

(19)



(11)

EP 4 048 838 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
17.04.2024 Bulletin 2024/16

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):
D21H 27/00 ^(2006.01) **D21H 27/20** ^(2006.01)
B65D 75/40 ^(2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **20807083.9**

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):
D21H 27/00; D21H 17/28; D21H 19/54; D21H 27/20

(22) Date de dépôt: **23.10.2020**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2020/051917

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2021/079073 (29.04.2021 Gazette 2021/17)

(54) **MATÉRIAU COMPOSITE CELLULOSIQUE ET PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UN TEL MATÉRIAU**
ZELLULOSE-VERBUNDATERIAL UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES SOLCHEN
MATERIALS

CELLULOSIC COMPOSITE MATERIAL AND METHOD OF MANUFACTURING SUCH A MATERIAL

(84) Etats contractants désignés:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(30) Priorité: **23.10.2019 FR 1911879**

(43) Date de publication de la demande:
31.08.2022 Bulletin 2022/35

(73) Titulaires:
• **Centre Technique Du Papier**
38610 Gières (FR)
• **Cargill, Incorporated**
Wayzata, MN 55391 (US)

(72) Inventeurs:
• **VIGUIE, Jérémie**
38190 LES ADRETS (FR)

- **CROWTHER-ALWYN, Laura**
38100 GRENOBLE (FR)
- **GUERIN, David**
63400 CHAMALIERES (FR)
- **GOURGEON, William**
59000 LILLE (FR)
- **LOCRE, Caroline**
38100 GRENOBLE (FR)
- **THALHOFER, Richard**
47809 KREFELD (DE)

(74) Mandataire: **Regimbeau**
20, rue de Chazelles
75847 Paris Cedex 17 (FR)

(56) Documents cités:
CN-U- 203 846 718 FR-A- 1 024 323

EP 4 048 838 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

[0001] La présente invention concerne un matériau composite cellulosique, différents produits fabriqués dans un tel matériau tels qu'un emballage pour produits alimentaires, cosmétiques ou pharmaceutiques, des papiers pour sacs, sachets et poches, une âme pour des panneaux « sandwich » alvéolaires ou structure multi-plis essuie-tout ou papier toilette, ou encore du papier peint, papiers imprimés à usages promotionnels tels que des papiers pour affiche, pour encart, insert ou prospectus, des papiers à usage domestique tels que des nappes en papier, des articles de papeterie tels que des couvertures de livre ou une enveloppe par exemple, ainsi qu'un procédé de fabrication d'un tel matériau.

ETAT DE LA TECHNIQUE

[0002] Les structures ou armatures de type grille sont largement présentes dans la nature, notamment dans les feuilles de certains végétaux où elles soutiennent le corps des feuilles, ou bien dans les ailes de certains insectes. L'homme s'en est inspiré pour élaborer des structures plaques ou coques utilisées dans de nombreux secteurs industriels, notamment dans les transports (marine, nautisme, aéronautique, aérospatial) et le génie civil.

[0003] Ces structures sont constituées d'une peau et d'un réseau de nervures de renfort s'étendant sur une surface de la peau, présentent un intérêt pour les applications qui requièrent à la fois rigidité, solidité et légèreté. Cette disposition permet de mettre la matière là où elle est nécessaire : lorsqu'une telle structure est sollicitée en torsion ou en flexion, la peau travaille essentiellement en mode de déformation dit de membrane, tandis que le réseau de nervures travaille essentiellement en flexion/torsion. Il est ainsi possible d'obtenir des pièces, le plus souvent sous forme de panneaux ultralégers plans ou courbés présentant de très bonnes propriétés mécaniques spécifiques (c'est-à-dire rapportées à leur masse volumique).

[0004] Les propriétés mécaniques de déformation en flexion (courbure de la structure) et en torsion (vrillage de la structure), ainsi que le comportement au flambement des structures nervurées sont notamment déterminées par la géométrie du réseau de nervures. L'optimisation de ces propriétés passe par le développement de géométries adaptées aux sollicitations [1]. Par exemple, des motifs géométriques spécifiques peuvent conférer un comportement auxétique [2], c'est-à-dire présentant un coefficient de Poisson négatif, aux structures qu'ils constituent et améliorer sensiblement certaines de leurs propriétés géométriques et mécaniques.

[0005] Ces structures nervurées trouvent notamment une application dans l'industrie papetière.

[0006] Le document FR 2 250 853 décrit à ce sujet un procédé pour améliorer les propriétés mécaniques d'une

feuille de papier. Ce procédé consiste à former dans la feuille de papier une armature constituée d'un réseau régulier de lignes minces continues d'un liant couramment utilisé dans l'industrie papetière.

5 [0007] Le liant, notamment un alcool polyvinylique ou un caoutchouc, pénètre dans la feuille de papier, et conduit à la formation d'une armature au coeur de la feuille de papier. L'armature, intégrée dans la feuille de papier, confère à cette dernière une résistance à la traction accrue, tout en préservant la souplesse de la feuille, notamment en flexion et en torsion.

10 [0008] Dans le document FR 2 250 853, l'armature est formée dans la feuille de papier, au coeur de ladite feuille de papier. La feuille de papier à armature qui en résulte présente des propriétés mécaniques dans le plan de la feuille améliorées, notamment une meilleure résistance en traction. En revanche, les propriétés mécaniques hors du plan de la feuille, telles que la résistance en flexion et en torsion, restent inchangées et donc faibles puisqu'elles correspondent approximativement à celles de la

20 feuille de papier initiale. La feuille de papier à armature n'est donc pas rigide, et de ce fait, n'est pas adaptée pour une utilisation dans des domaines où le papier est fortement sollicité, en particulier selon des contraintes perpendiculaires au plan de la feuille de papier telles que la flexion ou la torsion. C'est notamment le cas lorsque le papier est utilisé pour la fabrication d'emballages, en particulier pour le transport ou le stockage de produits alimentaires.

30

BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION

[0009] Un but de l'invention est de proposer un matériau composite cellulosique permettant de surmonter les inconvénients décrits précédemment.

35 [0010] L'invention vise notamment à proposer un tel matériau composite cellulosique comprenant une couche d'un matériau cellulosique, qui présente des propriétés mécaniques hors plan de la feuille, notamment la résistance en flexion et la résistance en torsion, accrues par rapport à ladite couche de matériau cellulosique seule.

40 [0011] L'invention vise tout particulièrement à fournir un tel matériau composite cellulosique adapté pour une utilisation dans des domaines où le papier est fortement sollicité, tout particulièrement mais non exclusivement pour la fabrication d'emballages pour produits alimentaires, cosmétiques ou pharmaceutiques, des papiers pour sacs, sachets et poches, une âme pour des panneaux « sandwich » alvéolaires ou structure multi-plis essuie-tout ou papier toilette, ou encore du papier peint, papiers imprimés à usages promotionnels tels que des papiers pour affiche, pour encart, insert ou prospectus, des papiers à usage domestique tels que des nappes en papier, des articles de papeterie tels que des couvertures de livre ou une enveloppe par exemple

55 [0012] A cette fin, l'invention propose un matériau composite cellulosique tel que décrit dans la revendication

1, les revendications qui en dépendent décrivant des modes de réalisation avantageux.

[0013] L'invention se rapporte également à des articles fabriqués à partir du matériau composite cellulosique décrit précédemment.

[0014] De tels articles peuvent être notamment, mais non exclusivement, un emballage flexible, tels qu'un emballage alimentaire par exemple, un papier peint, un panneau d'affichage, de préférence de type sandwich, ou encore une enveloppe.

[0015] Un autre objet de l'invention concerne un procédé de fabrication d'un matériau composite cellulosique selon la revendication 15, les revendications qui en dépendent décrivant des modes de mise en oeuvre avantageux.

DESCRIPTION DES FIGURES

[0016] D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront à la lecture de la description suivante donnée à titre d'exemple illustratif et non limitatif, en référence aux figures annexées suivantes :

La figure 1 est un schéma d'une grille de renfort, dans laquelle les fils de grille forment des mailles hexagonales de type nid d'abeille ;

La figure 2 est un schéma d'une grille de renfort, dans laquelle les fils de grille forment des mailles hexagonales de type noeud papillon ;

La figure 3 est un schéma d'une grille de renfort, dans laquelle l'ensemble des fils de grille constituant les mailles sont sinusoïdaux ;

La figure 4 est un schéma d'une grille de renfort, dans laquelle les fils de grille sont orthogonaux deux à deux et forment des mailles carrées ;

La figure 5 est un graphe illustrant l'évolution de la résistance en flexion d'un matériau composite cellulosique, comprenant une feuille de papier et une grille de renfort à mailles carrées en amidon type dextrine, en fonction du taux de recouvrement de la feuille de papier par la grille ;

La figure 6 est un graphe illustrant l'évolution de la résistance en flexion d'un matériau composite cellulosique, comprenant une feuille de papier et une grille de renfort à mailles carrées en amidon type mélange dextrine et waxy, en fonction du taux de recouvrement de la feuille de papier par la grille ;

La figure 7 est un graphe illustrant la résistance en flexion du matériau composite cellulosique pour des grilles de renfort présentant différents motifs ;

La figure 8 est un graphe illustrant la résistance en flexion de matériaux composites cellulosiques comprenant des grilles de renfort de compositions différentes ;

La figure 9 est un graphe illustrant l'épaisseur hors tout des matériaux composites d'après le graphe de la figure 8 ;

La figure 10 est un graphe illustrant la quantité ou

grammage des matériaux composites d'après le graphe de la figure 8 ;

La figure 11A est une photographie du dessus d'un matériau composite obtenu par dépôt d'une grille de renfort en amidon sur une couche en matériau cellulosique Gerstar™ ;

La figure 11B est une photographie rasante du dessus du matériau composite de la figure 11A ;

La figure 12 est un graphe illustrant la résistance en flexion de matériaux composites obtenus par dépôt d'une grille de renfort en amidon sur du papier calque et sur du papier buvard ;

La figure 13 est un graphe illustrant l'épaisseur hors tout des matériaux composites d'après le graphe de la figure 12 ;

La figure 14 est un schéma illustrant la détermination de l'épaisseur hors tout.

DESCRIPTION DETAILLÉE DE MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

[0017] L'invention concerne un matériau composite cellulosique comprenant une couche d'un matériau cellulosique et une grille de renfort positionnée sur au moins une surface de la couche de matériau cellulosique. La grille de renfort peut être déposée sur l'ensemble de cette surface, ou sur une partie seulement de cette surface. Un tel matériau composite cellulosique permet de fabriquer des emballages, tout particulièrement pour des produits alimentaires.

[0018] On précise qu'un « matériau composite » correspond à une combinaison d'au moins deux composants non miscibles. Un effet de synergie est obtenu par une telle combinaison, de sorte qu'un matériau composite possède des propriétés, notamment mécaniques, que chacun des composants seuls ne possède pas, ou possède à un degré inférieur au matériau composite. En l'espèce, le premier composant du matériau composite cellulosique est la couche d'un matériau cellulosique, et le second composant est la grille de renfort.

[0019] La couche de matériau cellulosique forme la matrice du matériau composite cellulosique. Une telle matrice assure la cohésion de la structure du matériau composite cellulosique, et transmet les efforts exercés sur ce dernier vers la grille de renfort.

[0020] La grille de renfort est un renfort du matériau composite cellulosique, et assure une bonne tenue mécanique de celui-ci.

[0021] Le dépôt de la couche de renfort en surface de la couche en matériau cellulosique permet ainsi d'améliorer les propriétés mécaniques spécifiques hors du plan de ladite couche en matériau cellulosique, en augmentant en particulier sa résistance en flexion ainsi que sa résistance en torsion.

[0022] La couche de matériau cellulosique est de préférence une feuille de papier.

[0023] De préférence, la feuille de papier présente un grammage compris entre 13 g/m² et 140 g/m², de pré-

férence entre 30 g/m² et 90 g/m². Ces gammes de grammage correspondent à une feuille de papier relativement souple, typiquement des feuilles destinées à la fabrication d'emballages flexibles tels que des poches, sacs et sachets, qui sont particulièrement préférées pour la réalisation du matériau composite cellulosique de l'invention.

[0024] La grille de renfort comprend une pluralité de mailles délimitées par des fils de grille.

[0025] La grille de renfort comprend de l'amidon.

[0026] L'amidon peut être de l'amidon natif ou de l'amidon modifié, par exemple une dextrine.

[0027] L'amidon est un polymère de glucose, généralement un mélange d'amylopectine (ramifié) et d'amylose (linéaire), naturellement présent dans de nombreux végétaux. Dans l'état de l'art, deux stratégies de modification de l'amidon sont habituellement mises en oeuvre industriellement : la conversion acide ou enzymatique de l'amidon afin de générer des polymères de plus faible masse moléculaire, par exemple les dextrines, et la modification chimique de l'amidon, par réaction des groupes hydroxyles de l'amidon avec des agents fonctionnels pour introduire des groupes de substitution. Il s'agit par exemple notamment d'amidons tels que les éthers d'hydroxypropyle ou amidon hydroxypropylé.

[0028] L'amidon natif ou modifié peut être associé à d'autres constituants dans la grille de renfort.

[0029] Suite au dépôt de la grille en amidon en surface de la couche en matériau cellulosique, l'amidon se rétracte lorsqu'il sèche. De manière étonnante, les forces de retrait exercées lors du séchage de la formulation à base d'amidon préalablement déposée en surface de la couche cellulosique conduisent à un gradient de déformation dans l'épaisseur de la couche cellulosique. Cette déformation se trouve favorisée par le remouillage de la couche cellulosique qui se produit entre la dépose de la grille et la fin du séchage. Il se forme alors un pli, que l'on peut également appeler « pli vallée » en ce qu'une vallée est formée dans le pli sur la face sur laquelle a été déposée la grille de renfort, aux endroits où se produit la rétraction de l'amidon, c'est-à-dire au niveau des zones de dépôt de la grille. Ces plis forment avec le plan de la surface de la couche cellulosique un angle qui dépend en particulier de la largeur des lignes (ou fils) de grille et de la quantité déposée. Le terme « pli vallée » est un terme courant en origami qui décrit bien la situation présente.

[0030] La formation de ces plis au niveau de la grille de renfort forme un relief en trois dimensions, relativement homogène, dû à la déformation du matériau cellulosique situé entre les plis pour former des bosses ou « pics » en relief de part et d'autre du plan de la grille. Cette déformation augmente l'épaisseur dite « hors tout » du matériau composite formé, ainsi que ses propriétés mécaniques hors plan, notamment la résistance en flexion et en torsion.

[0031] Plus précisément, on entend par « épaisseur hors tout » la distance entre les plans tangents aux sur-

faces rugueuses supérieure et inférieure de la couche cellulosique, et parallèles entre eux. La détermination de l'épaisseur hors tout, notée Ep, est illustrée sur la figure 14.

[0032] Le dépôt de la grille d'amidon en surface de la couche cellulosique permet ainsi d'obtenir un effet de synergie : une augmentation locale d'épaisseur, au niveau des zones de dépôt de la grille, du fait de l'ajout local de matière (l'amidon), ainsi qu'un effet supplémentaire d'augmentation de l'épaisseur hors tout, qui se produit de manière plus globale sur la couche cellulosique, et de manière plus importante au niveau des zones de dépôt de la grille, selon le gradient de déformation dans l'épaisseur de ladite couche cellulosique. Autrement dit, l'épaisseur du matériau composite obtenu est supérieure à la somme des épaisseurs de la couche de matériau cellulosique et de la grille de renfort.

[0033] Cette augmentation d'épaisseur hors tout se traduit par une amélioration des propriétés mécaniques hors plan du matériau composite, notamment sa résistance en flexion et en torsion, plus importante que ce qui était attendu initialement par le demandeur, et qui serait obtenue par la seule augmentation locale d'épaisseur due à l'ajout de matière.

[0034] La mesure de l'épaisseur hors tout est réalisée selon la norme ISO12625-3, comme étant la distance entre une plaque de référence fixe sur laquelle repose l'échantillon et un palpeur parallèle qui exerce une charge spécifiée sur la surface soumise à essai.

[0035] On utilise un micromètre à contrepois de précision qui comprend deux touches horizontales parallèles et planes, entre lesquelles on place une éprouvette du matériau d'intérêt. Le palpeur circulaire supérieur présente un diamètre supérieur de $(35,7 \pm 0,1)$ mm, soit une surface nominale de 10,0 cm². La pression entre les deux touches du micromètre est de $(2,0 \pm 0,1)$ kPa.

[0036] Une grille en amidon offre de plus l'avantage d'être peu coûteuse. L'amidon peut se présenter sous la forme d'une suspension d'amidon, ce qui simplifie le dépôt de la grille, la suspension d'amidon étant en effet relativement simple à mettre en oeuvre et se répartissant convenablement sur la surface de la couche de matériau cellulosique. La suspension d'amidon peut être additivée d'un certain nombre de produits, tels que notamment des modificateurs de rhéologie, pigments, plastifiants, tensioactifs afin d'en moduler ou améliorer les propriétés lors de la mise en oeuvre de la grille ou lors de son usage.

[0037] D'autres matériaux que l'amidon sont envisageables, sans sortir du cadre de l'invention. Ces matériaux doivent cependant présenter un retrait similaire à l'amidon, afin de pouvoir conduire à une augmentation de l'épaisseur hors tout. Par retrait, on entend les variations dimensionnelles et phénomènes associés observés lors de la dessiccation [3].

[0038] Le taux de couverture de la grille de renfort sur la surface de la couche de matériau cellulosique est supérieur ou égal à 10%, de préférence supérieur ou égal à 20%.

[0039] Le taux de couverture de la grille de renfort peut être défini comme étant le rapport entre la portion de surface de la couche en matériau cellulosique qui est recouverte par la grille de renfort, et la portion de ladite surface qui est libre c'est-à-dire non recouverte par ladite grille de renfort.

[0040] Avec un taux de couverture inférieur à 10%, la quantité de grille de renfort déposée est faible et plus difficilement mesurable et répétable. De plus, l'amélioration des propriétés mécaniques de rigidité hors plan, notamment la résistance en flexion et en torsion, est moindre.

[0041] Le taux de couverture de la grille de renfort sur la surface de la couche de matériau cellulosique est inférieur ou égal à 60%, de préférence inférieur ou égal à 50%.

[0042] Un taux de couverture supérieur à 60% n'améliore pas davantage les propriétés mécaniques hors plan, en plus de rigidifier significativement le matériau composite formé, notamment dans le plan, ce qui n'est pas nécessairement souhaitable selon l'application ultérieure du matériau composite. Un taux de couverture inférieur à 60% mais supérieur à 50% n'améliore que très peu les propriétés mécaniques hors plan et rigidifie le matériau composite dans le plan.

[0043] Le taux de couverture est compris entre 10% et 60%, de préférence entre 10% et 50%, et de manière davantage préférée compris entre 20% et 50%. Ces taux de couverture permettent d'avoir un bon compromis entre une amélioration de l'épaisseur hors tout et de la résistance en flexion et en torsion, et le coût de fabrication du matériau composite cellulosique en utilisant une quantité modérée de composition de grille de renfort.

[0044] Avec un taux de couverture supérieur à 90%, la surface des zones non recouvertes par la grille de renfort serait insuffisante pour que puisse se former les bosses dans le matériau cellulosique.

[0045] La grille de renfort est déposée sur la couche de papier de préférence par sérigraphie, impression en trois dimensions, taille douce, flexographie, ou pulvérisation via une ou plusieurs buses.

[0046] La sérigraphie est une technique d'impression utilisant comme forme imprimante une toile, aussi appelée écran, dont les mailles sont obturées sur les zones qui ne doivent pas être imprimées. L'encre est déposée au revers de la toile et un système de racle permet de forcer le passage de l'encre à travers les mailles non obturées de la toile et entrer en contact avec le matériau à imprimer. Cette technique est avantageuse pour le dépôt de grille de renfort, puisqu'elle utilise des encres de viscosités moyennes (viscosités entre 500 et 5000 mPa.s) et permet de réaliser des déposes localisées pouvant aller de 5 à 120 μm d'épaisseur d'encre avant séchage.

[0047] Selon la technique de la taille douce, des creux sont gravés dans la forme imprimante (généralement une plaque de métal). La plaque est recouverte d'encre puis raclée pour laisser de l'encre uniquement dans les creux

de la forme imprimante. Cette forme imprimante est pressée sur le papier pour permettre un transfert de l'encre des creux de la forme imprimante vers la surface de la feuille. Ce procédé est particulièrement avantageux pour déposer des épaisseurs d'encre de 10 à 60 μm avant séchage, mais nécessite une encre particulièrement visqueuse (viscosité entre 10 000 et 25 000 mPa.s) et exerce une contrainte de pression au transfert réduisant l'épaisseur de la couche cellulosique.

[0048] La flexographie permet de réaliser l'impression de la grille de renfort en utilisant une forme imprimante souple en relief.

[0049] La grille de renfort représente de préférence une augmentation de grammage après séchage comprise entre 2 et 50 g/m^2 , de préférence entre 5 et 20 g/m^2 . En d'autres termes, ceci correspond à la quantité de grille de renfort qui est positionnée sur la surface de la couche de matériau cellulosique.

[0050] Les fils de grille présentent une largeur dans le plan de la grille comprise entre 0,1 mm et 3 mm, de préférence entre 0,5 mm et 2,5 mm.

[0051] Les mailles de la grille de renfort peuvent présenter des motifs divers. Il peut s'agir par exemple d'un motif carré, rectangulaire, hexagonal, de type nid d'abeille, de type noeud papillon, ou encore sinusoïdal.

[0052] Des exemples de motifs sont représentés sur les figures 1, 2 et 3. Pour ces différents exemples, les mailles sont dimensionnées pour avoir un taux de couverture d'environ 30%.

[0053] En référence à la figure 1, la grille de renfort comprend des mailles à motif hexagonal. L'hexagone comprend six côtés parallèles deux à deux et de même longueur, notée b, égale à 5 mm. L'épaisseur des fils formant la maille, notée e, est égale à 1 mm.

[0054] En référence à la figure 2, la grille de renfort comprend des mailles à motif de type noeud papillon, ou sablier.

[0055] Selon un premier exemple, la longueur L d'un côté latéral du noeud papillon est égale à 6 mm, la longueur H de la base est égale à 12 mm, l'angle θ entre la base et le côté latéral est égal 45°, et l'épaisseur e des fils formant la maille est égale à 0.8 mm.

[0056] Selon un deuxième exemple, la longueur L d'un côté latéral du noeud papillon est égale à 5 mm, la longueur H de la base est égale à 10 mm, l'angle θ entre la base et le côté latéral est égal 60°, et l'épaisseur e des fils formant la maille est égale à 0.8 mm.

[0057] En référence à la figure 3, la grille de renfort comprend des mailles à motif de type sinusoïdal. Chaque maille est formée par deux fils de chaîne qui s'étendent en vis-à-vis l'un de l'autre selon une direction sensiblement verticale, la courbure d'un fil étant inversé par rapport à celle de l'autre fil, et par deux fils de trame qui s'étendent en vis-à-vis l'un de l'autre selon une direction sensiblement horizontale, la courbure d'un fil étant inversé par rapport à celle de l'autre fil.

[0058] Selon un premier exemple, la déviation courbe, notée a, de chaque fil par rapport à un fil droit équivalent

est égale à 1,5 mm, l'espace l entre deux côtés opposés du carré équivalent est égal à 5 mm, et l'épaisseur e des fils formant la maille est égale à 0.8 mm.

[0059] Selon un deuxième exemple, la déviation courbe, notée a, de chaque fil par rapport à un fil droit équivalent est égale à 1,8 mm, l'espace l entre deux côtés opposés du carré équivalent est égal à 6 mm, et l'épaisseur e des fils formant la maille est égale à 1 mm.

[0060] L'invention se rapporte également à un procédé de fabrication d'un matériau composite cellulosique tel que décrit précédemment.

[0061] Le procédé comprend une étape consistant à déposer la grille de renfort sur au moins une surface du matériau cellulosique.

[0062] Selon un mode de réalisation préféré, le dépôt de la grille est réalisé par sérigraphie, impression en trois dimensions, taille douce, flexographie, ou pulvérisation via une ou plusieurs buses.

[0063] De préférence, la composition de la grille de renfort comprend au moins une suspension d'amidon présentant un taux de matière sèche compris entre 5% et 65% en poids lors du dépôt de la grille de renfort.

EXEMPLES

Exemple 1 : détermination de la résistance en flexion de matériaux composites cellulosiques comprenant des grilles de renfort à différents taux de couverture

[0064] Une grille de renfort de maille rectangulaire a été imprimée par sérigraphie sur un papier de 55 g/m² de grammage sec, pour obtenir le matériau composite cellulosique correspondant. La grille est représentée sur la figure 4.

[0065] L'épaisseur de la grille est de 20 µm pour une largeur de ligne, notée a, comprise entre 0,25 mm et 2,5 mm selon le pourcentage de couverture compris entre 20% et 75%. Les médianes des lignes sont écartées les unes des autres de 5 mm. La grille a une dimension de 300 mm par 200 mm.

[0066] Deux formulations ont été testées pour la grille de renfort :

- une dextrine,
- un mélange à base de 90% dextrine et 10% d'amidon type waxy (riche en amylopectine).

[0067] Le matériau composite cellulosique obtenu a été séché dans un four à une température de 60°C pendant 1 minute et 30 secondes.

[0068] Les résultats obtenus avec la grille de renfort à base de dextrine de faible poids moléculaire sont illustrés sur la figure 5. Le graphe de la figure 5 montre la résistance en flexion (mNm) à 15° en fonction du taux de couverture (%). Des photographies illustrent l'aspect de surface du matériau composite obtenu.

[0069] La résistance à la flexion du matériau, mesurée selon la norme ISO 2493-1:2010, passe de 0,07 mNm

(taux de couverture nul, absence de grille de renfort) dans le sens marche, dit également sens machine et noté MD, à 0,22 mNm pour le matériau composite cellulosique présentant un taux de couverture de 50%.

[0070] Dans le sens travers, la résistance à la flexion passe de 0,04 mNm à 0,12 mNm.

[0071] Les résultats obtenus avec la grille de renfort à base du mélange 90% dextrine et 10% d'amidon type waxy sont illustrés sur la figure 6, et sont similaires à ceux de la figure 5. Le graphe de la figure 6 montre la résistance en flexion (mNm) à 15° en fonction du taux de couverture (%).

[0072] La résistance à la flexion du matériau, mesurée selon la norme ISO 2493-1:2010, passe de 0,07 mNm (taux de couverture nul, absence de grille de renfort) dans le sens marche MD, à 0,21 mNm pour le matériau composite cellulosique présentant un taux de couverture de 50%.

[0073] Dans le sens travers, la résistance à la flexion passe de 0,04 mNm à 0,13 mNm.

Exemple 2 : détermination de la résistance en flexion de matériaux composites cellulosiques comprenant des grilles de renfort présentant différents motifs

[0074] Huit matériaux composites cellulosiques comprenant des grilles fabriquées à partir d'une même composition, et présentant des mailles de motifs différents, ont été testés afin de déterminer leur résistance en flexion. Ils sont comparés au matériau (a) ne comprenant pas de grille, qui est un papier d'emballage flexible commercialisé par la société Ahlstrom-Munksjö. Le taux de couverture est d'environ 30% pour les huit matériaux, sauf le matériau (c).

[0075] Les matériaux composites cellulosiques sont les suivantes :

- matériau (a) : matériau Gerstar™ sans grille,
- matériau (b) : grille rectangulaire,
- matériau (c) : grille rectangulaire dont le taux de couverture est de 51%,
- matériau (d) : grille hexagonale de type nid d'abeille,
- matériau (e) : grille hexagonale de type noeud papillon, l'angle θ entre la base et le côté latéral est égal 45°,
- matériau (f) : grille hexagonale de type noeud papillon, l'angle θ entre la base et le côté latéral est égal 60°, et l'épaisseur e du fil est de 1 mm,
- matériau (g) : grille hexagonale de type noeud papillon, l'angle θ entre la base et le côté latéral est égal 60°, et l'épaisseur e du fil est de 0.8 mm,
- matériau (h) : grille sinusoïdale, l'épaisseur e du fil est de 1 mm,
- matériau (i) : grille sinusoïdale, l'épaisseur e du fil est de 0.8 mm

[0076] Les résultats sont représentés sous la forme d'un graphique sur la figure 7. Le graphe de la figure 7

montre la résistance en flexion (mNm) en fonction des différents matériaux.

[0077] Les mesures sont réalisées dans le sens machine MD ainsi que dans le sens travers CD. Des photographies illustrent l'aspect de surface des différents matériaux composites.

[0078] D'après le graphique, on observe que l'amélioration en résistance en flexion du matériau composite cellulosique est généralement supérieure avec les matériaux à grille de type nid d'abeille (d), à grille hexagonale de type noeud papillon (f) d'épaisseur 1 mm, et à grille sinusoïdale (h) d'épaisseur 1 mm, comparativement aux matériaux à grille orthogonale.

Exemple 3 : détermination de la résistance en flexion de matériaux composites cellulosiques comprenant des grilles de renfort en matériaux différents

[0079] Huit matériaux composites cellulosiques comprenant des grilles fabriquées à partir de plusieurs compositions différentes, et présentant des mailles d'un motif identique à mailles hexagonales sinusoïdales, ont été testés afin de déterminer leur résistance en flexion. Le taux de couverture est d'environ 30% pour les huit matériaux. Les huit matériaux composites comprennent le même matériau cellulosique : matériau d'emballage flexible Gerstar™.

[0080] Les compositions des différentes grilles sont les suivantes :

- matériau (a) : matériau Gerstar™ sans grille,
- matériau (b) : grille en alcool polyvinylique (PVOH),
- matériau (c) : grille en eau,
- matériau (d) : grille en amidon hydroxypropylé,
- matériau (e) : grille en mélange 90% dextrine et 10% d'amidon waxy,
- matériau (f) : grille en mélange 85% dextrine et 15% d'amidon waxy,
- matériau (g) : grille en mélange 80% dextrine et 20% d'amidon waxy,
- matériau (h) : grille en dextrine.

[0081] Les résultats sont représentés sous la forme d'un graphique sur la figure 8. Le graphe de la figure 8 montre la résistance en flexion (mNm) en fonction des différents matériaux.

[0082] L'épaisseur hors-tout (mm) des différents matériaux cellulosiques est représentée sur la figure 9, et le grammage (g/m²) des différents matériaux cellulosiques est représenté sur la figure 10.

[0083] Les mesures sont réalisées dans le sens machine MD ainsi que dans le sens travers CD.

[0084] D'après le graphique de la figure 8, on observe que les cinq grilles en amidon aboutissent à un gain très important en résistance en flexion par rapport à la référence. Ceci s'explique par l'effet de synergie obtenu à la fois par une augmentation locale d'épaisseur du matériau, au niveau des zones de dépôt des grilles du fait de

l'ajout local d'amidon, et d'un effet supplémentaire d'augmentation de l'épaisseur hors tout.

[0085] Une photographie du matériau composite obtenu par dépôt de la grille d'amidon est représentée sur la figure 11A. Une photographie en vue rasante de ce même matériau est représentée sur la figure 11B.

[0086] Les grilles en PVOH et en eau donnent de moins bons résultats que les amidons : le gain en résistance en flexion par rapport à la référence est relativement faible. Ceci s'explique par le fait que l'effet de synergie observé pour les grilles en amidon ne se produit pas. Il se produit seulement une augmentation locale de l'épaisseur du matériau au niveau des zones de dépôt des grilles du fait du dépôt de matière.

[0087] Une grille d'amidon a également été déposée sur d'autres matériaux cellulosiques : papier claqué et papier buvard. Les résultats sont représentés sur les graphes des figures 12 et 13. Le graphe de la figure 12 montre la résistance en flexion (mNm) en fonction des différents matériaux. Le graphe de la figure 13 montre l'épaisseur hors tout (mm) en fonction des différents matériaux.

[0088] Sur ces figures, (a) Clq et (e) Clq correspondent au papier calque non recouvert (a) et recouvert de la grille en mélange de 90% dextrine et 10% d'amidon waxy (e) respectivement, et (a) Bvd et (e) Bvd correspondent au papier buvard non recouvert de la grille (a) et recouvert de la grille en mélange 90% dextrine et 10% d'amidon waxy (e) respectivement.

[0089] On observe que le gain en résistance en flexion est similaire à celui obtenu avec le papier d'emballage flexible Gerstar™ du graphe de la figure 8. Cet effet est surprenant pour le papier buvard dans la mesure où, compte tenu des propriétés absorbantes de ce matériau, la suspension d'amidon pénètre partiellement dans l'épaisseur de la feuille. On aurait donc pu s'attendre à ce que les plis observés avec le papier Gerstar™ (qui n'est pas absorbant) ne se forment pas sur du papier buvard.

REFERENCES

[0090]

[1]: D. Wang M. M. Abdallan & W. Zhang. Buckling optimization design of curved stiffeners for grid-stiffened composite structures. Composite Structures, vol. 159, p. 656-666, 2017.

[2]: A. Rafsanjani, D. Pasini. Bistable auxetic mechanical metamaterials inspired by ancient géométrie motifs. Extrême Mechanics Letters, vol. 9 p. 291-296, 2016.

[3]: G. M. Laudone, G. P. Matthews and P. A. C. Gane, "Coating Shrinkage during Evaporation: Observation, Measurement and Modelling within a Network Structure," Tappi 8th Advanced Coating Fundamentals Symposium, Chicago, 8-10 May 2003,

pp. 116-129.

Revendications

1. Matériau composite cellulosique comprenant :

- une couche d'un matériau cellulosique,
- une grille de renfort à base d'amidon positionnée sur au moins une surface de la couche de matériau cellulosique selon des zones de positionnement, ladite grille de renfort définissant un plan et comprenant une pluralité de mailles délimitées par des fils de grille, dans lequel les fils de grille présentent une largeur dans le plan de la grille comprise entre 0,1 mm et 3 mm et le taux de couverture de la grille de renfort sur la surface de la couche de matériau cellulosique est compris entre 10% et 60%,

le matériau composite cellulosique présentant un relief en trois dimensions dans lequel la couche de matériau cellulosique présente des plis au niveau des zones de positionnement de la grille de renfort, et des bosses en relief de part et d'autre du plan de la grille délimitées par les plis.

2. Matériau composite cellulosique selon la revendication 1, dans lequel le relief en trois dimensions présente une épaisseur hors tout supérieure à la somme des épaisseurs de la couche de matériau cellulosique et de la grille de renfort.

3. Matériau composite cellulosique selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel le taux de couverture de la grille de renfort sur la surface de la couche de matériau cellulosique est supérieur ou égal à 10%, de préférence supérieur ou égal à 20%.

4. Matériau composite cellulosique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le taux de couverture de la grille de renfort sur la surface de la couche de matériau cellulosique est inférieur ou égal à 60%, de préférence inférieur ou égal à 50%.

5. Matériau composite cellulosique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les fils de grille forment des mailles carrées ou rectangulaires, des mailles hexagonales, des mailles de type nid d'abeille ou des mailles de type noeud papillon.

6. Matériau composite cellulosique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel un ou plusieurs fils de grille sont sinusoïdaux.

7. Matériau composite cellulosique selon l'une quel-

conque des revendications précédentes, dans lequel la grille de renfort est déposée sur la couche de papier par sérigraphie, impression en trois dimensions, taille douce, flexographie, ou pulvérisation via une ou plusieurs buses.

8. Matériau composite cellulosique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la grille de renfort est positionnée sur la surface de la couche de matériau cellulosique selon une quantité comprise entre 2 g/m² et 50 g/m² après séchage.

9. Matériau composite cellulosique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les fils de grille présentent une largeur dans le plan de la grille comprise entre 0,5 mm et 2,5 mm.

10. Matériau composite cellulosique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le taux de couverture de la grille de renfort sur la surface de la couche de matériau cellulosique est compris entre 20% et 50%.

11. Emballage flexible **caractérisé en ce qu'il** comprend un matériau composite cellulosique selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

12. Papier peint **caractérisé en ce qu'il** comprend un matériau composite cellulosique selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

13. Panneau d'affichage, de préférence de type sandwich, **caractérisé en ce qu'il** comprend un matériau composite cellulosique selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

14. Enveloppe **caractérisée en ce qu'elle** comprend un matériau composite cellulosique selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

15. Procédé de fabrication d'un matériau composite cellulosique selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 à partir d'une couche d'un matériau cellulosique, **caractérisé en ce qu'il** comprend une étape consistant à déposer une grille de renfort à base d'amidon sur au moins une surface du matériau cellulosique, ladite grille de renfort comprenant une pluralité de mailles délimitées par des fils de grille, afin de former un relief en trois dimensions dans lequel la couche de matériau cellulosique présente des plis au niveau des zones de positionnement de la grille de renfort, et des bosses en relief de part et d'autre du plan de la grille délimitées par les plis.

16. Procédé de fabrication selon la revendication 15, dans lequel la grille de renfort déposée sur le matériau cellulosique comprend une suspension d'ami-

don.

17. Procédé de fabrication selon la revendication 15 ou la revendication 16, dans lequel le dépôt de la grille est réalisé par sérigraphie, impression en trois dimensions, taille douce, flexographie, ou pulvérisation via une ou plusieurs buses.
18. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, dans lequel la composition de la grille de renfort comprend au moins une suspension d'amidon présentant un taux de matière sèche compris entre 5% et 65% en poids lors du dépôt de la grille de renfort.

Patentansprüche

1. Zellulose-Verbundmaterial, umfassend:

- eine Schicht aus einem Zellulosematerial,
- ein Verstärkungsgitter auf der Basis von Stärke, das auf mindestens einer Oberfläche der Schicht aus Zellulosematerial gemäß Positionierungszonen positioniert ist, wobei das Verstärkungsgitter eine Ebene definiert und eine Vielzahl von Maschen umfasst, die von Gitterfäden begrenzt sind, wobei die Gitterfäden eine Breite in der Ebene des Gitters aufweisen, die zwischen 0,1 mm und 3 mm liegt und der Bedeckungsgrad des Verstärkungsgitters auf der Oberfläche der Schicht aus Zellulosematerial zwischen 10 % und 60 % liegt,

wobei das Zellulose-Verbundmaterial ein dreidimensionales Relief aufweist, in welchem die Schicht aus Zellulosematerial Falten im Bereich der Positionierungszonen des Verstärkungsgitters und von den Falten begrenzte Relieferhebungen beiderseits der Ebene des Gitters aufweist.

2. Zellulose-Verbundmaterial nach Anspruch 1, wobei das dreidimensionale Relief eine Dicke über alles aufweist, die größer als die Summe der Dicken der Schicht aus Zellulosematerial und des Verstärkungsgitters ist.
3. Zellulose-Verbundmaterial nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei der Bedeckungsgrad des Verstärkungsgitters auf der Oberfläche der Schicht aus Zellulosematerial größer oder gleich 10 %, vorzugsweise größer oder gleich 20 % ist.
4. Zellulose-Verbundmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der Bedeckungsgrad des Verstärkungsgitters auf der Oberfläche der Schicht aus Zellulosematerial kleiner oder gleich 60 %, vorzugsweise kleiner oder gleich 50 % ist.

5. Zellulose-Verbundmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Gitterfäden quadratische oder rechteckige Maschen, sechseckige Maschen, bienenwabenförmige Maschen oder fliegenförmige Maschen bilden.

6. Zellulose-Verbundmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei ein oder mehrere Gitterfäden sinusförmig sind.

7. Zellulose-Verbundmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Verstärkungsgitter auf der Papierschicht durch Siebdruck, dreidimensionalen Druck, Intaglio, Flexodruck oder durch Sprühen anhand einer oder mehrerer Düsen aufgebracht ist.

8. Zellulose-Verbundmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Verstärkungsgitter auf der Oberfläche der Schicht aus Zellulosematerial gemäß einer Menge positioniert ist, die zwischen 2 g/m² et 50 g/m² nach Trocknung liegt.

9. Zellulose-Verbundmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Gitterfäden eine Breite in der Ebene des Gitters aufweisen, die zwischen 0,5 mm und 2,5 mm liegt.

10. Zellulose-Verbundmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der Bedeckungsgrad des Verstärkungsgitters auf der Oberfläche der Schicht aus Zellulosematerial zwischen 20 % und 50 % liegt.

11. Flexible Verpackung, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie ein Zellulose-Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 10 umfasst.

12. Tapete, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie ein Zellulose-Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 10 umfasst.

13. Anzeigetafel, vorzugsweise vom Typ Sandwich, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie ein Zellulose-Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 10 umfasst.

14. Umhüllung, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie ein Zellulose-Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 10 umfasst.

15. Verfahren zur Herstellung eines Zellulose-Verbundmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 10 aus einer Schicht aus einem Zellulosematerial, **dadurch gekennzeichnet, dass** es einen Schritt umfasst, der darin besteht, ein Verstärkungsgitter auf der Basis von Stärke auf mindestens einer Oberfläche des Zellulosematerials aufzubringen, wobei das Verstärkungsgitter eine Vielzahl von Maschen umfasst, die

von Gitterfäden begrenzt sind, um ein dreidimensionales Relief zu bilden, wobei die Schicht aus Zellulosematerial Falten im Bereich der Positionierungszonen des Verstärkungsgitters und von den Falten begrenzte Relieferhebungen beiderseits der Ebene des Gitters aufweist.

16. Herstellungsverfahren nach Anspruch 15, wobei das auf dem Zellulosematerial aufgebrachte Verstärkungsgitter eine Stärkesuspension umfasst.
17. Herstellungsverfahren nach Anspruch 15 oder Anspruch 16, wobei das Aufbringen des Gitters durch Siebdruck, dreidimensionalen Druck, Intaglio, Flexodruck oder durch Sprühen anhand einer oder mehrerer Düsen durchgeführt wird.
18. Herstellungsverfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 17, wobei die Zusammensetzung des Verstärkungsgitters mindestens eine Stärkesuspension umfasst, die einen Trockenmasseanteil aufweist, der zwischen 5 und 65 Gew.-% beim Aufbringen des Verstärkungsgitters liegt.

Claims

1. Composite cellulose material comprising:

- a layer of cellulose material,
- a starch-based reinforcement grid positioned on at least one surface of the cellulose material layer according to positioning areas, said reinforcement grid defining a plane and comprising a plurality of meshes delimited by grid wires, wherein the grid wires have a width in the plane of the grid comprised between 0.1 mm and 3 mm and the coverage rate of the reinforcement grid on the surface of the cellulose material layer is comprised between 10% and 60%, the composite cellulose material having a three-dimensional relief wherein the layer of cellulose material has folds at the areas for positioning the reinforcement grid and raised bumps on either side of the plane of the grid delimited by the folds.

2. Composite cellulose material according to claim 1 wherein the three-dimensional relief has an overall thickness greater than the sum of the thicknesses of the layer of cellulose material and of the reinforcement grid.
3. Composite cellulose material according to claim 1 or claim 2, wherein the coverage rate of the reinforcement grid on the surface of the cellulose material layer is greater than or equal to 10%, preferably greater than or equal to 20%.

4. Composite cellulose material according to any one of the preceding claims, wherein the coverage rate of the reinforcement grid on the surface of the cellulose material layer is less than or equal to 60%, preferably less than or equal to 50%.

5. Composite cellulose material according to any one of the preceding claims, wherein the grid wires form square or rectangular meshes, hexagonal meshes, honeycomb meshes or bowtie meshes.

6. Composite cellulose material according to any one of the preceding claims, wherein one or more grid wires are sinusoidal.

7. Composite cellulose material according to any one of the preceding claims, wherein the reinforcing grid is positioned on the paper layer by screen printing, three-dimensional printing, intaglio, flexography, or spraying via one or more nozzles.

8. Composite cellulose material according to any one of the preceding claims, wherein the reinforcement grid is positioned on the surface of the layer of cellulose material according to a quantity comprised between 2 g/m² and 50 g/m² after drying.

9. Composite cellulose material according to any one of the preceding claims, wherein the grid wires have a width in the plane of the grid comprised between 0.5 mm and 2.5 mm.

10. Composite cellulose material according to any one of the preceding claims, wherein the coverage rate of the reinforcement grid on the surface of the cellulose material layer is comprised between 20% to 50%.

11. Flexible package **characterized in that** it comprises a composite cellulose material according to any one of claims 1 to 10.

12. Wallpaper **characterized in that** it comprises a composite cellulose material according to any one of claims 1 to 10.

13. Notice board, preferably sandwich type, **characterized in that** it comprises a composite cellulose material according to any one of claims 1 to 10.

14. Envelope **characterized in that** it comprises a composite cellulose material according to any one of claims 1 to 10.

15. Method for manufacturing a composite cellulose material according to any one of claims 1 to 10 from a layer of cellulose material, **characterized in that** it comprises a step consisting of depositing a starch-

based reinforcement grid on at least one surface of the cellulose material, said reinforcement grid comprising a plurality of meshes delimited by grid wires, in order to form a three-dimensional relief wherein the layer of cellulose material has folds at the areas for positioning the reinforcement grid, and raised bumps on either side of the grid delimited by the folds.

16. Manufacturing method according to claim 15, wherein the reinforcement grid deposited on the cellulose material comprises a starch suspension.
17. Manufacturing method according to claim 15 or claim 16, wherein the grid is deposited by screen printing, three-dimensional printing, intaglio, flexography, or spraying via one or more nozzles.
18. Manufacturing method according to any one of claims 15 to 17, wherein the composition of the reinforcement grid comprises at least one starch suspension having a dry matter content comprised between 5% and 65% by weight when the reinforcement grid is deposited.

25

30

35

40

45

50

55

Figure 1

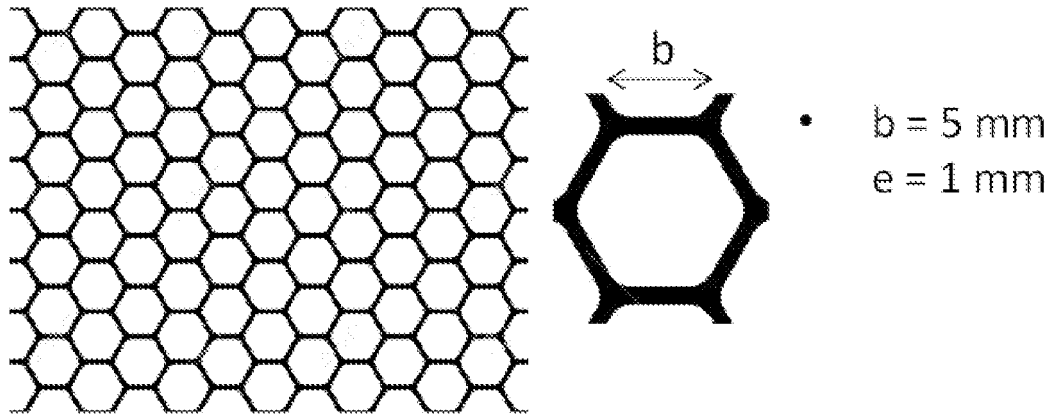


Figure 2

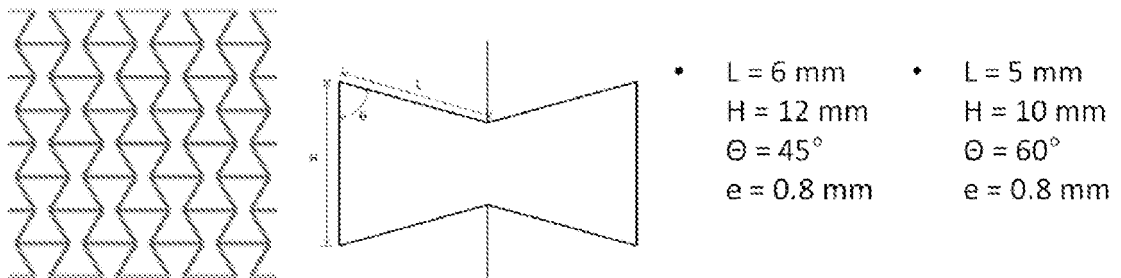


Figure 3

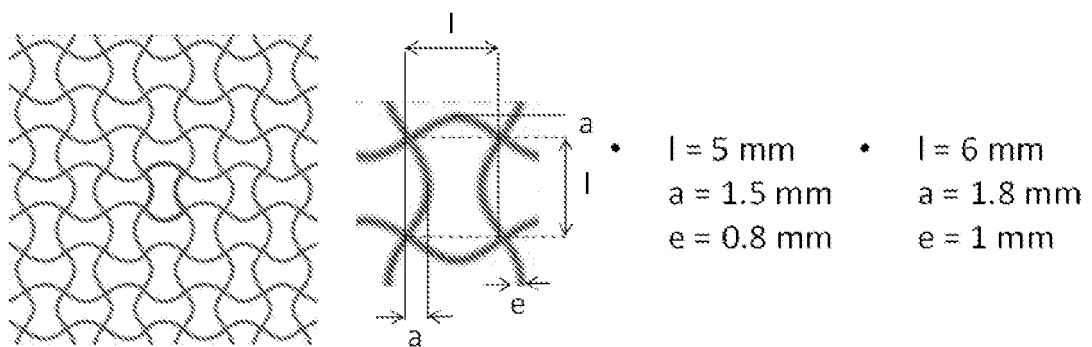


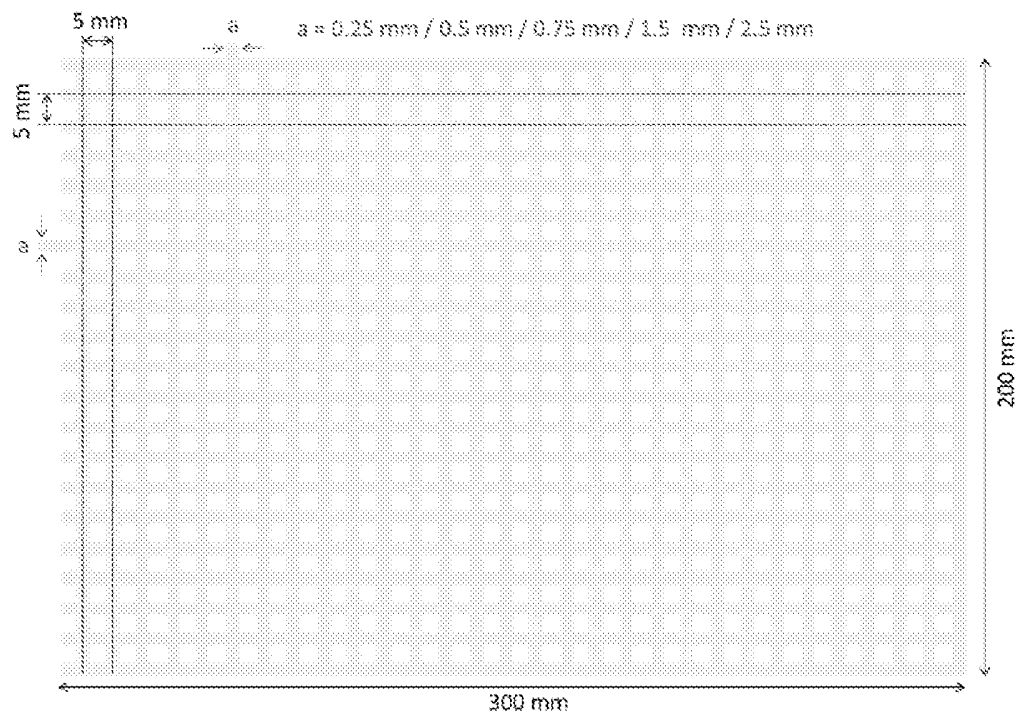
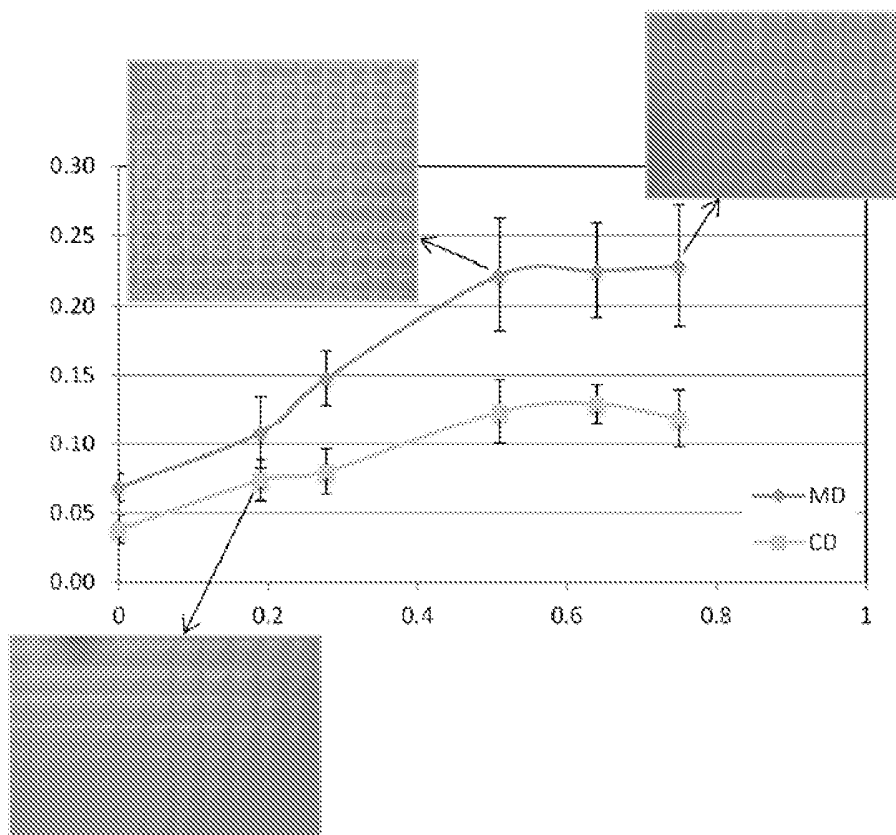
Figure 4**Figure 5**

Figure 6

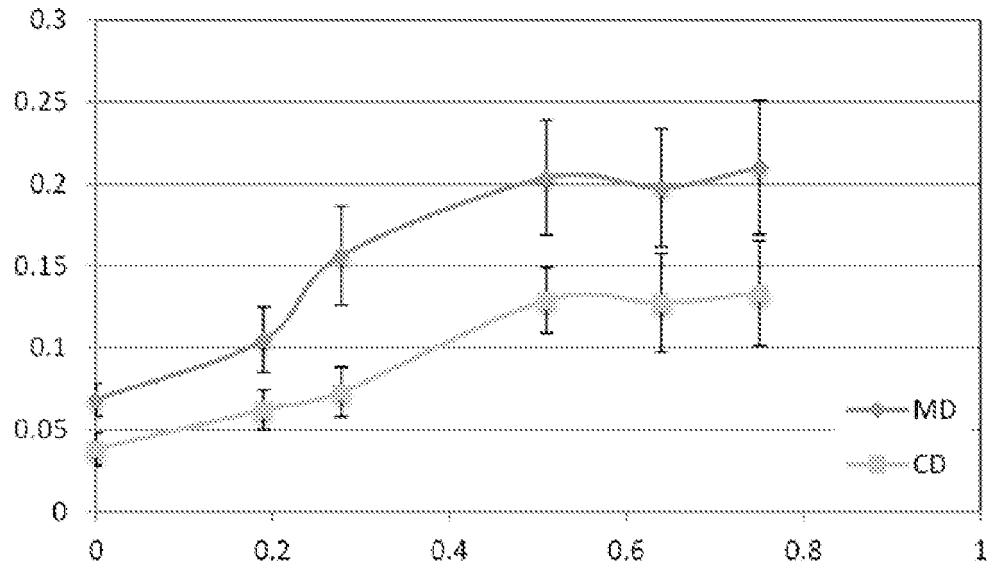


Figure 7

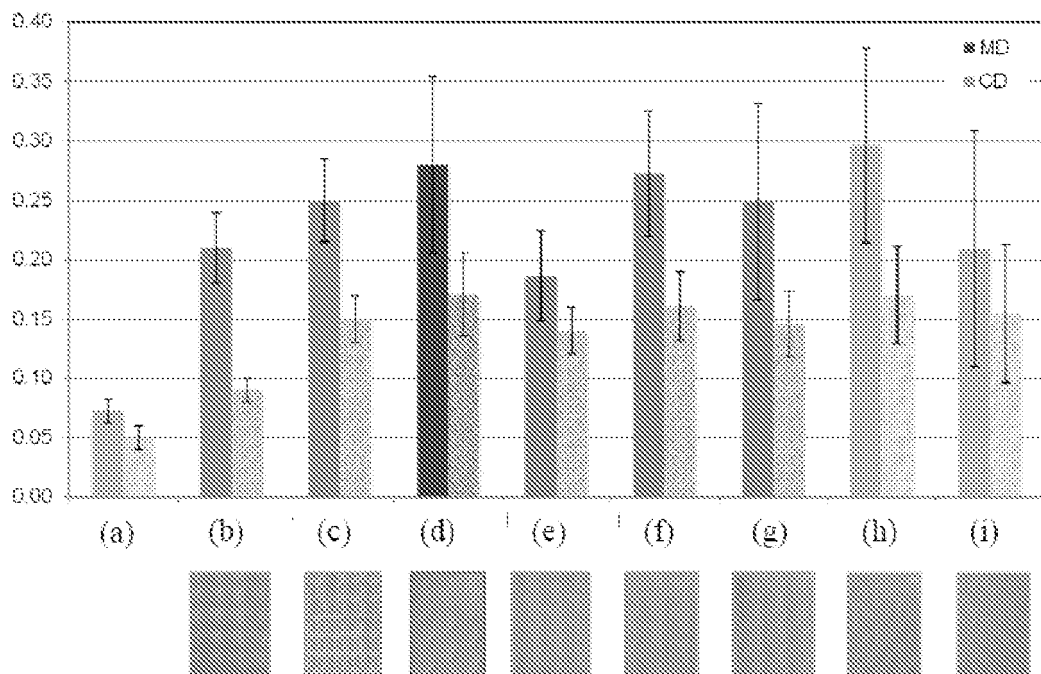


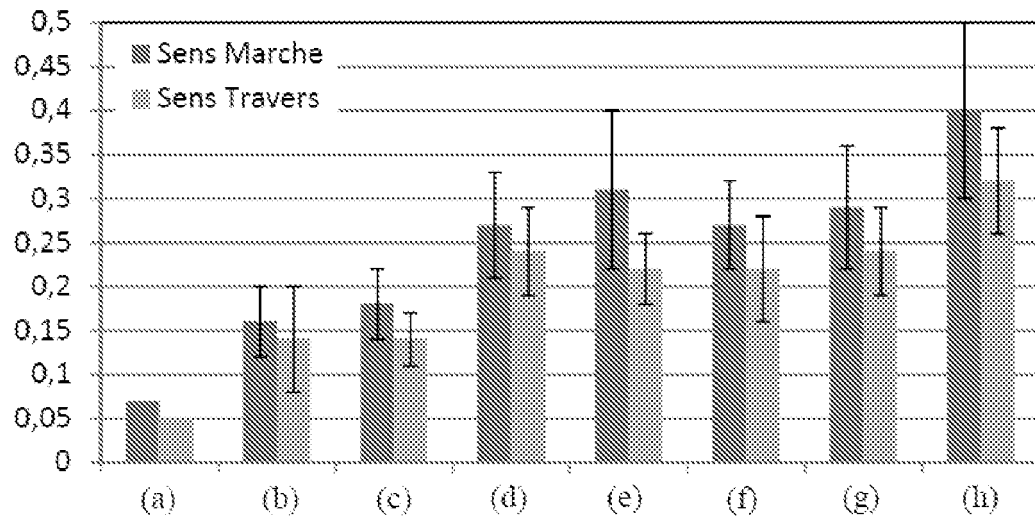
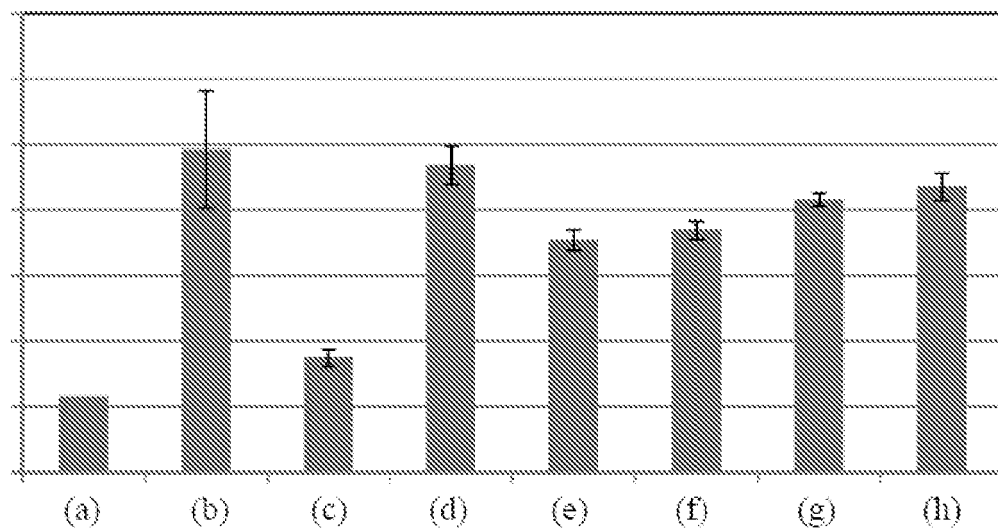
Figure 8**Figure 9**

Figure 10

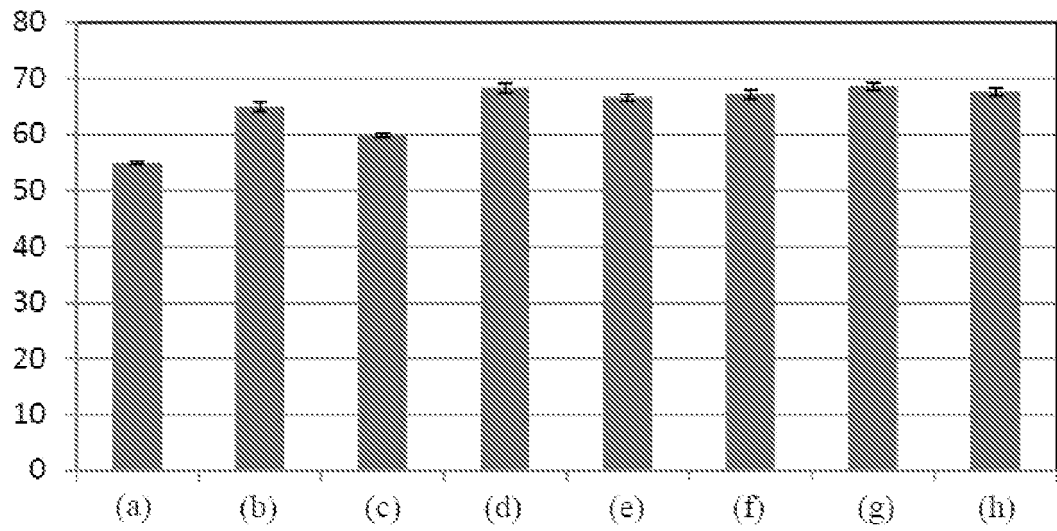


Figure 11A

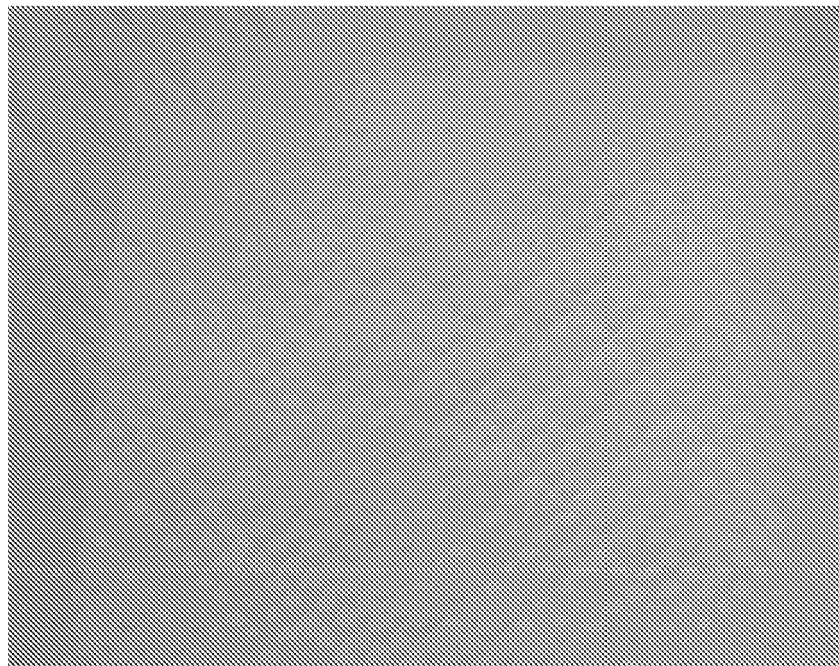


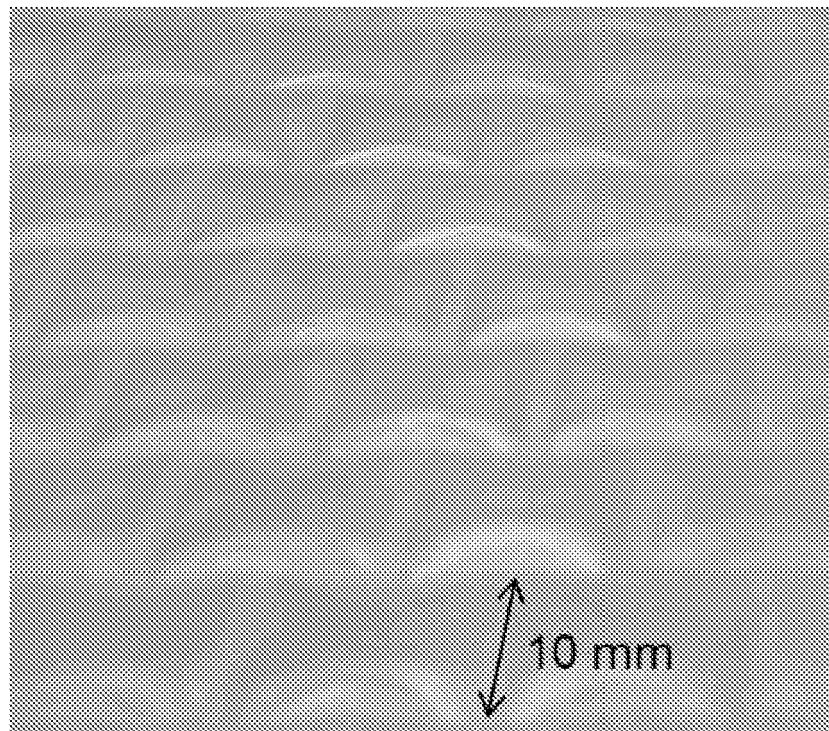
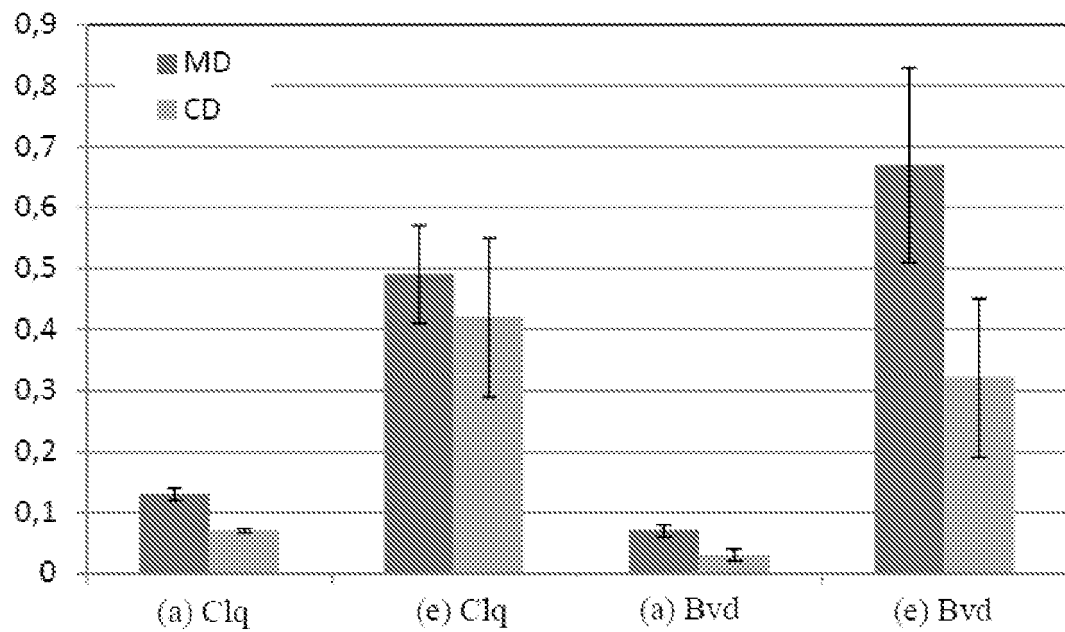
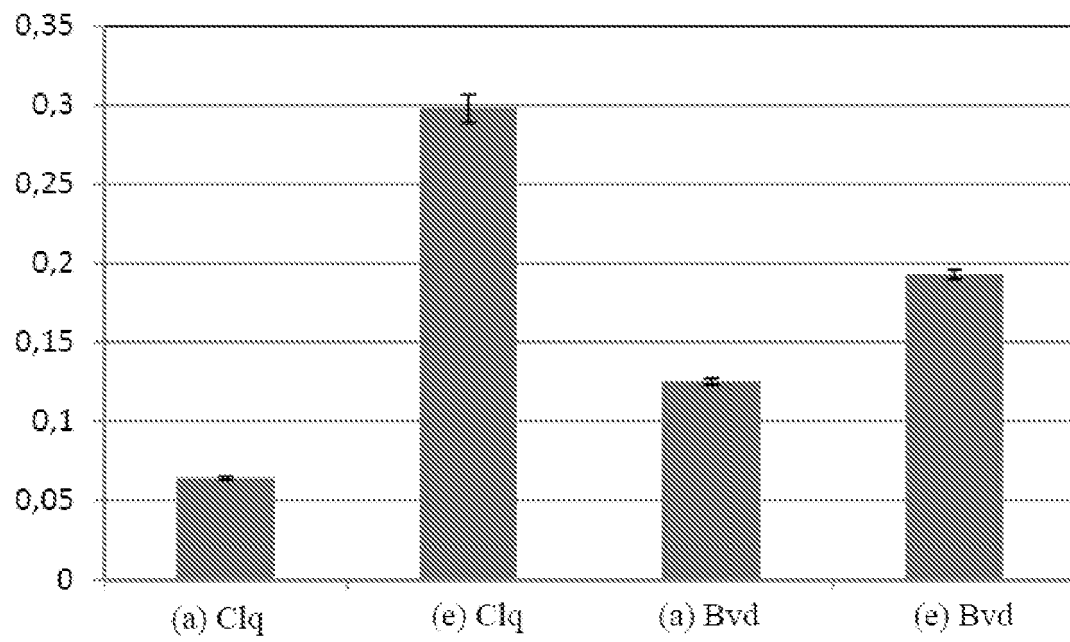
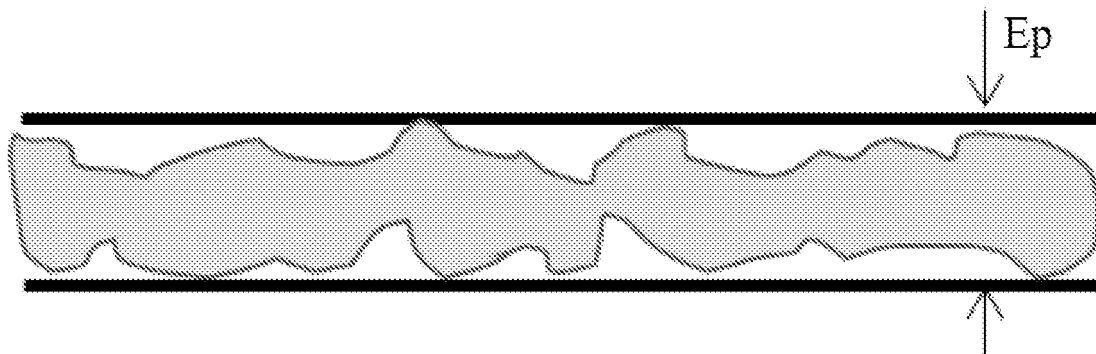
Figure 11B**Figure 12**

Figure 13**Figure 14**

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- FR 2250853 [0006] [0008]

Littérature non-brevet citée dans la description

- **D. WANG ; M. M. ABDALLAN ; W. ZHANG.** Buckling optimization design of curved stiffeners for grid-stiffened composite structures. *Composite Structures*, 2017, vol. 159, 656-666 [0090]
- **A. RAFSANJANI ; D. PASINI.** Bistable auxetic mechanical metamaterials inspired by ancient géométrie motifs. *Extrême Mechanics Letters*, 2016, vol. 9, 291-296 [0090]
- **G. M. LAUDONE ; G. P. MATTHEWS ; P. A. C. GANE.** Coating Shrinkage during Evaporation: Observation, Measurement and Modelling within a Network Structure. *Tappi 8th Advanced Coating Fundamentals Symposium, Chicago*, 8, 10 Mai 2003, 116-129 [0090]