

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 808 529**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **00 05652**

⑤1 Int Cl⁷ : C 08 J 3/28, C 08 L 3/02, B 65 D 65/46

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 03.05.00.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 09.11.01 Bulletin 01/45.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : UNIVERSITE DE REIMS CHAMPA-
GNE ARDENNE — FR et EUROPOL'AGRO — FR.

⑦2 Inventeur(s) : DELVILLE JEROME, BLIARD
CHRISTOPHE, JOLY CATHERINE et DOLE PATRICE.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : CABINET HAMMOND.

⑤4 PROCÉDE POUR PREPARER UN NOUVEAU MATERIAU A BASE D'AMIDON, AINSI QUE LE MATERIAU AINSI
PREPARE.

⑤7 Ce procédé comprend une première étape de mise en
forme d'une formulation d'amidon thermoplastique conte-
nant un photoactivateur et une seconde étape d'exposition
du produit issu de ladite première étape à la lumière ultra-
violette/visible.

Application dans le domaine des emballages biodégra-
dable.

FR 2 808 529 - A1



La présente invention est relative à un procédé pour préparer un nouveau matériau à base d'amidon ainsi qu'à un matériau ainsi préparé.

Depuis quelques années, les polymères naturels ou d'origine " agricole " tels que l'amidon sont étudiés pour être utilisés pour la fabrication de matériaux plastiques biodégradables et/ou comestibles, qui devraient à l'avenir se substituer aux polymères synthétiques de grande diffusion dont le recyclage n'est pas maîtrisé.

On connaît déjà des procédés pour réticuler de l'amidon ou des polyols tels que ceux décrits dans les documents ci-dessous.

Dans le document JP-06157603-A est décrit un procédé dans lequel l'amidon est greffé par des composés possédant une insaturation conjuguée avec un groupement phényl susceptible d'être activée photochimiquement, puis est réticulé en présence de monomères relais ou " spacers " et de photoamorceurs photolysables.

Dans le document US-5138006-A est décrit une synthèse multi-étapes (4 étapes) effectuée sur l'amidon : estérification de l'amidon, saponification ménagée, greffage de fonctionnalités éthyléniques par voie solvant en présence d'oligomères de type acrylate et de photoamorceur. Le polymère est obtenu par évaporation du solvant (casting), puis est irradié à l'état solide.

Dans un article qui traite de la réticulation du poly alcool vinylique, ou PVA, par voie photochimique (K.Takakura, G. Takayama, J. Ukida, journal of applied polymer science, 9 (1965) 3217-3224), il est décrit la réticulation à l'état solide du PVA en présence de benzoate de sodium pendant 2 heures environ. Les films sont obtenus par évaporation du solvant (casting).

Cette transformation souvent coûteuse (coût des réactifs et/ou des solvants, problèmes de sécurité relatifs à l'emploi de solvants, travail discontinu) est difficilement transposable à l'échelle industrielle : elle est un frein notable au développement de ces nouveaux matériaux.

De plus, ces matériaux de l'art antérieur présentent une très mauvaise tenue à l'humidité, des propriétés mécaniques faibles et un vieillissement hygrothermique conduisant à leur dégradation.

On a déjà préconisé d'ajouter au matériau à base d'amidon un polymère synthétique ou biodégradable, en pourcentage variable, moins hydrophile que l'amidon afin d'améliorer la tenue à l'humidité : mais sans influence sur les autres inconvénients énoncés ci-dessus.

De même pour assurer de meilleures propriétés mécaniques, il a été inclus des fibres naturelles de renfort : là aussi sans influence sur les autres inconvénients énoncés ci-dessus.

5 Aussi un des buts de la présente invention est-il de fournir un procédé pour préparer un matériau à base d'amidon qui permet d'obtenir, simultanément, une bonne tenue à l'humidité, des propriétés mécaniques améliorées et une moindre dégradation lors d'essai de vieillissement hygrothermique du matériau ainsi obtenu.

10 Un autre but de cette invention est de fournir un tel procédé qui permet de produire ce matériau avec un coût de revient le rendant compétitif notamment avec les matériaux synthétiques connus.

Ces buts, ainsi que d'autres qui apparaîtront par la suite, sont atteints par un procédé pour préparer un matériau à base d'amidon qui est caractérisé, selon la présente invention, par le fait qu'il comprend une première étape de mise en forme d'une formulation d'amidon thermoplastique contenant un photoactivateur et une
15 seconde étape d'exposition du produit issu de cette première étape à la lumière ultra-violette/visible.

Avantageusement, lors de la première étape, on réalise un mélange d'amidon, d'un plastifiant ou mélange de plastifiants et d'un photoactivateur ou d'un mélange de photoactivateurs, avec ou sans eau.

20 Selon une première variante de réalisation de la présente invention, on mélange de 50 à 95 % en poids d'amidon, de 5 à 40 % en poids d'un plastifiant ou d'un mélange de plastifiants et de 0,001 à 20 % en poids d'un photoactivateur ou d'un mélange de photoactivateurs.

25 De préférence, on mélange l'amidon avec le ou les plastifiants, puis on chauffe le mélange obtenu à une température comprise entre 60 et 200°C pendant une durée de 4 à 300 minutes, et on ajoute le photoactivateur.

Avantageusement, on met en forme le mélange ainsi obtenu pour obtenir un film, une plaque, un jonc ou un profilé de l'épaisseur souhaitée. Ceci peut être réalisé à une température comprise entre 70 et 200°C.

30 Selon une seconde variante de réalisation de la présente invention, tout d'abord, on mélange de 0,1 à 15 % en poids d'amidon, de 0 à 15 % en poids d'un plastifiant ou d'un mélange de plastifiants, de 0,001 à 20 % en poids d'un photoactivateur, et de l'eau en quantité suffisante pour compléter à 100 %, puis on chauffe ce mélange à une température comprise entre 100 et 170°C, de préférence à

120°C, pendant 1 à 300 minutes et sous une pression supérieure ou égale à celle de la vapeur d'eau à cette température.

De préférence, on utilise, dans les deux variantes, comme plastifiant les polyols (par exemple : glycérol, xylitol sorbitol), les sucres (par exemple : glucose, fructose, saccharose, xylose), l'urée, le palmitate de mono glycéride, les glycols (di- ou tri éthylène glycol, polyéthylène glycol), les acides aminés (proline, lysine, isoleucine, glycine), le sodium diéthyl sulfosuccinate, le citrate de tri éthyle, -tri butyle, les mono-, di- et tri acétates de glycérol et tous les dérivés des composés suscités.

Avantageusement, on choisit le photoactivateur parmi les photoamorceurs et les photosensibilisateurs, à savoir l'acide benzoïque, les sels de l'acide benzoïque comme le benzoate de sodium par exemple, les esters correspondants et les dérivés substitués tels que l'acide 2,4-dihydroxybenzoïque ou l'acide 2-hydroxybenzoïque, les sels et les esters correspondants, la benzophénone, le 2,4-diméthylbenzophénone, la benzoïne, les benzophénones ioniques tel que le chlorure de 4-triméthylméthylammonium benzophénone, le sel de sodium du 4-sulfométhylbenzyl, les cétones aromatiques et les aldéhydes tels que le benzaldéhyde, l'acétophénone et ses dérivés, le biacétyle, le parachloro-benzophénone, l'Irgacure 819® (Ciba Geigy), l'acide ferrulique, et tous les composés produisant sous irradiation UV/visible des espèces actives (par exemple telles que des radicaux benzoyles et dérivés ou des protons ou des radicaux cations) et/ou ayant la propriété d'absorber le rayonnement puis de transmettre l'énergie absorbée à une autre molécule jouant alors le rôle de photoamorceur.

De préférence, on irradie le matériau issu de la première étape, en simple ou double face, à l'aide d'un dispositif d'irradiation dont l'intensité lumineuse peut varier de 1 à plus de 1200 mW/cm² dans un domaine spectral compris entre 180 et 600 nm, pendant des temps variant de 0,5 seconde à 3 heures suivant l'intensité de la source UV. Ce matériau peut également être irradié à la lumière du jour moyennant un temps d'exposition suffisamment long.

Ainsi qu'il l'a été dit plus haut, la présente invention concerne aussi un matériau à base d'amidon qui est obtenu par le procédé décrit ci-dessus.

Avantageusement, ce matériau présente un degré de gonflement d'au plus 15 et un taux d'amidon insoluble d'au moins 95%.

La description qui va suivre et qui ne présente aucun caractère limitatif, permettra à l'homme du métier de réaliser le procédé selon la présente invention, mais aussi de mieux en comprendre les intérêts.

5 Selon la présente invention, on met en œuvre un procédé pour réaliser en deux étapes un matériau de faible épaisseur (1 à 5000 micromètres) à base essentiellement d'amidon natif et/ou d'amidons modifiés : acétates d'amidon ou esters d'acides gras d'amidon, ou tous les dérivés obtenus à partir de l'amidon, par exemple.

10 La première étape consiste à mettre en forme un amidon thermoplastique (c'est-à-dire plastifié par de l'eau (0 à 50 % en poids) et/ou par un plastifiant ou un mélange de plastifiants en quantité variant de 0 à 50 % en poids), contenant de 0,001 à 20 % en poids d'un agent photoactivateur (photosensibilisateur ou photo-amorceur).

15 La seconde étape permet de rendre l'amidon, qui a été obtenu à l'issue de la première étape, thermodurcissable par réaction photochimique en l'exposant sous lumière ultraviolette/visible. On irradie le matériau issu de la première étape, en simple ou double face, à l'aide d'un dispositif d'irradiation dont l'intensité lumineuse peut varier de 1 à plus de 1200 mW/cm² dans un domaine spectral compris entre 180 et 600 nm, pendant des temps variables suivant l'intensité de la source
20 UV, généralement de 1 seconde à 3 heures. Ce matériau peut également être irradié à la lumière du jour moyennant un temps d'exposition suffisamment long.

Cette irradiation provoque la réticulation de cet amidon issu de la première étape par action du composé actif photochimiquement. Les molécules de l'amidon sont liées entre elles par des liaisons chimiques : le matériau est alors par exemple
25 insoluble dans un solvant spécifique de l'amidon (le diméthylsulfoxyde). De plus, et là réside le caractère novateur de la présente invention, le matériau finalement obtenu résiste à l'eau : plongé dans l'eau, il gonfle naturellement, mais reste insoluble et sa géométrie est préservée ; le gel présente une résistance mécanique satisfaisante.

30 Les deux exemples ci-après sont relatifs à deux variantes de réalisation de la première étape.

EXEMPLE 1 :

On mélange selon une première variante de réalisation, dans un turbomélangeur, les composants ci-dessous, les pourcentages étant exprimés en poids par

rapport au poids final du matériau sec ainsi obtenu (mélange poudre/poudre ou liquide /poudre) :

a - 50 à 95 % d'amidon, qui peut être de toutes origines.

b - 5 à 40 % d'un plastifiant ou d'un mélange de plastifiants. Par exemple, sont utilisés : les polyols (par exemple : glycérol, xylitol sorbitol), les sucres (par exemple :
5 glucose, fructose, saccharose, xylose), l'urée, le palmitate de monoglycéride, les glycols (di- ou triéthylène glycol, polyéthylène glycol), les acides aminés (proline, lysine, isoleucine, glycine), le sodium diéthyl sulfosuccinate, le citrate de triéthyle ou de tributyle, les mono-, di- et triacétates de glycérol et tous les dérivés des compo-
10 sés sus-cités.

Puis on porte ce mélange à une température variant de 60 à 200°C pendant 4 à 300 minutes, préférablement 45 minutes : ceci permet, d'une part, d'éliminer l'eau et d'imprégner les grains d'amidon par le plastifiant, d'autre part.

Le mélange ainsi traité constitue ce que l'on appelle le « mélange maître »,
15 auquel on ajoute dans un turbomélangeur :

c - de 0,001 à 20 % de photoamorceurs et/ou de photosensibilisateurs utilisés seuls ou associés. Ceci inclut par exemple : l'acide benzoïque, les sels de l'acide benzoïque comme le benzoate de sodium par exemple, les esters correspondants et les dérivés substitués tels que l'acide 2,4-dihydroxybenzoïque ou l'acide 2-
20 hydroxybenzoïque, les sels et les esters correspondants, la benzophénone, le 2,4-diméthylbenzophénone, la benzoïne, les benzophénones ioniques tel que le chlorure de 4-triméthylméthylammonium benzophénone, le sel de sodium du 4-sulfométhylbenzyl, les cétones aromatiques et les aldéhydes tels que le benzaldéhyde, l'acétophénone et ses dérivés, le biacétyle, le parachloro-benzophénone,
25 l'Irgacure 819® (Ciba Geigy), l'acide ferrulique, et tous les composés produisant sous irradiation UV/visible des espèces actives (par exemple telles que des radicaux benzoyles et dérivés ou des protons ou des radicaux cations) et/ou ayant la propriété d'absorber le rayonnement puis de transmettre l'énergie absorbée à une autre molécule jouant alors le rôle de photoamorceur.

30 On peut aussi ajouter :

d - de 0 à 50 % d'eau additionnée de soude (0,01 à 10 %), classiquement 2 % ou de composés destructurants à base d'hydroxydes alcalins tels que la potasse, ou un sel comme NaCl, CaCl₂, CaCO₃, Na₂CO₃, LiCl ou LiBr.

e - de 0,5 à 40 % de silice (0,5 % sont classiquement utilisés)

On obtient ainsi à l'issue de ce mélange une poudre appelée « amidon formulé », qui peut être alors transformé par les techniques de plasturgie classiques par voie fondue des polymères synthétiques thermoplastiques conduisant à l'obtention de matériaux sous forme de films plaques, joncs, profilés d'épaisseur variable.

Le matériau peut être mis en forme à une température variant de 70 à 200°C suivant la formulation retenue, préférablement autour de 120°C. L'extrudat peut se présenter sous forme d'un film d'épaisseur variable, ultérieurement calandré de 1 à 5000 micromètres suivant l'application choisie.

EXEMPLE 2 :

On mélange selon une seconde variante de réalisation, dans un turbomélangeur, les composants ci-dessous, les pourcentages étant exprimés en poids par rapport au poids final du matériau sec ainsi obtenu

a - 0,1 à 15 % d'amidon provenant de toutes origines.

b - 0 à 15 % d'un plastifiant ou d'un mélange de plastifiants. Par exemple sont utilisés : les polyols (par exemple : glycérol, xylitol sorbitol), les sucres (par exemple : glucose, fructose, saccharose, xylose), l'urée, le palmitate de monoglycéride, les glycols (di- ou triéthylène glycol, polyéthylène glycol), les acides aminés (proline, lysine, isoleucine, glycine), le sodium diéthyl sulfosuccinate, le citrate de triéthyle ou de tributyle, les mono-, di- et triacétates de glycérol et tous les dérivés des composés sus-cités.

c - de l'eau en quantité suffisante pour compléter à 100%.

On obtient alors un produit dénommé « solution maître », auquel on ajoute :

d - de 0,001 à 20 % de photoamorceurs et/ou de photosensibilisateurs utilisés seuls ou associés. Ceci inclut par exemple : l'acide benzoïque, les sels de l'acide benzoïque tel que le benzoate de sodium par exemple, les esters correspondants et les dérivés substitués tels que l'acide 2,4-dihydroxybenzoïque ou l'acide 2-hydroxybenzoïque, l'acide ferrulique, les esters et les sels correspondants, la benzophénone, le 2,4-diméthylbenzophénone, la benzoïne, les benzophénones ioniques tel que le chlorure de 4-triméthylméthylammonium benzophénone, le sel de sodium du 4-sulfométhylbenzyl, les cétones aromatiques et les aldéhydes tels que le benzaldéhyde, l'acétophénone et ses dérivés, le biacétyle, le parachlorobenzophénone, Irgacure 819® (Ciba Geigy, Suisse), et tous les composés produisant sous irradiation UV/visible des espèces actives (par exemple telles que des radi-

caux benzoyles et dérivés ou des protons ou des radicaux cations) et/ou ayant la propriété d'absorber le rayonnement puis de transmettre l'énergie absorbée à une autre molécule jouant alors le rôle de photo amorceur.

5 Ces agents photosensibles hydrosolubles peuvent être préalablement additionnés au choix en même temps que les composants a ou b. Il est souvent préférable de les ajouter à l'eau. Quand ces agents ne sont pas solubles, un agent émulsifiant et/ou stabilisant est introduit.

10 Ce mélange ainsi obtenu est porté à une température variant de 100 à 170°C, préférablement 120°C, sous atmosphère inerte ou non, pendant 1 à 300 minutes, et sous une surpression variable.

15 On obtient ainsi un liquide plus ou moins visqueux appelé « solution d'amidon formulé », qui est alors mis à évaporer naturellement ou placé sur un dispositif chauffant pour accélérer l'élimination de l'eau. Il est possible également d'évaporer sous vide. La surface peut également être balayée par un gaz. Il est également possible de concentrer au préalable la « solution d'amidon formulé » puis de l'étaler sur un substrat et de poursuivre l'élimination de l'eau par toutes techniques dont celles suscitées. Un non-solvant peut également être utilisé afin de faire coaguler ou précipiter l'amidon suivant les techniques utilisées pour la cellulose régénérée et les polysaccharides.

20 A l'issue de cette première étape, on obtient selon cette variante de réalisation un matériau qui peut se présenter sous forme d'un film d'épaisseur variable (1 à 5000 micromètres) classiquement 100 micromètres.

25 Le matériau obtenu soit selon l'exemple 1, soit selon l'exemple 2, tous deux concernant la première étape, est alors soumis à la seconde étape objet de l'exemple 3 ci-dessous :

EXEMPLE 3 :

30 Les matériaux issus selon l'une ou l'autre des variantes de la première étape sont irradiés, en simple ou en double face, à l'aide d'un dispositif d'irradiation dont l'intensité lumineuse peut varier de 1 à plus de 1200 mW/cm² dans un domaine spectral compris entre 180 et 600 nm, pendant une durée variant de 1 seconde à 3 heures suivant l'intensité de la source de rayonnement. Les matériaux peuvent également être irradiés à la lumière du jour moyennant un temps d'exposition suffisamment long.

Si l'échauffement de l'échantillon est trop important suite à l'irradiation, un dispositif de refroidissement approprié peut être utilisé.

5 Dans le cas d'un amidon modifié les étapes sont identiques, sauf en ce qui concerne la variante de l'exemple 2, dans laquelle le composant b est alors constitué de 5 à 50 % d'un plastifiant ou d'un mélange de plastifiants (hexaacétate de sorbitol et triacétine principalement mais aussi tout composé chimique de faible masse moléculaire permettant de plastifier l'amidon modifié comme par exemple des molécules de type polyol estérifié)

10 Si l'amidon modifié peut être soluble dans des solvants facilement désorbables, il est possible de travailler en milieu solvant par la technique du casting : l'amidon modifié est solubilisé dans un solvant (par exemple : chloroforme, pyridine, ou dichlorométhane) puis formulé directement par addition de photoamorceurs et/ou de photosensibilisateurs. Le solvant est ensuite évaporé. Le film résultant est irradié à l'état solide selon la seconde étape, objet de l'exemple 3.

15 Les exemples suivants illustrent des modes de réalisation de la présente invention, mais ne présentent en aucun cas un caractère limitant le domaine d'application de l'invention.

EXEMPLE 4 :

20 Dans la première étape du procédé selon la présente invention, on mélange dans un turbomélangeur ou en robot pâtissier les composants suivants, les pourcentages étant exprimés en poids par rapport au poids final du matériau sec ainsi obtenu (mélange poudre/poudre ou liquide /poudre) :

- a - 70 % d'un amidon d'origine céréalière (blé)
- 25 b - 20 % de sorbitol choisi comme plastifiant

Ce mélange est porté à une température de 170°C pendant 45 minutes ; puis on ajoute :

- c - 10 % d'une solution aqueuse de benzoate de sodium (3 %).
- d - 0,5 % de silice

30 Et on extrude « l'amidon formulé » ainsi obtenu à une température de 120°C : l'extrudat se présente sous forme de film d'épaisseur variable ultérieurement calandré à 80 micromètres. Le film obtenu est transparent et flexible.

Dans la seconde étape du procédé de la présente invention, les matériaux issus de la première étape ci-dessus sont irradiés, en simple ou double face, à l'aide d'un dispositif d'irradiation dont l'intensité lumineuse varie de 2 à

35

130 mW/cm². Le domaine spectral ultraviolet/visible s'étend de 250 à 600 nm, pendant des durées variant de 10 secondes à 3 heures suivant l'intensité de la source UV. La température lors de l'irradiation est de 40°C.

5 Si l'on étudie, en fonction du temps d'irradiation, le degré de gonflement et le taux des insolubles (exprimé en pourcentages), on obtient les courbes de la figure 1 : le degré de gonflement (A) diminue très fortement pendant les cinq premières minutes pour se stabiliser dès la dixième minute environ ; par contre, le taux d'insolubles (B) augmente pour se stabiliser après environ dix minutes d'irradiation.

10 **EXEMPLE 5 :**

Le matériau est préparé selon les mêmes étapes que pour l'exemple 1 avec pour photoamorceur et /ou photosensibilisateur le quantacure BTC® (Great Lakes Fine Chemicals Limited, UK).

15 **EXEMPLE 6 :**

Le matériau est préparé selon les mêmes étapes que pour l'exemple 1 avec pour photosensibilisateur et /ou photoamorceur les mélanges de benzophénone et d'Irgacure 819® (Ciba Geigy).

20 **EXEMPLE 7 :**

Le matériau est élaboré à partir d'un amidon modifié (exemple l'acétate d'amidon) et un photosensibilisateur (exemple la benzophénone). Ce matériau est obtenu par casting dans le chloroforme.

25 Un tel « amidon formulé », avant irradiation, se solubilise dans le chloroforme : il s'agit d'un gonflement infini au temps zéro d'irradiation.

Après irradiation aux ultra violets (fenêtre spectrale allant de 250 à 600 nm), ce matériau gonfle, ne se délite pas et reste insoluble dans le chloroforme. La mesure du taux d'insolubles en fonction du temps d'irradiation donne la courbe représentée à la figure 2 en annexe.

30 On constate que le plateau de la courbe est atteint en dix minutes d'exposition aux ultra violets : le taux d'insolubilité est relativement élevé.

EXEMPLE 8 :

35 Les matériaux sont élaborés avec un taux de plastifiant (glycérol) égal à 14,3 % par rapport au matériau fini sec.

Ces matériaux sont élaborés selon les exemples 2 et 3. Il s'agit d'une méthode de solubilisation de l'amidon dans l'eau sous l'effet de la pression et de la température.

On réalise ainsi le mélange suivant, les pourcentages étant exprimés en masse par rapport au matériau sec :

a – 75,8 % d'amidon de blé sec.

b – 14,3 % de glycérol comme plastifiant.

c - 100 ml d'une solution d'eau contenant 9,8 % de benzoate de sodium.

Ce mélange est porté à une température de 138 °C pendant 20 minutes et sous la pression de vapeur d'eau de cette température.

La solution d'amidon formulé ainsi obtenu est alors coulée sur un substrat lisse et placée sur un dispositif chauffant pour accélérer l'élimination de l'eau : on obtient un matériau se présentant sous forme d'un film d'épaisseur égale à 100 micromètres. Il est alors soumis à l'étape décrite à l'exemple 3.

Ce matériau est ensuite irradié, en simple ou double face, à l'aide d'un dispositif d'irradiation dont l'intensité est de 34 mW/cm^2 dans un domaine spectral compris entre 250 et 600 nm, pendant des temps variant de 1 à 30 minutes.

Si l'échauffement de l'échantillon est trop important suite à l'irradiation, un dispositif de refroidissement approprié peut être utilisé.

Les films obtenus selon cet exemple de réalisation sont sollicités en traction (éprouvette normalisée de type H3) à une humidité contrôlée de 57 % et à une vitesse constante de l'ordre de 6mm/mn. Le tableau suivant montre l'évolution des modules d'Young, de la contrainte à rupture et du taux d'allongement à rupture pour un même matériau avant et après irradiation :

	Module d'élasticité E (MPa)	Contrainte à rupture σ (MPa)	Allongement à rupture ε (%)
Films non irradiés	84 ± 28	4.1 ± 0.2	132 ± 19
Films irradiés	167 ± 39	4.7 ± 0.4	74 ± 18

Le matériau irradié présente un module d'Young de 167 +/- 39 MPa (soit une augmentation de près de 100 % par rapport au matériau non irradié) et une augmentation de la contrainte à rupture de 15 %. Parallèlement, l'allongement à rupture diminue de 132 % à 74 %. En conclusion, l'irradiation du matériau permet d'augmenter les performances mécaniques : l'évolution notée est caractéristique d'une réticulation.

Ce matériau obtenu à l'exemple 8 avec un taux de plastifiant de 14,3 % (glycérol) est placé sous agitation magnétique pendant 12 heures en présence d'une exo-enzyme (β -amylase : 4,3 unités) à température ambiante et à pH 4,8 dans une cellule d'ultrafiltration frontale munie d'une membrane de cellulose (PLAC 04710 MWCO 1000, Millipore). Au terme de ce traitement enzymatique, le taux de maltose transféré dans le perméat est mesuré par chromatographie liquide haute performance ce qui permet de déterminer la quantité de dextrine β -limite présente dans le rétentat. Ces valeurs sont alors en relation avec la quantité d'amidon natif hydrolysé enzymatiquement par ailleurs. La dextrine β -limite obtenue conserve la forme du film de départ. L'action suivante d'une endo-enzyme (α -amylase) sur cette dextrine β -limite conduit à un substrat pâteux, totalement désagrégé, ayant perdu la forme initiale du matériau, ce qui correspond bien à une destruction du réseau tridimensionnel.

Les résultats des analyses indiquent que les taux de maltose et de dextrine β -limite obtenus sont équivalents à ceux mesurés pour le même matériau non réticulé ainsi que pour l'amidon natif (compte tenu des pourcentages respectifs des additifs : plastifiant et agent photosensible), ce qui va dans le sens d'une hydrolyse enzymatique partielle semblable à celle de l'amidon natif, malgré la présence des additifs nécessaires à la réticulation. De plus, la désagrégation du réseau moléculaire tridimensionnel provoquée par l'action de l' α -amylase sur cette dextrine confirme l'existence de liaisons covalentes créées par réaction photochimique entre les différentes espèces macromoléculaires d'origine.

L'ensemble de ces résultats montre que le matériau réticulé selon la présente invention reste très fortement susceptible aux dégradations biologiques classiques ce qui tend à confirmer l'excellente biodégradabilité de ce nouveau matériau.

Ainsi, le matériau obtenu selon le procédé de la présente invention devenu thermodurcissable par irradiation lumineuse, présente les qualités suivante :

- il résiste parfaitement à l'eau par rapport au matériau non irradié ;
 - il est insoluble dans tous les solvants ;
 - il présente des propriétés mécaniques renforcées ;
 - tout ou partie du phénomène de vieillissement est contrôlée.
- 5 - il conserve des propriétés de biodégradabilité

REVENDEICATIONS

5 1. - Procédé pour préparer un matériau à base d'amidon, caractérisé par le fait qu'il comprend une première étape de mise en forme d'une formulation d'amidon thermoplastique contenant un photoactivateur et une seconde étape d'exposition du produit issu de ladite première étape à la lumière ultra-violette/visible.

10 2. - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que, lors de la première étape, on réalise un mélange d'amidon, d'un plastifiant ou mélange de plastifiants et d'un photoactivateur, avec ou sans eau.

3. - Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que l'on mélange de 50 à 95% en poids d'amidon, de 5 à 40% en poids d'un plastifiant ou d'un mélange de plastifiants et de 0,001 à 20% en poids d'un photoactivateur.

15 4. - Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que l'on mélange l'amidon avec le ou les plastifiants, puis on chauffe le mélange obtenu à une température comprise entre 60 et 200°C pendant une durée de 4 à 300 minutes, et on ajoute le photoactivateur.

20 5. - Procédé selon l'une des revendications 3 ou 4, caractérisé par le fait que l'on met en forme le mélange ainsi obtenu pour obtenir un film, une plaque, un jonc ou un profilé de l'épaisseur souhaitée.

6. - Procédé selon la revendication 5, caractérisé par le fait que l'on met en forme le mélange à une température comprise entre 70 et 200°C.

25 7. - Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que, tout d'abord, on mélange de 0,1 à 15% en poids d'amidon, de 0 à 15% en poids d'un plastifiant ou d'un mélange de plastifiants, de 0,001 à 20% en poids d'un photo activateur et de l'eau en quantité suffisante pour compléter à 100%, puis on chauffe ce mélange à une température comprise entre 100 et 170°C pendant 1 à 300 minutes et sous une pression supérieure ou égale à celle de la vapeur de l'eau à ladite température de chauffage.

30 8. - Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que l'on chauffe le mélange à une température d'environ 120°C.

35 9. - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que on utilise comme plastifiant les polyols tels que le glycérol, le xylitol ou le sorbitol, les sucres tels que le glucose, le fructose, le saccharose ou le xylose,

l'urée, le palmitate de mono glycéride, les glycols tels que les di- ou tri éthylène glycol ou le polyéthylène glycol, les acides aminés tels que la proline, la lysine, l'isoleucine ou la glycine, le sodium diéthyl sulfosuccinate, le citrate de tri- éthyle ou de tributyle, les mono-, di- et triacétates de glycérol et tous les dérivés desdits composés.

10. - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que l'on choisit le photo activateur parmi les photo amorceurs et les photosensibilisateurs, à savoir l'acide benzoïque, les sels de l'acide benzoïque comme le benzoate de sodium, les esters correspondants et les dérivés substitués tels que l'acide 2,4-dihydroxybenzoïque ou l'acide 2-hydroxybenzoïque, les sels et les esters correspondants, la benzophénone, le 2,4-diméthylbenzophénone, la benzoïne, les benzophénones ioniques tel que le chlorure de 4-triméthylméthylammonium benzophénone, le sel de sodium du 4-sulfométhylbenzyl, les cétones aromatiques et les aldéhydes tels que le benzaldéhyde, l'acétophénone et ses dérivés, le biacétyle, le parachlorobenzophénone, l'Irgacure 819® (Ciba Geigy), l'acide ferrulique, et tous les composés produisant sous irradiation UV/visible des espèces actives telles que des radicaux benzoyles et dérivés ou des protons ou des radicaux cations et/ou ayant la propriété d'absorber le rayonnement puis de transmettre l'énergie absorbée à une autre molécule jouant alors le rôle de photo amorceur.

11. - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que l'on irradie le matériau issu de la première étape, en simple ou double face, à l'aide d'un dispositif d'irradiation dont l'intensité lumineuse peut varier de 1 à plus de 1200 mW/cm^2 dans un domaine spectral compris entre 180 et 600 nm, pendant des temps variant de 0,5 seconde à 3 heures suivant l'intensité de la source UV.

12. - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que l'on irradie le matériau issu de la première étape, en simple ou double face, à la lumière du jour moyennant un temps d'exposition suffisamment long.

13. - Matériau à base d'amidon, caractérisé par le fait qu'il est obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

14. - Matériau selon la revendication 13, caractérisé par le fait qu'il présente un degré de gonflement d'au plus 15 et un taux d'amidon d'insoluble d'au moins 95%.

1/1

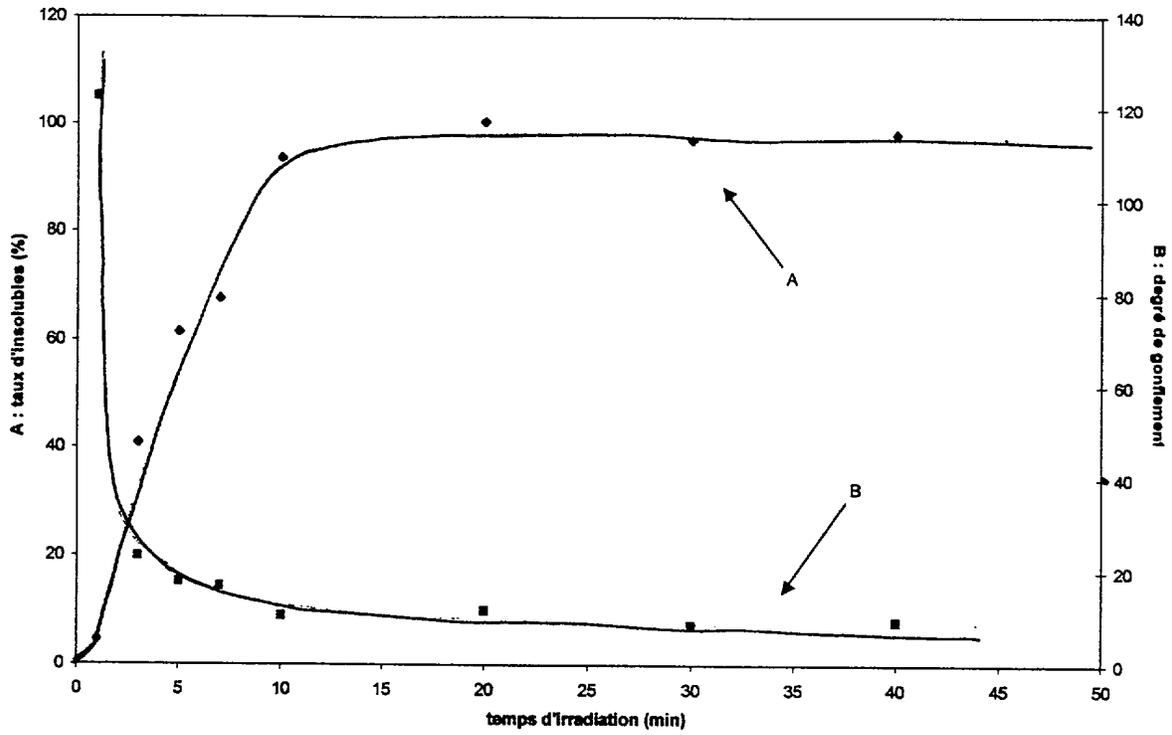


Figure 1

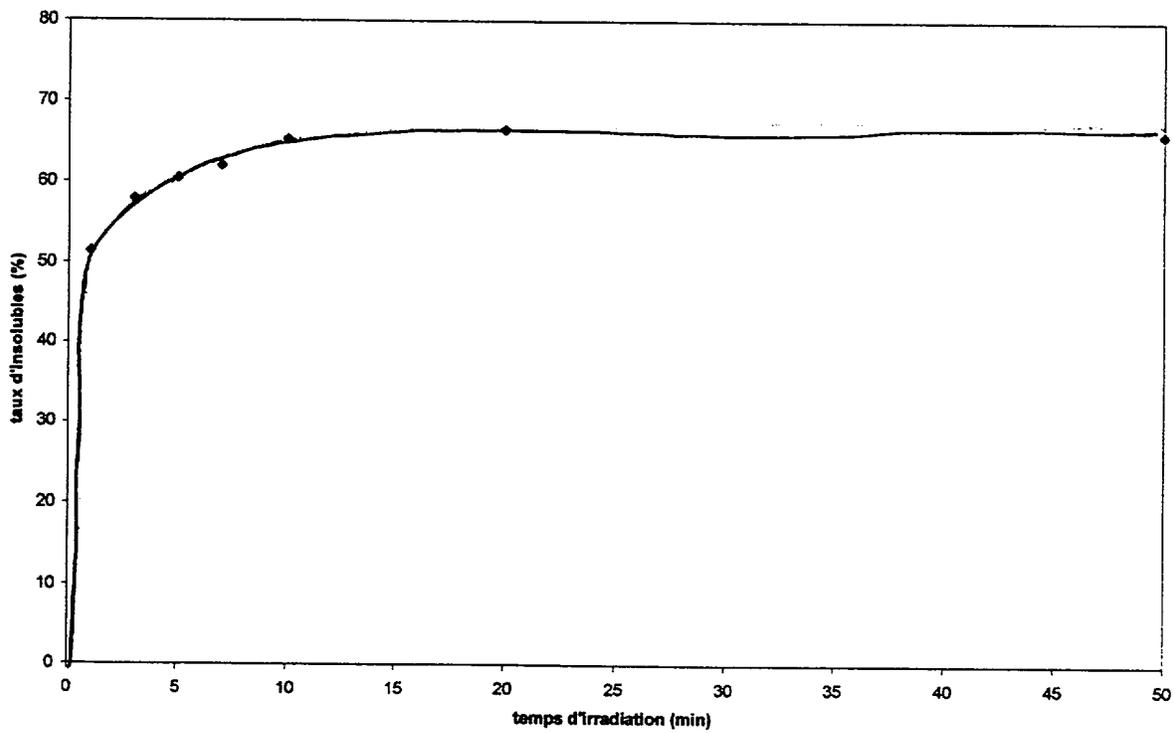


Figure 2



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 587948
FR 0005652

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, des parties pertinentes		
A, D	<p>DATABASE WPI Week 199427 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1994-221957 XP002156962 "Photo-curing starch deriv. having biodegradability - prepd. from starch deriv. polyfunctional oligomer or monomer and photopolymerisation initiator" & JP 06 157603 A (NIPPON PAINT CO LTD), 7 juin 1994 (1994-06-07) * abrégé *</p> <p style="text-align: center;">---</p>		<p>C08J3/28 C08L3/02 B65D65/46</p>
A	<p>DATABASE WPI Week 199419 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1994-156688 XP002158117 "Photoreactive composns contg neutral saccharide, and photosetting products - having good biodegradability, useful for packaging or contained." & JP 06 100635 A (KYOTO KARITAS KK), 12 avril 1994 (1994-04-12) * abrégé *</p> <p style="text-align: center;">-----</p>		<p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)</p> <p>C08L C08B</p>
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
22 janvier 2001		Mazet, J-F	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>..... & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

2
EPO FORM 1503 12.98 (P04C14)