



**HAL**  
open science

## Matériau plastique composite sous la forme de granulats issus de matières protéiques végétales et son procédé de fabrication

Julien Humbert, Urbain Makoumbou, Luc Rigal, René Chelle, Antoine  
Rouilly, Celine Geneau Sbartai

### ► To cite this version:

Julien Humbert, Urbain Makoumbou, Luc Rigal, René Chelle, Antoine Rouilly, et al.. Matériau plastique composite sous la forme de granulats issus de matières protéiques végétales et son procédé de fabrication. N° de brevet: FR2940297. 2008, 20 p. hal-02817837

**HAL Id: hal-02817837**

**<https://hal.inrae.fr/hal-02817837v1>**

Submitted on 6 Jun 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

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

①① N° de publication : **2 940 297**

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

②① N° d'enregistrement national : **08 58786**

*C 08 J 3/215 (2013.01), C 08 H 1/00, C 08 L 89/00,  
B 29 B 9/10, 9/14, C 08 J 5/04*

⑤① Int Cl<sup>8</sup> :

⑫

## BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ **MATERIAU PLASTIQUE COMPOSITE SOUS LA FORME DE GRANULATS ISSUS DE  
MATIERES PROTEIQUES VEGETALES ET SON PROCEDE DE FABRICATION.**

②② **Date de dépôt** : 18.12.08.

③⑦ **Priorité** :

④③ **Date de mise à la disposition du public  
de la demande** : 25.06.10 Bulletin 10/25.

④⑤ **Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention** : 20.12.13 Bulletin 13/51.

⑤⑥ **Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche** :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥⑦ **Références à d'autres documents nationaux  
apparentés** :

⑦① **Demandeur(s)** : AB7 INDUSTRIES Société anonyme  
— FR.

⑦② **Inventeur(s)** : HUMBERT JULIEN, MAKOUMBOU  
URBAIN, RIGAL LUC, CHELLE RENE, ROUILLY  
ANTOINE et GENEAU SBARTAI CELINE.

⑦③ **Titulaire(s)** : AB7 INNOVATION.

⑦④ **Mandataire(s)** : CABINET MORELLE ET BARDOU  
Société civile.

FR 2 940 297 - B1



## AGROGRANULATS ET LEUR PROCEDE DE PREPARATION

La présente invention concerne un matériau plastique composite se présentant sous la forme de granulats issus de matières protéiques végétales, qualifiés d'agrogranulats, un procédé de  
5 préparation d'un tel matériau ainsi que son utilisation.

L'invention vise à produire, sous forme de granulats stables et calibrés, un matériau associant une matrice thermoplastique de nature polypeptidique à un renfort fibreux de nature lignocellulosique. Par matière protéique végétale, on entend les issus des procédés de  
10 fractionnement des plantes ou parties de plantes contenant au moins 30 % de matière protéique et au moins 30 % de matière lignocellulosique par rapport à la matière sèche. Un exemple typique auquel s'applique l'invention est le tourteau de tournesol issu des procédés de production d'huile à partir de la graine entière (coque et amande), présentant une composition de 30 à 35 % en protéines, et 40 à 45 % en lignocellulose par rapport à la matière  
15 sèche.

Les agrogranulats selon l'invention présentent l'avantage de pouvoir être utilisés tels quels comme support biodégradable de molécules actives ou mis en forme d'objets d'usage moulés creux ou massiques par les techniques industrielles de la plasturgie telles que l'extrusion,  
20 l'injection-pressage ou le thermoformage. Le procédé objet de l'invention se caractérise, en ce qu'il permet de manière directe et simultanément à la transformation de la matière protéique végétale en agrogranulats, l'adaptation des propriétés du composite selon les applications d'usage choisies par un apport additionnel de proportions définies de biopolymères et biomolécules, ou de matière végétale les contenant, ou de polymères et molécules  
25 synthétiques.

Pour répondre aux contraintes du développement durable sur l'économie des ressources en carbone fossile, la réduction des gaz à effet de serre, en particulier des émissions de CO<sub>2</sub>, et la réduction de l'impact environnemental des produits en fin de vie, on a assisté, ces dernières  
30 années, au développement de nouveaux matériaux plastiques composites élaborés à partir de ressources renouvelables. Plusieurs revues bibliographiques («Biofibre, biodegradable polymers and biocomposite : an overviews», A.K. Mohanty, M. Misra and G. Hinrichsen, *Macromol. Master. Eng.*, 276-277, 1-24, 2000 ; «Agromaterial : a bibliographic review», A. Rouilly and L. Rigal, *Journal of Macromolecules Science*, part C, Polymer Reviews, Vol.

- C42, n° 4, 441-479, 2002) font état des connaissances sur la substitution des fibres synthétiques, comme les fibres de verre, de carbone ou d'aramide, par des fibres végétales, comme les fibres de bois, de chanvre, de lin, de ramie, de jute, de coton, etc..., dans les composites à matrice polymère synthétique comme le polyéthylène, le poly(propylène), le polystyrène et le poly(vinyl chloride), ainsi que sur la substitution de ces polymères synthétiques non biodégradables par des biopolymères, tels l'amidon ou les protéines de soja, ou des polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables, tels les poly(hydroxyacides), les poly(hydroxyalcanoates), ou les esters de cellulose.
- 10 Dans les procédés de fabrication de biocomposites connus, les fibres végétales doivent être préparées par une opération spécifique de broyage, de défibrage ou de lavage avant d'être mélangées à la matrice thermoplastique, puis granulées en forme de pellet (US, White house, R. Biodegradable polymer composites and related methods, Pat Nrs : 2007-744548, 2007259584, 20070504, 2007 ; K.R. Lee C.S. Method for preparing (polylactic)/natural fiber composite Pat Nrs : 2006-47276, 2007113693, 20060525, 2007 ; J.P., Aida K., Matsao A., Decorative biodegradable composites and their manufacturing method, Pat Nrs 2005-72483, 15 2006-255909, 2005-50315, 2006). De même, la préparation de matériau à partir de matière végétale, contenant à la fois des fibres et des biopolymères, décrit le broyage comme première étape du procédé (EP, Procédé de moulage d'un objet par injection à partir de matière première végétale (2000), Rigal L., Silvestre F., Doumeng C., Leyris J., Gaset A., Pat Nrs 20 99-390018-2, EP 0988948 A1 2000 ; EP Matériau à base de matière végétale issue de plante céréalière et procédé d'obtention, Rigal L., Peyrat E., Pluquet V., Gaset A., 2000, Pat Nrs 99402274-7, EP 0989228 A1 2000).
- 25 L'étape de broyage décrite dans ces procédés permet, outre la réduction de la taille des fibres, leur dispersion et leur mélange avec les agrégats de biopolymères (corpuscules protéiques, grains d'amidon). Mais elle conduit à un mélange de particules de tailles hétérogènes, dont le moulage par une technique plasturgique industrielle, comme l'extrusion ou l'injection-pressage, est connue comme difficile par l'homme du métier. L'étape de granulation est 30 rendue nécessaire pour le contrôle des conditions de plastification du composite lors de la mise en forme d'objets moulés. Cette succession d'étapes, qui mettent en œuvre des conditions opératoires différentes et des appareillages spécifiques, augmente la complexité du procédé, le temps de préparation et bien sûr le coût de fabrication des composites.

La présente invention permet d'obtenir directement, sans étape préalable de broyage dans des conditions spécifiques, à partir de matières végétales protéiques, un granulats composite stable et calibré en taille et en composition, apte à la transformation thermoplastique pour son moulage par les techniques plasturgiques industrielles comme l'injection-pressage, l'extrusion ou le thermoformage. Le problème posé à l'homme de l'art résidait dans la différence entre les conditions du broyage assurant la destructuration des matières lignocellulosiques pour libérer les fibres, et celles assurant le passage en phase fondue de la fraction protéique, permettant une dispersion homogène des fibres dans la matrice thermoplastique, et l'écoulement continu du mélange pour le formage en granulats calibrés. En effet, le défibrage des matières lignocellulosiques est classiquement réalisé par une cuisson sous pression, à une température de 170-180°C et le passage dans un raffineur ou défibreur à disque (procédé Asplund). A de telles températures, les protéines sont dégradées et perdent leurs propriétés thermoplastiques.

La présente invention vise à apporter une solution à ce problème par le traitement des matières protéiques végétales avec une solution aqueuse de sel de sulfites dans un dispositif spécifique d'extrusion à travers une filière et de découpe du matériau formé en sortie de la filière, conduisant à l'obtention d'agrogranulats calibrés en taille.

Plus précisément, la présente invention consiste en un procédé de préparation d'agrogranulats plastiques composites stables et calibrés comprenant les étapes suivantes:

- introduire un sel de sulfites (sulfite, bisulfite ou métabisulfite de sodium, potassium ou calcium) en solution dans un dispositif d'extrusion préalablement chargé en matière protéique végétale et en eau de telle sorte que la proportion de sulfite  $\text{SO}_3^-$  soit comprise entre 1 et 10 grammes pour 100 grammes de protéines,

- ajuster la quantité d'eau de manière à obtenir un mélange comprenant 10 à 40 % en eau,

- porter le mélange à une température comprise entre 90 et 150 ° C,

- convoier le mélange dans ledit dispositif d'extrusion où il subit les opérations de malaxage sous cisaillement, de mise en pression, d'écoulement et de formage du matériau puis de découpe en un calibrage désiré.

Un dispositif d'extrusion permettant de mettre en œuvre le procédé selon l'invention est constitué par un système de vis sans fin installé dans un fourreau, équipé d'éléments restrictifs assurant le malaxage sous cisaillement et la mise en pression de la matière, d'une filière en sortie du fourreau assurant l'écoulement et le formage du matériau et d'un système de découpe assurant le calibrage des agrogranulats plastiques composites.

Les sels de sulfites, classiquement utilisés comme additifs en agro-alimentaire, sont connus pour être des agents antimicrobiens, des antioxydants et des inhibiteurs de réaction de brunissement enzymatique ou non enzymatique. De façon inattendue, le traitement des matières protéiques végétales selon l'invention, dans le dispositif d'extrusion, permet le défibrage des matières lignocellulosiques et l'écoulement du composite formé d'une matrice protéique fondue et d'un renfort fibreux dans la filière de formage.

Les essais menés en l'absence de ces sels ont montré l'impossibilité d'un écoulement contrôlé des matières protéiques végétales à travers une filière du fait de la trop grande consistance du matériau, qui ne peut être obtenu que sous forme d'une poudre hétérogène de particules protéiques et lignocellulosiques de petite taille (inférieure à 1 mm). Les agrogranulats plastiques composites stables et calibrés obtenus selon le procédé objet de la présente invention comprennent au moins 30 % d'une matrice thermoplastique de nature polypeptidique et au moins 30 % d'un renfort fibreux de nature lignocellulosique. Ils sont calibrés de manière homogène, sous forme variable à souhait de dimensions comprises entre 3 et 6 mm, telle que des cylindres réguliers, avantageusement de 3 à 5 mm de diamètre et 3 à 6 mm de longueur selon les dimensions de la filière et la vitesse de découpe du matériau formé. Ils sont qualifiés de stables dans la mesure où leurs dimensions physiques ainsi que leur composition chimique n'est pas sujette à variation en sortie de filière (dans la limite des additifs adjoints à la matière protéique végétale). Leur plastification en matrice injectée, dans les équipements plasturgiques de moulage, est ainsi parfaitement contrôlée et conduit à des résistances mécaniques du composite moulé, mesurées selon les normes internationales en vigueur, supérieures à 10 MPa pour la résistance à rupture en traction, avec un module supérieur à 1 000 MPa, et supérieures à 15 MPa pour la résistance à rupture en flexion, avec un module supérieur à 2 000 MPa.

Un autre objectif de l'invention est de produire des agrogranulats plastiques composites stables et calibrés en taille dont la composition est modifiée par un apport additionnel à la matière protéique végétale de proportions définies de biopolymères et biomolécules, ou de matières végétales les contenant, ou de polymères et molécules synthétiques ou un mélange de ceux-ci.

L'opération de formulation des matières plastiques par des additifs (agent fluidifiant, plastifiant, réticulant, compatibilisant, colorant, stabilisant, antifongique, antibactérien, odorisant, agent de démoulage, charges fonctionnelles, etc.) destinée à adapter les caractéristiques du matériau à son moulage et son usage dans l'application, est classiquement réalisée par une étape supplémentaire de mélange des biopolymères, biomolécules, ou matières végétales les contenant, polymères et molécules synthétiques, avec les additifs et charges, compoundage et granulation du composite.

Selon le procédé de l'invention, cet apport additionnel d'additifs à la matière protéique végétale est réalisé conjointement à la matière protéique végétale chargée dans le dispositif d'extrusion, préalablement à l'introduction de sel de sulfites, de telle sorte que les apports additionnels forment avec la phase protéique fondue, une nouvelle matrice thermoplastique, simultanément au défibrage des matières lignocellulosiques, et que le composite, formé de la nouvelle matrice protéique fondue et d'un renfort fibreux s'écoule dans la filière de formage, conduisant directement aux agrogranulats formulés, stables et calibrés en taille, dont la composition et les propriétés sont ainsi modifiées.

Selon la modification des propriétés des agrogranulats recherchée, les apports additionnels à la matière protéique végétale sont choisis :

Parmi les biopolymères polysaccharidiques (amidons, hémicelluloses, pectines, ...) ou protéique (globuline, albumine, glutéline, prolamine, ...), ou de façon avantageuse sur le plan économique, parmi les matières végétales riches en polysaccharides ou protéines (farines de graines de céréales, de protéagineux, tourteaux de graines décortiquées d'oléoprotéagineux et d'oléagineux, farine de soja déshuilée, gluten de maïs, de blé, isolats protéiques de soja, de tournesol, de colza, de lin, etc.) ou un mélange de ceux-ci. Ces apports en biopolymères polysaccharidiques ou protéiques permettent de modifier les propriétés mécaniques du composite.

5 Parmi les biomolécules polyhydroxylées telles que le glycérol (polyols –sorbitol, xylitol, etc..., sucres simples comme le glucose, fructose, mannose, xylose, arabinose, acides comme l'acide lactique, citrique, etc...-, polyphénols comme les tanins, ...) et de préférence parmi les extraits de procédés de fractionnement de matières végétales les contenant (glycérine, tanins, lignosulfonates, ...) ou un mélange de ceux-ci. Ces molécules permettent de modifier la rhéologie en phase fondue du composite.

10 Parmi les polymères synthétiques, les polymères chimiosynthétiques de type polyesters (PCL, PVA) ou polyamides, biodégradables ou non (PP, PE,...) et les polymères biosynthétiques de type polyesters biodégradables (PLA, polyhydroxyalkanoates,...) ou un mélange de ceux-ci comme la lignine, les lignosulfonates, etc... Ces polymères permettent de modifier l'affinité pour l'eau du composite.

15 Parmi les biomolécules et molécules à activité spécifique (colorant, aromatisant, antifongique, antibactérien, insecticide, phytostimulant, répulsive, attractive, enrichissante germinative, imperméabilisante, etc.) ou un mélange de ceux-ci. Ces molécules permettent d'apporter une fonctionnalité supplémentaire au composite ou de moduler sa biodégradabilité.

20 Un avantage du procédé de l'invention est de permettre une synergie des effets de ces apports additionnels à la matière protéique végétale du fait de leur excellente incorporation aux agrogranulats plastiques composites.

25 Selon un mode directement industrialisable de l'invention, la production d'agrogranulats plastiques composites, issus de matières protéiques végétales, est réalisée dans un extrudeur bi-vis, dont la configuration (introduction des solides et des liquides, profil de vis et des éléments restrictifs, profil de température et de pression) est adaptée par l'homme du métier, et équipée de filières et d'un couteau granulateur.

30 Les exemples qui suivent, réalisés dans un tel dispositif d'extrusion, à partir d'un tourteau industriel de tournesol comme modèle de matière protéique végétale, servent à illustrer l'invention sans en limiter la portée qui s'étend à des dispositifs et composés équivalents en terme de structure et de fonction.

#### EXEMPLES :

Dans les exemples qui suivent, la matière première est un tourteau de tournesol, issu de la trituration industrielle de graines de tournesol non décortiquées, qui se présente sous la forme d'un mélange hétérogène constitué :

- 5            — de morceaux de coques (50 % de la matière sèche du tourteau), en forme de plaques (1,2 à 2,6 mm de longueur ; 0,2 à 0,8 mm de largeur ; 0,15 à 0,25 mm d'épaisseur) constituées d'un assemblage de fibres lignocellulosiques (cellulose : 41 %, hémicellulose : 20 %, lignine : 25 % de la matière sèche de la coque),
- 10           — de particules d'amande délipidées (50 % de la matière sèche de tourteau ; 1,5 à 2 % de lipides résiduels), plus ou moins agglomérées, contenant 56 % de protéines. Globalement, la composition du tourteau est de 31 à 35 % en protéines et 36 à 46,5 % en fibres lignocellulosiques.
- 15    Les figures suivantes sont également données à titre d'illustration seulement de l'invention :
- figure 1 : représentation schématique d'une extrudeuse bi-vis utilisées pour mettre en œuvre le procédé selon l'invention.
  - figure 2 : comparaison entre un tourteau de tournesol brut et des particules obtenues à l'issue
- 20    du procédé non objet de l'invention décrit dans l'exemple 1 observés au microscope optique.
- figure 3 : mise en évidence de la faible viscosité en phase fondue des agrogranulats contenant des lignosulfates obtenus selon l'invention.

Le dispositif d'extrusion représenté selon la figure 1 est constitué d'un extrudeur bi-vis à vis corrotatives et interpénétrées, du type BC 45 avec une entrée solide (1) pour l'introduction de la matière protéique végétale et une entrée liquide (2) pour l'introduction du sel de sulfites, l'eau et les additifs, fabriqué et commercialisé par la société CLEXTRAL (Firminy, France), équipé d'une plaque avant du fourreau constituée par un convergeant conique et une filière (3) à 8 trous coniques de 10,5 mm en entrée et 3 mm en sortie, et 27 mm de longueur, et d'un

30    couteau granulateur (4) équipé de quatre couteaux montés en sortie de filière, pour la formation des agrogranulats stables et calibrés (5).

**Exemple 1** : *Essai de production d'agrogranulats à partir de tourteau de tournesol avec l'eau comme seul additif*

Dans cet exemple, le tourteau est introduit tel quel avec un débit de 23 kg/h et l'eau seule est injectée dans le fourreau par l'intermédiaire d'une pompe avec un débit de 7,5 kg/h. La vitesse de rotation des vis de l'extrudeur est de 200 tours/minutes, et la température de consigne du fourreau est de 100°C. Dans ces conditions, la pression dans la filière est instable, variable entre 20 et 40 bars, traduisant un écoulement irrégulier et non contrôlé de la matière, qui est éjectée périodiquement sous forme pulvérulent (< 1 mm) avec un dégazage de vapeur d'eau. Une variation des conditions opératoires de débit et de vitesse de rotation des vis n'a pas permis d'obtenir la stabilisation du régime, et l'obtention d'agrogranulats calibrés en taille s'est avérée impossible. L'analyse microscopique des particules illustrée sur la figure 2 (avec un grossissement 7,5), recueillies en sortie du dispositif (TE), montre par comparaison au tourteau de départ (TB) que si le défibrage des matières lignocellulosiques (morceaux de coque de tournesol) est effectif, le composite n'est pas formé en agrogranulats.

**Exemple 2 : Production d'agrogranulats plastiques composites selon l'invention à partir de tourteau de tournesol en présence de sel de sulfite**

Dans cet exemple, le tourteau est introduit tel quel dans le dispositif avec un débit de 19 kg/h. Le sel de sulfite est le sulfite de sodium, introduit en solution dans l'eau (66 g/l de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> dans l'eau), à proportion de 2,6 g de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> pour 100 g de tourteau sec, soit 4,7 g de sulfite SO<sub>3</sub><sup>=</sup> pour 100 g de protéines de tourteau de tournesol. Le débit de solution de sulfite est ainsi de 7,5 kg/h, de sorte que le taux d'hydratation du mélange est compris entre 28 et 35 % selon sa position dans le dispositif :

Position du mélange dans le dispositif d'extrusion	Élément restrictif malaxeur MAL2	Convoyage vis à pas direct C2F25	Élément restrictif contrefilet CF2C	Convoyage vis à pas direct C2F25	Convergent entrée filière	Sortie filière et découpe
Taux d'hydratation (%)	35	31	29	28	32	28

25

La vitesse de rotation des vis de l'extrudeur est de 200 tours/minutes, et la température de consigne du fourreau est de 100°C. Dans ces conditions, la pression dans la filière est de 14

bars, stable, le mélange s'écoule régulièrement en phase fondue dans la filière et le débit d'agrogranulat est de 24 kg/h.

Ces agrogranulats, de forme régulière (3 mm de diamètre), se caractérisent par :

5

1°) Un écoulement en phase fondue pseudoplastique, avec une viscosité à 130°C, et 25 % de taux d'hydratation, de 2 000 Pa.s pour un taux de cisaillement de 100 s<sup>-1</sup>.

10

2°) Une résistance mécanique des éprouvettes normalisées préparées par injection-pressage de :

- 11 ± 2 MPa avec un module de 1 130 ± 62 MPa pour la traction,
- 18 ± 1,1 MPa avec un module de 2 008 ± 43 MPa pour la flexion.

3°) Une teneur en eau à l'équilibre avec l'air ambiant et à 25°C de :

15

- 7 % à 40 % d'humidité relative,
- 10 % à 60 % d'humidité relative,
- 18 % à 80 % d'humidité relative.

**Exemple 3 : Production d'agrogranulats plastiques composites selon l'invention à partir de tourteau de tournesol en présence de sel de sulfite et de glycérol**

20

Dans cet exemple, le tourteau est introduit tel quel dans le dispositif avec un débit de 21 kg/h. Le sel de sulfite est le sulfite de sodium et est introduit en solution dans le mélange 25 % de glycérol et 75 % d'eau, à proportion de 1,95 g de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> pour 100 g de tourteau sec, soit 3,5 g de sulfite SO<sub>3</sub><sup>-</sup> pour 100 g de protéines de tourteau de tournesol. Le débit de solution de sulfite est ainsi de 7,5 kg/h, de sorte que le taux d'hydratation du mélange est compris entre 26 et 23 % selon sa position dans le dispositif :

25

Position du mélange dans le dispositif d'extrusion	Elément restrictif malaxeur MAL2	Convoyage vis à pas direct C2F25	Elément restrictif contrefilet CF2C	Convoyage vis à pas direct C2F25	Convergent entrée filière	Sortie filière et découpe
Taux d'hydratation (%)	26	26	24	23	26	25

La vitesse de rotation des vis de l'extrudeur est de 200 tours/minutes, et la température de consigne du fourreau est de 100°C. Comme dans le cas de l'exemple 2 mené en l'absence de glycérol, le mélange s'écoule régulièrement en phase fondue dans la filière et le débit d'agrogranulats calibrés (3 mm de diamètre) est de 29 kg/h.

Par contre, les essais menés en l'absence de sel de sulfite, dans les mêmes conditions telles que décrites dans cet exemple 3, en présence de glycérol, n'ont pas permis d'obtenir d'agrogranulats, la matière étant éjectée périodiquement sous forme de poudre, comme dans le cas de l'exemple 1.

Ces exemples illustrent donc le rôle déterminant de la présence de sulfite pour l'obtention d'agrogranulats calibrés. Le glycérol introduit avec le mélange tourteau/eau/sulfite conduit à une diminution de la viscosité des agrogranulats obtenus qui s'écoulent en phase fondue, à 130°C et 25 % de taux d'hydratation, de 1 500 Pa.s pour un taux de cisaillement de 100 s<sup>-1</sup>.

***Exemple 4 : Production d'agrogranulats plastiques composites selon l'invention à partir de tourteau de tournesol, de sel de sulfite et de glycérol, avec un apport additionnel en biopolymères polysaccharidiques***

Dans cet exemple, l'apport en biopolymères est une farine de grain de maïs (62 % d'amidon ; 8,5 % de protéines ; 10,5 % de fibres et matières minérales) introduite en proportion de 60 g pour 100 g de tourteau de tournesol.

Le débit de solide (tourteau de tournesol et farine de maïs) est de 21 kg/h, et le débit de liquide (eau 81 %, glycérol 14 %, sulfite de sodium 5 %) est de 7,9 kg/h. La vitesse de rotation des vis de l'extrudeur est de 200 tours/minutes et la température de consigne du fourreau est de 100°C.

Le mélange s'écoule régulièrement en phase fondue dans la filière (pression dans la filière : 23 bars) et le débit d'agrogranulats calibrés (3 mm de diamètre) est de 26,3 kg/h.

Les agrogranulats se caractérisent par une résistance mécanique des éprouvettes normalisées, préparées par injection-pressage supérieures à celles obtenues à partir d'agrogranulats produit sans apport additionnel de farine de grain de maïs :

	Résistance mécanique en MPa			
	Traction		Flexion	
	Rupture	Module	Rupture	Module
Tourteau de tournesol	8,5 ± 1,5	1 850 ± 125	11,5 ± 1	1 135 ± 85
Tourteau de tournesol + farine de grain de maïs	15,5 ± 2	1 584 ± 100	22,5 ± 0,6	1 482 ± 67

5

**Exemple 5 :** *Production d'agrogranulats plastiques composites selon l'invention à partir de tourteau de tournesol, de sel de sulfite et de glycérol, avec un apport additionnel en lignosulfonates*

10 Dans cet exemple, l'apport additionnel est un lignosulfonate, introduit en proportion 25 g pour 100 g de tourteau de tournesol.

Les conditions opératoires sont les mêmes que dans l'exemple 4.

15 Les agrogranulats calibrés obtenus se caractérisent alors par une plus faible viscosité en phase fondue, directement observable par la longueur du parcours effectué par le mélange injecté dans un moule spirale du seuil d'injection (1) jusqu'à la sortie du polymère (2), comme illustré sur la figure 3.

	Pression-injection MPa	Distance parcourue par le mélange dans le moule spirale
Tourteau de tournesol	912	10 ± 0,1
Tourteau de tournesol + lignine	912	21 ± 0,6

20

**Exemple 6 :** *Production d'agrogranulats plastiques composites selon l'invention à partir de tourteau de tournesol, de sel de sulfite et de glycérol, avec un apport additionnel de farine de grain de maïs et de lignosulfonates*

Dans cet exemple, l'apport additionnel au tourteau de tournesol est une farine de grain de maïs et un lignosulfonate introduit à proportion de 60 g de farine de maïs et 25 g de lignosulfonate pour 100 g de tourteau.

5 Les conditions opératoires sont les mêmes que dans l'exemple 4.

Les agrogranulats calibrés obtenus se caractérisent par une plus faible viscosité en phase fondue et une meilleure résistance mécanique des éprouvettes normalisées préparées par injection-pressage.

10

	Pression-injection (bar)	Distance parcourue dans le moule spirale	Résistance mécanique (MPa)			
			Traction		Flexion	
			Rupture	Module	Rupture	Module
Tourteau de tournesol	912	$10 \pm 0,1$	$8,5 \pm 1,5$	$1848 \pm 125$	$11,5 \pm 1$	$1\ 135 \pm 85$
Tourteau de tournesol + farine de grain de maïs + lignosulfonates	904	$46 \pm 1,2$	$12 \pm 1,2$	$1\ 507 \pm 43$	$17 \pm 1,5$	$1\ 199 \pm 49$

**Exemple 7 : Production d'agrogranulats plastiques composites selon l'invention à partir de tourteau de tournesol, de sel de sulfite et de glycérol, avec un apport additionnel de polymère.**

15

Dans cet exemple, l'apport additionnel au tourteau de tournesol est le polycaprolactone (PCL), introduit en proportion de 5, 15 et 30 g pour 100 g de tourteau de tournesol. Le débit de solide (tourteau de tournesol + PCL) est de 25 kg/h, et le débit de liquide (eau : 81 %, glycérol : 15 %, sulfite de sodium : 4 %) est de 9 kg/h. La vitesse de rotation des vis de l'extrudeur est de 200 tours/min et la température de consigne du fourreau est de 100°C.

20

Le mélange s'écoule régulièrement en phase fondue, dans la filière (pression dans la filière stable : de 20 à 15 bar en fonction de la proportion de polycaprolactone), et le débit d'agrogranulats granulés (3 mm de diamètre) est de 29 kg/h.

Les agrogranulats se caractérisent par une teneur en eau à l'équilibre avec l'air ambiant et à 25°C plus faible que celle des agrogranulats obtenus dans les mêmes conditions en l'absence d'un apport de polycaprolactone.

Apport additionnel en polycaprolactone (%)	Teneur en eau des agrogranulats à l'équilibre avec l'air ambiant à 25°C et une humidité relative de		
	40 %	60 %	80 %
5	5,0 %	9,0 %	17,0 %
15	4,5 %	7,5 %	15,0 %
30	3,5 %	6,0 %	12,5 %

5

**Exemple 8 : *Production d'agrogranulats plastiques composites selon l'invention à partir de tourteau de tournesol, de sel de sulfite et de glycérol avec un apport additionnel d'un agent actif.***

10 Dans cet exemple, l'apport additionnel au tourteau de tournesol est une huile essentielle de menthe, incorporée à proportion de 2 g pour 100 g de tourteau de tournesol.

Les conditions opératoires sont les mêmes que dans l'exemple 3.

15 Les agrogranulats calibrés obtenus se caractérisent par une nette odeur de menthe qui persiste pendant une durée supérieure à douze mois. Aucune apparition de moisissure sur l'agrogranulat n'est apparue lors de son stockage à 75 % d'humidité relative et 32 °C, traduisant aussi l'action protectrice aseptisante de l'huile essentielle de menthe.

## REVENDICATIONS

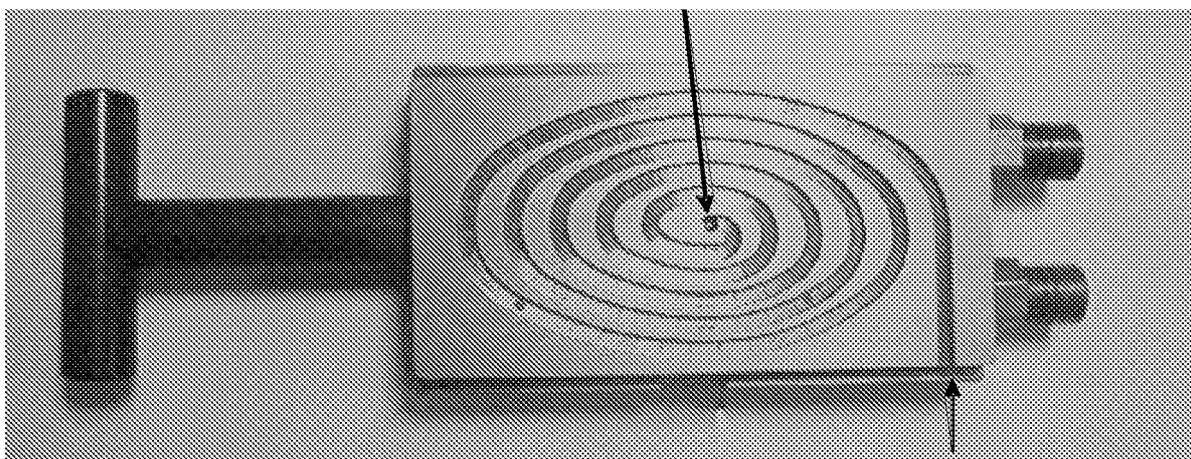
- 1-Procédé de préparation d'agrogranulats plastiques composites stables et calibrés  
5 comprenant les étapes suivantes:
- introduire un sel de sulfites en solution dans un dispositif d'extrusion préalablement chargé en matière protéique végétale issue des procédés de fractionnement des plantes ou parties de plantes contenant au moins 30 % de matière protéique et au moins 30 % de matière  
10 lignocellulosique par rapport à la matière sèche et en eau de telle sorte que la proportion de sulfite  $\text{SO}_3^-$  soit comprise entre 1 et 10 grammes pour 100 grammes de protéines,
  - ajuster la quantité d'eau de manière à obtenir un mélange comprenant 10 à 40 % en eau,
  - porter le mélange à une température comprise entre 90 et 150 ° C,
  - convoier le mélange dans ledit dispositif d'extrusion où il subit les opérations de malaxage sous cisaillement, de mise en pression, d'écoulement et de formage du matériau puis de  
15 découpe en un calibrage désiré.
- 2-Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que ladite matière protéique végétale est un tourteau de tournesol.
- 20 3-Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce qu'il comprend l'apport additionnel d'additifs conjointement à la matière protéique végétale chargée dans le dispositif d'extrusion, préalablement à l'introduction de sel de sulfites.
- 25 4-Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que les additifs sont choisis parmi des biopolymères, des biomolécules, des polymères synthétiques ou des molécules synthétiques ou un mélange de ceux-ci.
- 30 5-Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que les biopolymères sont choisis parmi les biopolymères polysaccharidiques, les biopolymères protéiques, les matières végétales riches en polysaccharides, les matières végétales riches protéines ou un mélange de ceux-ci.
- 6-Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que les biomolécules sont choisies parmi les biomolécules polyhydroxylées, les extraits de procédés de fractionnement de matières végétales les contenant ou un mélange de ceux-ci.

- 5 7-Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que les polymères synthétiques sont choisis parmi les polymères chimiosynthétiques de type polyesters ou polyamides, biodégradables ou non et les polymères biosynthétiques de type polyesters biodégradables ou un mélange de ceux-ci.
- 8-Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que les molécules synthétiques sont choisies parmi les biomolécules et molécules à activité spécifique ou un mélange de ceux-ci.
- 10 9-Agrogranulats plastiques composites stables et calibrés obtenus selon le procédé décrit dans l'une des revendications 1 à 8, caractérisés en ce qu'ils comprennent au moins 30 % d'une matrice thermoplastique de nature polypeptidique et au moins 30 % d'un renfort fibreux de nature lignocellulosique.
- 15 10-Agrogranulats selon la revendication 9, caractérisés en ce qu'ils sont calibrés de manière homogène sous forme variable à souhait de dimensions comprises entre 3 et 6 mm.
- 20 11-Agrogranulats selon la revendication 9 ou 10, caractérisés en ce qu'ils permettent d'obtenir des matrices injectées qui présentent des résistances mécaniques supérieures à 10 MPa pour la résistance à rupture en traction, avec un module supérieur à 1 000 MPa, et supérieures à 15 MPa pour la résistance à rupture en flexion, avec un module supérieur à 2 000 MPa.
- 25 12-Utilisation d'agrogranulats plastiques composites stables et calibrés obtenus selon le procédé décrit dans l'une des revendications 1 à 8 pour la mise en forme d'objets moulés creux ou massiques par les techniques industrielles de plasturgie.
- 30 13-Utilisation d'agrogranulats selon la revendication précédente caractérisée en ce que la mise en forme d'objets moulés creux ou massiques est obtenue par extrusion, injection-pressage ou thermoformage.



2/2

(1)



(2)

FIGURE 3

# RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-17 et R.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

---

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

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

## CONDITIONS D'ÉTABLISSEMENT DU PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

- Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.
- Le demandeur a maintenu les revendications.
- Le demandeur a modifié les revendications.
- Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.
- Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.
- Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITÉS DANS LE PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

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

- Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.
- Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.
- Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.
- Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

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

US 5 523 293 A (JANE JAY-LIN [US] ET AL)  
4 juin 1996 (1996-06-04)

FR 2 062 239 A (GEN MILLS INC)  
25 juin 1971 (1971-06-25)

WO 97/19988 A (MIDWEST GRAIN PRODUCTS INC [US])  
5 juin 1997 (1997-06-05)

WO 2008/063088 A (WAIKTOLINK LTD [NZ]; PICKERING KIM LOUISE [NZ]; VERBEEK CASPARUS JOHAN)  
29 mai 2008 (2008-05-29)

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

NEANT

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

NEANT