans le temps) de chacun de ces constituants au sein de la composition.

                  De manière préférentielle, les compositions conformes à l'invention contiennent :

- d'environ 35 à environ 95 %, de préférence de 60 à 95 %, en poids, d'au moins un produit riche en amylose,
- d'environ 1 à environ 35 %, de préférence de 2 à 15 %, en poids, d'au moins un extrait naturel tel que  
35 sélectionné, et
- d'environ 0,5 à 30 %, de préférence de 15 à

30 %, en poids, d'au moins un plastifiant autre que l'eau.

Le procédé de préparation d'une composition thermoformable biodégradable conforme à l'invention est caractérisé par le fait que l'on soumet un produit riche en amylose, en présence ou non d'un extrait naturel choisi dans  
5 groupe précédemment mentionné et/ou d'un ou plusieurs adjuvants éventuels, en particulier ceux à fonction plastifiante, à un traitement apte à l'amener dans un état au moins partiellement fondu et que, le cas échéant, on met  
10 le produit riche en amylose ainsi obtenu en présence, s'ils n'ont pas déjà été introduits, d'au moins un desdits extraits naturels et/ou d'un ou de plusieurs adjuvants.

Le traitement auquel on soumet le produit riche en amylose peut être effectué sur tout type de dispositif conventionnel, en particulier ceux classiquement utilisés  
15 pour l'application, à des produits de toute nature, de micro-ondes ou d'ultrasons et/ou utilisés pour la transformation, en continu ou discontinu, des matières plastiques et élastomères et notamment des dispositifs du  
20 type extrudeurs monovis ou bivis, malaxeurs ou presses à injecter.

Selon le procédé conforme à l'invention, le traitement auquel on soumet le produit riche en amylose peut être, par exemple, soit un traitement thermique, combinant  
25 ou non l'action d'ultra-sons et/ou de la pression à celle de la température, en particulier un traitement de cuisson-extrusion ou de gélatinisation sur tambour, soit un traitement aux micro-ondes.

A titre d'exemple, on peut citer des dispositifs de construction modulaire tels que les co-malaxeurs type  
30 MDK/E 46 ou MDK/E 709 commercialisés par la société BUSS.

De préférence, le traitement thermique, en particulier de cuisson-extrusion, auquel on peut soumettre le produit riche en amylose est effectué à une température  
35 inférieure à 150°C, de préférence au plus égale à 130°C environ, se situant notamment entre 50 et 120°C environ.

Selon une première variante du procédé de préparation de composition thermoformable conforme à l'invention, le traitement auquel on soumet le produit riche en amylose en vue de l'amener dans un état au moins partiellement fondu, est effectué en présence respectivement soit d'au moins un extrait naturel, soit d'au moins un agent plastifiant, le produit riche en amylose ainsi obtenu étant ultérieurement mis en présence, par tout moyen approprié, respectivement soit d'au moins un agent plastifiant soit d'au moins un extrait naturel.

Selon une autre variante dudit procédé, laquelle sera généralement préférée, le traitement auquel on soumet le produit riche en amylose en vue de l'amener dans un état au moins partiellement fondu se fait en présence d'au moins un extrait naturel utilisé conformément à l'invention, et d'au moins un agent plastifiant.

En outre et quelle que soit la variante dudit procédé qui est appliquée, le traitement auquel on soumet le produit riche en amylose est, de préférence, mis en oeuvre de telle façon qu'il n'amène pas ledit produit riche en amylose dans un état allant au-delà de l'état partiellement fondu, tel que sus-décrit, en particulier dans un état destructuré.

En suite de quoi les compositions thermoformables obtenues conformément à l'invention, qui constituent des produits industriels nouveaux, peuvent être appliquées à la préparation d'articles de toutes formes (joncs, tubes, films, granulés, capsules, ou formes plus élaborées), et de toutes destinations et ce, par mise en oeuvre de toute technique disponible de thermoformage et notamment par extrusion, co-extrusion, moulage par injection, moulage par soufflage ou par calandrage.

La grande versatilité desdites compositions se manifeste, entre autres, par la possibilité d'obtenir, y compris pour un dispositif de thermoformage et des paramètres opératoires donnés, des articles formés pouvant

présenter, outre une grande biodégradabilité, une bonne résistance à l'eau et une large gamme de propriétés mécaniques.

5 L'invention pourra être encore mieux comprise à l'aide des exemples qui suivent et qui font état de certains modes de réalisation particulièrement avantageux des compositions thermoformables selon l'invention.

10 EXEMPLE 1 : ETUDE DU COMPORTEMENT DE COMPOSITIONS SELON L'INVENTION A UN TRAITEMENT D'EXTRUSION

15 Dans le cadre de cet exemple, on étudie le comportement de compositions selon l'invention à un traitement d'extrusion. Celui-ci est mené sur une extrudeuse monovis RHEOMEX 254 associée à une unité motrice RHEOCORD 90.

L'extrudeuse est équipée de trois zones de chauffage le long du fourreau (zones 1,2 et 3) et d'une zone de chauffage en tête (zone 4) ainsi que de capteurs mixtes pression et température en zones 2,3 et 4.

20 La vis utilisée a un diamètre de 19 mm et une longueur de 25 fois le diamètre, soit 47,5 cm, et présente deux zones de compression, la première à un taux de 3/1 et la seconde de 2/1.

La filière utilisée a un diamètre de 3,9 mm.

25 Lors des essais d'extrusion est enregistrée l'évolution de la température du matériau ( $T_m$ ) selon la température de consigne ( $T_c$ ), ce qui permet d'évaluer l'autoéchauffement du matériau lors de son extrusion à des vitesses de rotation de vis données ( $V$ ).

30 Le couple ( $C$ ) qu'oppose le matériau extrudé à la rotation de la vis est également enregistré.

Dans le cadre de cet exemple, on étudie le comportement à l'extrusion :

35 - des compositions 3, 4, 5, 6 et 7 conformes à l'invention, à savoir associant au moins un produit riche en

amylose et au moins un extrait naturel, et

- des compositions 1 et 2 non conformes à l'invention.

5 Le tableau 1 ci-après reprend la composition des produits 1 à 7.

TABLEAU I

	COMPOSANT	% EN POIDS DE COMPOSITION						
		1	2	3	4	5	6	7
5	Amidon de maïs à 70 % d'amylose	70	--	68,6	67	64,6	--	--
	Amidon de maïs à 50 % d'amylose	--	--	--	--	--	66,5	68,42
10	Amidon de maïs standard (richesse en amylose < 35 %)	--	66,5	--	--	--	--	--
	Sorbitol	20	19	19,6	19,1	18,4	19	19,55
	Lactate de sodium (formé "in situ")	10	9,5	9,8	9,6	9,2	9,5	9,77
15	Colophane	--	5	2	2	2	--	--
	Tanin de mimosa	--	--	--	2	5	--	2
	Paraformaldéhyde	--	--	--	--	0,75	--	0,26
	Latex naturel	--	--	--	--	--	5	--

20 Le tableau II ci-après reprend, pour chacune des compositions 1 à 7 :

- les températures de consigne (Tc) et de matériau (Tm) ainsi que la vitesse de rotation de la vis (V) et, éventuellement le couple (C) opposé à la rotation de la vis par le matériau extrudé, et

25 - les observations faites en ce qui concerne l'alimentation de l'extrudeuse et les caractéristiques des "joncs" obtenus.

TABLEAU II

COMPOSITION	Tc °C	V t/mn	Tm °C	C Nm	OBSERVATIONS
1	90	40	100	---	L'alimentation est un peu difficile, le jonc est lisse, translucide, souple mais peu filable*
2	100	50	100	9	L'alimentation est peu aisée, le jonc est homogène, filable, mais présente une surface rugueuse et sèche.
3	118	25	118	34	L'alimentation et l'extrusion sont très aisées, le jonc est souple, translucide, homogène et filable.
4	100	50	98	21	L'alimentation et l'extrusion sont aisées, le jonc est lisse, souple, homogène, noir et filable
5	100	75	116	30	L'alimentation est peu aisée mais le jonc est lisse, souple, filable (et noir)
6	100	50	100	20	L'alimentation et l'extrusion sont très aisées, le jonc est homogène, souple, lisse et filable.
7	100	30	102	90	L'alimentation et l'extrusion sont très aisées, le jonc est homogène, souple, lisse et filable.

\* filable : extrudable sur plusieurs mètres de longueur sans qu'il y ait rupture du jonc.

Les observations faites au niveau du tableau II montrent la très bonne aptitude à l'extrusion des compositions selon l'invention, celles-ci permettant d'obtenir des produits ("joncs") à la fois souples, homogènes, lisses et filables.

Cette aptitude peut se révéler supérieure à celle de compositions non conformes à l'invention, en l'occurrence à celle :

- de la composition 1 contenant un produit riche en amylose mais exempt de l'extract naturel, ou

- de la composition 2 contenant un extrait naturel (colophane) mais associé à un produit à faible richesse en amylose (amidon de maïs standard à 25 % environ d'amylose)

5                    Sans vouloir être lié à une quelconque théorie, la Société Demanderesse pense que l'extrait naturel (colophane, mais également tanins ou latex naturel) agit d'une part comme agent diminuant l'accessibilité à l'eau des articles thermoformés obtenus par mise en oeuvre des  
10 compositions thermoformables, et d'autre part comme agent lubrifiant facilitant par la même l'opération d'extrusion des compositions selon l'invention.

                  Par ailleurs, et comme a pu le constater la Société Demanderesse lors d'essais de malaxage, effectués  
15 sur un appareil RHEOMIX 3 000 associé à une unité motrice RHECORD 90, des compositions selon l'invention telles que les compositions 4 et 5 mettant en oeuvre une association colophane/tanin en tant qu'extrait naturel, permettent l'obtention de matériaux à comportement thermodurcissable et  
20 de coloration noire, présentant l'aspect d'une résine synthétique de type bakélite.

EXEMPLE 2 : ETUDE DE LA CAPACITE DE RESISTANCE A L'EAU DE COMPOSITIONS SELON L'INVENTION

                  On évalue la capacité de résistance à l'eau de  
25 compositions selon l'invention et de compositions "témoin" (compositions 1 et 2) par immersion complète de "joncs", obtenus conformément au protocole décrit au niveau de l'exemple 1, dans un bécher rempli d'eau potable à 15°C et ce pendant 12 heures. L'aspect physique des joncs est suivi  
30 dans le temps. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III ci-dessous.

TABLEAU III

COMPOSITION	DUREE D'IMMERSION EN HEURES	OBSERVATIONS
5 1	4	Le jonc s'écaille et se morcelle sous agitation du bécher
2	9	Le jonc est fissuré en longueur et largeur et se morcelle sous agitation
4	12	Le jonc ne s'écaille pas. Il reste lisse mais fissuré par endroits, il garde sa cohésion sous agitation.
5	12	IDEM COMPOSITION 4
6	12	IDEM COMPOSITION 4
10 7	12	IDEM COMPOSITION 4

Les compositions selon l'invention testées présentent donc une meilleure résistance à l'eau que les compositions témoin, lesquelles se morcellent rapidement sous une simple agitation du bécher.

EXEMPLE 3 : BIODEGRADABILITE DES COMPOSITIONS SELON L'INVENTION

Etant donné qu'il n'existe pas de définition universellement acceptée de la biodégradabilité, la méthode d'évaluation en milieux aqueux de la biodégradabilité des produits fabriqués, à une concentration donnée sous l'action de microorganismes aérobies, a été définie en tenant compte des points suivants.

Les conditions nécessaires au déroulement de la biodégradation supposent que les microorganismes se trouvent dans un environnement favorisant leur développement et leur action, c'est-à-dire présence d'eau, température et pH compatibles.

On a également tenu compte du fait que la biodégradabilité est un processus de modification comprenant

3 phases :

- la fragmentation, qui a pour effet d'augmenter la surface de contact,

5 - la décomposition en molécules plus petites par actions diverses, dont l'action enzymatique des microorganismes,

- l'assimilation des petites molécules en tant que charge nutritive.

10 Avec le protocole suivi, on a voulu faire apparaître les notions suivantes :

- accessibilité à l'eau,

- indice de biodégradabilité de la substance accessible.

15 Les joncs obtenus par mise en oeuvre des compositions ont été broyés et la fraction granulométrique comprise entre 100 et 500  $\mu\text{m}$  a été mise au contact de l'eau à 5°C, température choisie afin d'éviter les contaminations, et à une concentration de 4g de produit/l d'eau. Le contact dans l'eau a duré 3 semaines.

20 Les DCO ont été mesurées après 21 jours de contact ainsi que les  $\text{DBO}_5$ , et ceci d'une part sur les échantillons tels quels et d'autre part sur les échantillons obtenus après filtration.

25 La DCO avant filtration est représentative de la majeure partie des composés organiques.

La DCO après filtration est représentative des composés organiques solubilisables.

30 La  $\text{DBO}_5$  est la quantité d'oxygène consommé après 5 jours d'incubation pour assurer par voie biologique l'oxydation des matières organiques présentes dans l'eau.

A titre indicatif, on donne ci-après les valeurs de DCO et de  $\text{DBO}_5$  pour deux produits tels que l'acide acétique et le glucose :

35	- acide acétique :	DCO	1
		$\text{DBO}_5$	0,65
	- glucose :	DCO	0,9

DBO<sub>5</sub> 0,8

Quatre compositions ont été testées, trois d'entre elles correspondant à l'invention et la quatrième servant de témoin. Ces compositions sont les suivantes :

5 - composition 4 selon l'invention, précédemment définie dans le tableau I,

- composition 8 contenant :

- 10 . 60,6 % d'amidon à 70 % d'amylose,
- . 17,3 % de sorbitol,
- . 8,6 % de lactate de sodium (formé "in situ" par acide lactique et soude)
- . 2 % de colophane.
- . 10 % de tanin de mimosa, et
- . 1,5 % de paraformaldéhyde,

15 - composition 3 selon l'invention, précédemment définie dans le tableau I,

- composition 1 selon l'art antérieur, également définie dans le tableau I.

20 Le tableau IV ci-après donne les résultats obtenus sur lesdites compositions d'après le test de biodégradabilité décrit ci-dessus, ce tableau faisant apparaître pour chacune des compositions la DCO et la DBO<sub>5</sub> avant filtration et la DCO et la DBO<sub>5</sub> après filtration, ainsi qu'un "indice de biodégradabilité" égal au rapport

25  $\frac{DBO_5}{DCO}$

TABLEAU IV

	COMPOSITIONS			
	4	8	3	1
5 DCO à 21 jours avant filtration	4230	4400	4300	4350
DBO <sub>5</sub> à 21 jours avant filtration	2000	1740	2200	2200
Indice de biodégradabilité avant filtration	0,47	0,39	0,51	0,50
10 DCO à 21 jours après filtration	1280	1230	1320	900
DBO <sub>5</sub> à 21 Jours après filtration	940	720	1000	700
Indice de biodégradabilité après filtration	0,73	0,58	0,75	0,78

On constate que les compositions thermoformables conformes à l'invention permettent d'obtenir des articles thermoformés dont la biodégradabilité est mieux contrôlée, et qui peuvent donc mieux satisfaire aux besoins rencontrés dans l'industrie.

EXEMPLE 4 : ETUDE DU COMPORTEMENT DE COMPOSITIONS SELON L'INVENTION A UN TRAITEMENT D'EXTRUSION

Dans le cadre de cet exemple on étudie le comportement d'autres compositions, selon l'invention ou non, à un traitement d'extrusion tel que décrit au niveau de l'exemple 1 ci-avant.

Dans le cadre de cet exemple, on étudie le comportement à l'extrusion :

- des compositions 9, 12, 13, 14 conformes à l'invention, à savoir associant au moins un produit riche en amylose à au moins un extrait naturel tel que sélectionné, et

- des compositions 8, 10 et 11 non conformes à

l'invention à savoir :

5 . la composition 8 contenant un produit riche en amylose mais associé à un sel alcalino-terreux d'une matière protéinique, en l'occurrence du caséinate de sodium de qualité alimentaire, en tant qu'extrait naturel, et

. les compositions 10 et 11 à base d'un amidon de maïs standard, c'est-à-dire à base d'un amidon non qualifiable de produit riche en amylose.

10 Le tableau V ci-après reprend la composition des produits 8 à 14 :

TABLEAU V

COMPOSANT	% EN POIDS DE COMPOSITION						
	8	9	10	11	12	13	14
15 Amidon de maïs à 70 % d'amylose	--	--	--	--	--	70	--
Amidon de maïs à 50 % d'amylose	50	66,5	--	--	66,5	--	66
20 Amidon de maïs standard (richesse en amylose < 35 %)	--	--	66,5	66,5	--	--	--
Sorbitol	20	--	--	--	--	17	--
Lactate de sodium	10	--	--	--	--	--	--
Glycérine	--	--	--	28,5	--	--	30
Eau	--	28,5	28,5	--	--	--	--
25 Caséinate de sodium	20	--	--	--	--	--	--
Corn-steep	--	--	--	--	28,5	13	--
Colophane	--	--	--	--	--	--	--
Tanin de mimosa	--	--	--	--	--	--	3,5
Paraformaldéhyde	--	--	--	--	--	--	0,5
30 Latex naturel	--	5	5	5	5	--	--

Le tableau VI ci-après reprend, pour chacune des compositions 8 à 14 :

- les températures de consigne (Tc) et de matériau (Tm) ainsi que, éventuellement, le couple (C) opposé à la rotation de la vis par le matériau extrudé, et
- les observations faites en ce qui concerne l'alimentation de l'extrudeuse et les caractéristiques des "joncs" éventuellement obtenus.

10

TABLEAU VI

COMPOSITION	Tc °C	Tm °C	C Nm	OBSERVATIONS
8	100	105	50	L'extrusion est bonne et régulière, le jonc durcit cependant rapidement au stockage.
9	100	102	7	L'extrusion est bonne et régulière, le jonc est souple, homogène, lisse et filable.
10	100	—	—	idem composition 9 mais le produit extrudé s'expand notablement.
11	100	101	10	Mauvaise alimentation. Conditions redhibitoires à une extrusion industriellement transposable.
12	100	107	10	idem composition 9.
13	100	105	12	L'alimentation est moyenne mais les conditions ne sont pas redhibitoires à une extrusion industriellement transposable. Jonc homogène, filable.
14	100	107	7	Idem composition 9. Jonc très légèrement pelé en surface.

15

20

En outre, un pré-essai envisageant le passage sur malaxeur RHEOMIX 600, à une température de 100-110°C, d'une composition selon l'invention contenant 66,5 % d'amidon de type EURYLON<sup>R</sup> V, 3,5 % de colophane et 30 % de bromure de sodium, a montré par ailleurs, que le produit obtenu présentait un aspect cireux et lisse n'opposant qu'un faible

25

couple (7 Nm) au système de malaxage, en suite de quoi le bromure de sodium peut être considéré comme un bon plastifiant d'un produit riche en amylose conforme à l'invention.

5

Exemple 5 : ETUDE DE LA CAPACITE DE RESISTANCE A L'EAU DE COMPOSITIONS SELON L'INVENTION

On évalue la capacité de résistance à l'eau de compositions selon l'invention et de compositions "témoin" (compositions 8, 10 et 11) de la même manière que celle décrite au niveau de l'EXEMPLE 2 ci-avant. L'aspect physique des joncs est suivi dans le temps. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau VII ci-dessous.

TABLEAU VII

COMPOSITION	DUREE D'IMMERSION EN HEURES	OBSERVATIONS
8	2 h 30	Le jonc se fendille, gonfle et devient opaque
	12 h	Le jonc se morcelle sous agitation du bécher
9	2 h 30	Le jonc reste intact
	24 h	Le jonc ne s'écaille pas. Il reste lisse mais fissuré par endroits . Il garde sa cohésion sous agitation. Léger blanchiment.
10	2 h 30	Le jonc gonfle rapidement et présente un aspect poisseux en surface.
	12 h	Le jonc est énormément gonflé et présente un aspect blanc.
11	12 h	Le jonc est significativement gonflé. Il reste fissuré par endroits mais garde sa cohésion.
12	24 h	IDEM COMPOSITION 9
13	24 h	IDEM COMPOSITION 9 - Jonc également très légèrement pelé
14	24 h	IDEM COMPOSITION 9.

15

20

25

Les résultats des tableaux VI et VII montrent globalement que les nouvelles compositions selon l'invention testées (compositions 9 et 12 à 14) présentent une meilleure aptitude à l'extrusion et/ou une meilleure résistance à l'eau que les compositions "témoin" 8, 10 et 11.

5

REVENDICATIONS

1. Composition thermoformable biodégradable caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un produit riche en amylose et au moins un extrait naturel autre qu'un sel de métal alcalin ou alcalino-terreux d'une matière protéinique naturelle, ledit extrait étant choisi dans le groupe comprenant :
- 5 - les résines naturelles obtenues à partir de végétaux, en particulier de ceux appartenant au groupe des conifères, et notamment la colophane,
  - 10 - les tanins naturels, notamment ceux obtenus à partir de la noix de galle, de l'écorce de mimosa, de chêne, de chataignier ou de mangrove,
  - 15 - les latex naturels, notamment ceux obtenus à partir de végétaux appartenant aux familles des Euphorbiacées, Moracées, Apocynacées, Asclépiadacées, Composées, Sapotacées et Agaricacées,
  - 20 - les polymères naturels d'origine végétale autres que les amidons, notamment ceux, dispersables ou gonflables dans l'eau, obtenus à partir d'arbres ou d'arbustes tels que lignine, gommés arabique, karaya, tragacanthé, ghatti, guar, de caroube ou de mélèze, à partir d'algues tels que l'agar-agar, les alginates ou carraghénanes, à partir de graines telles que les graines de coing, tamarin ou psyllium, ou à partir de fruits tels que les pectines,
  - 25 - les polymères naturels d'origine microbienne tels que les dextrans ou les gommés xanthane,
  - 30 - les polymères naturels d'origine animale tels que les caséines ou la gélatine,
  - les eaux de trempage provenant de la mouture humide de céréales, en particulier du maïs ou du blé, notamment du maïs, et les constituants desdites eaux de trempage, et
  - 35 - les mélanges d'au moins deux des produits

susmentionnés.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'extrait naturel est choisi parmi les résines naturelles, en particulier la colophane, les tanins naturels, les latex naturels, les eaux de trempage provenant de la mouture humide de céréales, en particulier du maïs ou du blé, notamment du maïs, et les constituants desdites eaux de trempage, et les mélanges d'au moins deux de ces produits.

3. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait que le produit riche en amylose présente une teneur en amylose supérieure à 35 %, et de préférence supérieure à 45 % en poids.

4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisée par le fait que le produit riche en amylose est choisi dans le groupe comprenant :

- les amyloses résultant du fractionnement d'amidons entiers de toutes origines, naturels ou hybrides,
- les amidons entiers de toutes origines, naturels ou hybrides, contenant au moins 45 % en poids d'amylose,
- les mélanges quelconques d'au moins deux quelconques de ces produits, et
- les mélanges d'au moins une amylose ou un amidon entier contenant au moins 45 % en poids d'amylose et d'au moins un amidon entier contenant moins de 45 % en poids d'amylose, dans lesquels les mélanges obtenus contiennent, au total, au moins 45 % en poids d'amylose.

5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisée par le fait que le produit riche en amylose est choisi dans le groupe comprenant les produits modifiés :

- par voie chimique, et notamment par l'une au moins des techniques d'éthérification, ionique ou non ionique, d'estérification, de réticulation, d'oxydation, de traitement alcalin, d'hydrolyse acide et/ou enzymatique, et/ou

- par voie physique, et notamment par traitement aux micro-ondes ou aux ultrasons, par cuisson-extrusion, par gélatinisation sur tambour ou par compactage.

5 6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisée par le fait que le produit riche en amylose se présente dans un état fondu partiel.

10 7. Composition selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisée par le fait qu'elle présente un rapport pondéral entre produit(s) riche(s) en amylose d'une part et extrait(s) naturel(s) d'autre part compris entre environ 1/1 et environ 200/1, de préférence entre 4/1 et 100/1 et encore plus préférentiellement entre 5/1 et 50/1, étant précisé qu'il est tenu compte des poids secs mis en oeuvre.

15 8. Composition selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisée par le fait qu'elle contient, en outre, au moins un adjuvant, ledit adjuvant étant choisi dans le groupe comprenant les agents d'extension ou de charge, les plastifiants, les agents hydrofugeants, les agents lubrifiants, les agents colorants, les agents anti-flamme,  
20 les agents anti-oxydants et les fongicides.

25 9. Composition selon la revendication 8 caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un plastifiant autre que l'eau choisi dans le groupe comprenant les sels d'acides hydroxycarboxyliques, en particulier les sels d'acides monohydroxy/monocarboxyliques et les sels d'acides polyhydroxy/monocarboxyliques, et les sucres hydrogénés, en particulier le sorbitol, le mannitol, le maltitol, l'érythritol, le lactitol et les hydrolysats  
30 d'amidon hydrogénés, les glycols, les polyéthylène et polypropylène glycols, le glycérol et ses dérivés, l'urée et ses dérivés, le bromure de sodium, les produits contenant l'un et/ou l'autre desdits plastifiants, ainsi que les mélanges quelconques d'au moins deux quelconques de ces produits.

35 10. Composition selon la revendication 9 caractérisée en ce qu'elle contient un sel de l'acide

lactique, notamment du lactate de sodium ou du lactate de potassium, et du sorbitol, le sel de l'acide lactique pouvant être amené au sein de ladite composition en tant que tel ou par le biais d'une eau de trempage provenant de la mouture humide de céréales, en particulier du maïs ou du blé, notamment du maïs, et les constituants desdites eaux de trempage, et les mélanges d'au moins deux de ces produits.

5  
11. Composition selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce qu'elle contient :

10 - d'environ 35 à environ 95 %, de préférence de 60 à 95 %, en poids, d'au moins un produit riche en amylose,

- d'environ 1 à environ 35 %, de préférence de 2 à 15 %, en poids, d'au moins un extrait naturel,

15 - d'environ 0,5 à 30 %, de préférence de 15 à 30 %, en poids, d'au moins un plastifiant autre que l'eau.

12. Procédé de préparation d'une composition thermoformable biodégradable caractérisé par le fait que l'on soumet un produit riche en amylose, en présence ou non d'un extrait naturel autre qu'un sel de métal alcalin ou alcalino-terreux d'une matière protéinique naturelle, ledit extrait naturel étant choisi dans le groupe comprenant :

20 - les résines naturelles obtenues à partir de végétaux, en particulier de ceux appartenant au groupe des conifères, et notamment la colophane,

25 - les tanins naturels, notamment ceux obtenus à partir de la noix de galle, de l'écorce de mimosa, de chêne, de chataignier ou de mangrove,

30 - les latex naturels, notamment ceux obtenus à partir de végétaux appartenant aux familles des Euphorbiacées, Moracées, Apocynacées, Asclépiadacées, Composées, Sapotacées et Agaricacées,

35 - les polymères naturels d'origine végétale autres que les amidons, notamment ceux, dispersables ou gonflables dans l'eau, obtenus à partir d'arbres ou d'arbustes tels que lignine, gomme arabique, karaya, tragacathe, ghatti, guar, de caroube ou de mélèze, à partir

d'algues tels que l'agar-agar, les alginates ou carraghénanes, à partir de graines telles que les graines de coing, tamarin ou psyllium, ou à partir de fruits tels que les pectines,

5                   - les polymères naturels d'origine microbienne tels que les dextrans ou les gommex xanthane,

                  - les polymères naturels d'origine animale tels que les caséines ou la gélatine,

                  - les eaux de trempage provenant de la mouture  
10 humide de céréales, en particulier du maïs ou du blé, notamment du maïs, et les constituants desdites eaux de trempage, et

                  - les mélanges d'au moins deux des produits susmentionnés,

15 et/ou d'un ou de plusieurs adjuvants éventuels, en particulier à fonction plastifiante, à un traitement apte à l'amener dans un état au moins partiellement fondu et que, éventuellement, on met le produit riche en amylose ainsi obtenu en présence, s'ils n'ont déjà été introduits, de  
20 l'extrait naturel et/ou de ou des adjuvants.

13. Procédé selon la revendication 12 caractérisé par le fait que le traitement auquel on soumet le produit riche en amylose en vue de l'amener dans un état au moins partiellement fondu, est effectué en présence d'au  
25 moins un extrait naturel et d'au moins un agent plastifiant.

14. Procédé selon l'une des revendications 12 à 13 caractérisé par le fait que le traitement auquel on soumet le produit riche en amylose est un traitement thermique, combinant ou non l'action d'ultrasons et/ou de la  
30 pression à celle de la température, en particulier un traitement de cuisson-extrusion ou de gélatinisation sur tambour, ou bien un traitement aux micro-ondes.

15. Procédé selon la revendication 14 caractérisé par le fait que le traitement thermique, en particulier de cuisson-extrusion, auquel on soumet le  
35 produit riche en amylose est effectué à une température

inférieure à 150°C, de préférence au plus égale à 130°C environ, et se situant préférentiellement entre environ 50°C et environ 120°C.

5 16. Procédé selon l'une des revendications 12 à 15 caractérisé par le fait que le traitement auquel on soumet le produit riche en amylose est mis en oeuvre de telle façon qu'il n'amène pas ledit produit riche en amylose dans un état allant au-delà d'un état partiellement fondu, en particulier dans un état déstructuré.

10 17. Utilisation d'une composition thermoformable selon l'une des revendications 1 à 11 ou préparée selon l'une des revendications 12 à 16 pour l'obtention d'articles thermoformés.

15 18. Utilisation en vue de la préparation de compositions amy lacées biodégradables, notamment de compositions amy lacées contenant un produit riche en amylose, d'au moins une eau de trempage provenant de la mouture humide de céréales, en tant qu'agent plastifiant.