



(51) Classification internationale des brevets :
D06M 13/252 (2006.01) *C08J 5/06* (2006.01)
D06M 15/643 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2016/054247

(22) Date de dépôt international :
29 février 2016 (29.02.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1551715 27 février 2015 (27.02.2015) FR

(71) Déposants : **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS)** [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, 75016 Paris (FR). **UNIVERSITE PARIS EST CRETEIL VAL DE MARNE** [FR/FR]; 61, avenue du Général de Gaulle, 94000 Creteil (FR).

(72) Inventeurs : **RENARD, Estelle**; 17 Boulevard du Maréchal Joffre, 92340 Bourg La Reine (FR). **MANGEON, Carine**; 33 rue Robert Ferrer, 94700 Maison Alfort (FR). **LANGLOIS, Valérie**; 3 rue Médéric VEDY, 94230 Ca-
chan (FR).

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

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : FUNCTIONALISATION OF LIGNOCELLULOSIC FIBRES BY THIOL-ENE BY PHOTOCHEMICAL MEANS

(54) Titre : FONCTIONNALISATION DE FIBRES LIGNO-CELLULOSIQUES PAR THIOLÈNE PAR VOIE PHOTOCHEMIQUE

(57) Abstract : The present invention concerns a method for functionalising a lignocellulosic plant fibre and preparing a reinforcement for designing a composite material (A) comprising said functionalised lignocellulosic plant fibre, comprising the steps of: (a1) bringing the lignocellulosic plant fibre into contact with at least one polythiol molecule and a radical initiator, (a2) grafting said polythiol molecule(s) onto the lignocellulosic plant fibre by thiol-ene reaction, (b1) bringing the functionalised lignocellulosic plant fibre into contact with at least one molecule comprising a single, non-aromatic, unsaturated carbon-carbon group and a radical initiator, (b2) grafting the molecule comprising a single, non-aromatic, unsaturated carbon-carbon group onto the polythiol molecule by thiol-ene reaction. The present invention also concerns a method for preparing a reinforcement (B), in which steps (a1), (b1) and (a2), (b2) are combined.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de fonctionnalisation d'une fibre végétale ligno-cellulosique et de préparation d'un renfort pour la conception d'un matériau composite (A) comprenant ladite fibre végétale ligno-cellulosique fonctionnalisée, comprenant les étapes de: (a1) mise en contact de la fibre végétale ligno-cellulosique avec au moins une molécule polythiol et un amorceur radicalaire, (a2) greffage de ladite(ou desdites) molécule(s) polythiol(s) sur la fibre végétale ligno-cellulosique par réaction de thiolène, (b1) mise en contact de la fibre végétale ligno-cellulosique fonctionnalisée avec au moins une molécule comprenant un seul groupement insaturé carbone-carbone non aromatique et un amorceur radicalaire, (b2) greffage de la molécule comprenant un seul groupement insaturé carbone-carbone non aromatique sur la molécule polythiol par réaction de thiolène. La présente invention concerne également un procédé de préparation d'un renfort (B), dans lequel les étapes (a1), (b1) et (a2), (b2) sont combinées.

FONCTIONNALISATION DE FIBRES LIGNO-CELLULOSIQUES PAR THIOLÉNE PAR VOIE PHOTOCIMIQUE

DOMAINE DE L'INVENTION

5 La présente invention concerne un nouveau procédé de fonctionnalisation d'une fibre végétale ligno-cellulosique, ainsi que la fibre végétale ligno-cellulosique fonctionnalisée susceptible d'être obtenue par ledit procédé de fonctionnalisation et son utilisation pour la préparation d'un renfort pour la conception d'un matériau composite. La présente invention concerne également un nouveau procédé de préparation d'un renfort pour la conception d'un
10 matériau composite comprenant une fibre végétale ligno-cellulosique fonctionnalisée, ainsi que le renfort susceptible d'être obtenu par un tel procédé de préparation.

ART ANTERIEUR

La matière ligno-cellulosique est constituée de trois composants majeurs: la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Elle représente la plus grande majorité de la biomasse. En
15 moyenne, la matière ligno-cellulosique contient 40-60 % de cellulose, 20-40 % d'hémicelluloses et 10-25 % de lignine.

Les fibres végétales naturelles peuvent être décrites comme des composites où les fibrilles de cellulose jouent le rôle de renfort dans une matrice composée principalement d'hémicelluloses et de lignine.

20 La lignine est l'un des polymères biosourcés les plus abondants sur Terre, elle constitue de 15 à 40% de la matière sèche des arbres et de 5 à 20% des tiges des plantes annuelles. C'est également le polymère aromatique naturel le plus abondant. La lignine est un polymère amorphe tridimensionnel de nature phénolique.

Un matériau composite est un assemblage d'au moins deux composants : une matrice
25 et un renfort. Dans le cas d'un matériau composite thermoplastique biosourcé, la matrice est une matrice thermoplastique et le renfort est composé de fibres végétales. Ces fibres végétales peuvent avoir subies un traitement par des méthodes physiques (calandrage, étirement, introduction d'agents dispersifs, traitements par décharges électriques comme corona ou plasma, irradiation UV, ozone) ou par des méthodes chimiques. Les fibres peuvent également
30 dériver de pâtes chimiques majoritairement composées de cellulose.

L'interface fibre végétale/thermoplastique et par conséquent l'adhésion de la fibre à la matrice thermoplastique jouent un rôle important sur les propriétés mécaniques des composites. Une des principales difficultés de la fabrication de composites biosourcés est de créer une bonne adhésion des fibres à la matrice thermoplastique. En effet, les matériaux composites comprenant des fibres végétales non fonctionnalisées présentent le plus souvent des propriétés mécaniques décevantes (*Oksman et al. 2013 Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. Composites Science and Technology 63 (2003) 1317–1324*).

Différentes techniques dites de modifications chimiques des fibres visent à améliorer cette adhésion par réduction du caractère hydrophile de la fibre. Ainsi, le renfort est le plus souvent composé de fibres végétales prétraitées par des procédés chimiques visant à augmenter la disponibilité de la cellulose pour des réactions de fonctionnalisation.

Les méthodes de couplage chimique sont les techniques les plus importantes. Elles font intervenir des agents de couplages organiques, inorganiques et organiques-inorganiques. Les agents les plus courants sont les isocyanates (*Karmarkar A., Chauhan S.S., J.M. Modak J. M., Chanda M., (2007), Mechanical properties of wood-fibre reinforced polypropylene composites: Effect of a novel compatibilizer with isocyanate functional group, Composites: Part A, Vol. 38, pp. 227–233*) et les silanes (*Xie Y., Hill C.A.S., Xiao Z., Militz H., Mai C., (2010), Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Vol. 41, Issue 7, pp. 806–819*). Ces procédés chimiques mobilisent les groupements hydroxyles des macromolécules des fibres (cellulose) qui sont les sites chimiques les plus abondants au niveau de la ressource naturelle. Beaucoup de ces réactions se déroulent dans des solvants et avec des catalyseurs. Ces méthodes sont généralement utilisées sur la cellulose extraite des fibres végétales et non sur les fibres brutes. Le traitement des fibres de cellulose le plus couramment utilisé est la mercerisation, très utilisée dans l'industrie textile. Cette technique entraîne des changements dimensionnels par élimination d'un certain nombre de composants (hémicellulose, pectine), et diminue ainsi la cohésion et la résistance mécanique de la fibre végétale (*Qin C., Soykeabkaew N., Xiuyuan N., Peijs T., (2008), The effect of fibre volume fraction and mercerization on the properties of all-cellulose composites, Carbohydrate Polymers, Vol. 71, pp. 458–467*).

Dans un objectif de développement durable, il existe un besoin de développer un procédé de préparation de matériaux composites biosourcés qui soit rapide et comprenant le moins d'étape possible.

RESUME DE L'INVENTION

5 Les inventeurs de la présente invention ont ainsi développé un procédé rapide permettant de pouvoir greffer sans catalyseur métallique, des molécules, de préférence des oligomères ou des polymères, sur des fibres végétales. Ce procédé ne nécessite aucun prétraitement préalable des fibres végétales, ce qui contribue à diminuer le coût du procédé. Ce procédé offre également la possibilité de travailler sur des matériaux à plus grande échelle.

10 Le procédé de préparation d'un renfort pour la conception d'un matériau composite développé dans le cadre de la présente invention met en jeu une réaction de thiolène (chimie click) par voie photochimique ou thermique, rapide, venant mobiliser non plus des groupements hydroxyles de la cellulose mais les doubles liaisons de la lignine des fibres végétales. Ce procédé conduit au greffage de molécules, en particulier d'oligomères ou de
15 polymères, pouvant être biosourcés, à des fibres végétales, de préférence à des fibres végétales brutes.

Le procédé de préparation d'un matériau composite selon l'invention consiste donc à greffer des molécules, en particulier des oligomères ou polymères, de préférence biosourcés, à la surface d'une fibre végétale par l'intermédiaire d'une molécule porteuse de plusieurs
20 fonctions thiol, par réaction de thiolène. La fonctionnalisation de la fibre pour l'adhésion de la matrice thermoplastique se fait au niveau des doubles liaisons de la lignine présente dans la fibre. Les multiples fonctions thiol permettent d'ancrer la molécule porteuse de ces fonctions sur la fibre et dans le même temps de greffer de manière covalente des molécules, de préférence des oligomères, avantageusement de masse moléculaire inférieure à 5000 g/mol, préférentiellement inférieure à 2000 g/mol, comprenant un seul groupement insaturé carbone-
25 carbone non aromatique, de préférence en position terminale. L'utilisation d'une molécule comprenant un seul groupement insaturé carbone-carbone non aromatique permet d'obtenir un renfort présentant une meilleure compatibilité avec la matrice pour produire un matériau composite aux propriétés mécaniques améliorées.

30 Les étapes de fonctionnalisation de la fibre végétale ligno-cellulosique (étape a) et de greffage des molécules comprenant un seul groupement insaturé carbone-carbone non

aromatique, de préférence en position terminale (étape b) peuvent être réalisées de manière séparée (procédé (A)) ou combinée (procédé (B)).

Dans un premier aspect, la présente invention a pour objet un procédé de
5 fonctionnalisation d'une fibre végétale ligno-cellulosique comprenant les étapes de :

- (a1) mise en contact de la fibre végétale ligno-cellulosique avec au moins une molécule polythiol et un amorceur radicalaire, et
- (a2) greffage de ladite (ou desdites) molécule(s) polythiol(s) sur la fibre végétale ligno-cellulosique par réaction de thiolène.

10 La présente invention a également pour objet une fibre végétale ligno-cellulosique fonctionnalisée susceptible d'être obtenue par ledit procédé de fonctionnalisation.

La présente invention concerne en outre l'utilisation de ladite fibre végétale ligno-cellulosique fonctionnalisée pour la préparation d'un renfort pour la conception d'un matériau composite.

15 Dans un second aspect, la présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un renfort (A) comprenant une fibre végétale ligno-cellulosique fonctionnalisée susceptible d'être obtenue par ledit procédé de fonctionnalisation décrit ci-dessus, comprenant les étapes de :

- 20 (b1) mise en contact de la fibre végétale ligno-cellulosique fonctionnalisée susceptible d'être obtenue par ledit procédé de fonctionnalisation décrit ci-dessus avec au moins une molécule comprenant un seul groupement insaturé carbone-carbone non aromatique et un amorceur radicalaire, et
- (b2) greffage de ladite molécule comprenant un seul groupement insaturé
25 carbone-carbone non aromatique sur la molécule polythiol par réaction de thiolène.

Dans un troisième aspect, la présente invention a pour objet un procédé de préparation
30 d'un renfort (B) comprenant une fibre végétale ligno-cellulosique, comprenant les étapes de :

- (ab1) mise en contact de la fibre végétale ligno-cellulosique avec au moins une molécule polythiol, un amorceur radicalaire et au moins une molécule comprenant un seul groupement insaturé carbone-carbone non aromatique, et

(ab2) réaction de thiolène entre ladite (ou lesdites) molécule(s) polythiol(s), la fibre végétale ligno-cellulosique et ladite (ou lesdites) molécule(s) comprenant un seul groupement insaturé carbone-carbone non aromatique.

La présente invention a également pour objet un renfort susceptible d'être obtenu par l'un des procédés de préparation (A) et (B).

Dans un quatrième aspect, la présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un matériau composite (C), comprenant ledit renfort susceptible d'être obtenu par l'un des procédés de préparation (A) et (B) et une matrice, de préférence une matrice thermoplastique.

Dans un cinquième aspect, la présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un matériau composite (D), comprenant ladite fibre végétale ligno-cellulosique fonctionnalisée susceptible d'être obtenu par ledit procédé de fonctionnalisation décrit ci-dessus et une matrice, de préférence une matrice thermoplastique.

DESCRIPTION DES FIGURES

Figure 1. Spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon de Miscanthus giganteus traité par une solution aqueuse de dibrome.

Figure 2. Spectre infrarouge du PMMS selon l'exemple 2, analysés par spectroscopie Infrarouge en mode ATR.

Figure 3. Spectre infrarouge des oligomères de PLA selon l'exemple 2, analysés par spectroscopie Infrarouge en mode ATR.

Figure 4. Spectre infrarouge de la fibre végétale, analysée par spectroscopie Infrarouge en mode ATR.

Figure 5. Spectre infrarouge de la fibre greffée PMMS traitée selon l'exemple 2, analysée par spectroscopie Infrarouge en mode ATR.

Figure 6. Spectre infrarouge de la fibre greffée PMMS greffé PLA traitée selon l'exemple 2, analysée par spectroscopie Infrarouge en mode ATR.

DEFINITION

Par « fibre végétale ligno-cellulosique », on entend, au sens de la présente invention, une fibre végétale comprenant la cellulose, les hémicelluloses et la lignine, en particulier

choisie parmi le lin, chanvre, ramie, sisal, kenaf, jute, alfa, miscanthus, saule, peuplier, henequen, bananier, maïs, sorgho, abaca, raphia, papyrus, bagasse de canne à sucre et coco, plus particulièrement parmi le miscanthus et le chanvre.

Par « fibre végétale ligno-cellulosique brute », on entend, au sens de la présente invention, une fibre végétale ligno-cellulosique telle que définie ci-dessus à l'état naturel, c'est-à-dire qui n'a subi aucun traitement chimique préalable visant à permettre l'accessibilité des fonctions alcools (i.e. groupement hydroxyle) ou entraînant un changement de la réactivité des doubles liaisons de la fibre. La fibre végétale ligno-cellulosique brute comprend donc de la lignine, de la cellulose et de l'hémicellulose. De préférence, la fibre végétale ligno-cellulosique brute comprend au moins 5 %, en particulier au moins 10 % de lignine. Les fibres végétales ligno-cellulosiques brutes peuvent être utilisées sous différentes formes telles que : des copeaux, bâtonnets, poudre, etc.

Au sens de la présente invention, on entend plus particulièrement par « traitement chimique préalable », les traitements entraînant un changement de réactivité des doubles liaisons C=C de la fibre, tel qu'un procédé kraft ou un traitement bisulfite ainsi que tout traitement de la fibre ayant pour but de permettre l'accessibilité des fonctions alcool des composants de la fibre ligno-cellulosique. L'ensemble des traitements classiquement utilisés visent à déstructurer la cellulose pour rendre accessibles des fonctions alcools.

Par l'expression « mise en contact », on entend, au sens de la présente invention, la mise en contact de deux ou plusieurs produits par exemple par imprégnation ou par extrusion, en particulier dans un malaxeur ou dans une extrudeuse réactive équipée d'une sonde d'irradiation UV.

Par « polymère », on entend, au sens de la présente invention, une molécule constituée d'un assemblage de motifs de répétition, encore appelés monomères, liés ensemble de manière covalente. Le polymère peut comprendre un ou plusieurs motifs de répétition distincts.

Par « oligomère », on entend, au sens de la présente invention, un polymère possédant une masse moléculaire inférieure à 10000 g/mol.

Par « thiol », on entend, au sens de la présente invention, un groupement thiol -SH (également appelé groupement sulfhydryle) attaché à un atome de carbone.

Par « molécule polythiol », on entend, au sens de la présente invention, une molécule, de préférence un polymère, comprenant plusieurs fonctions thiol. Dans le cadre de la présente invention, la molécule polythiol comprend avantageusement au moins cinq fonctions thiol, plus avantageusement au moins dix fonctions thiol. Avantageusement, la molécule polythiol

présente une masse moléculaire supérieure à 200 g/mol. Avantageusement, la molécule polythiol est un polymère polythiol. Avantageusement, la molécule polythiol ne comprend pas de groupe fonctionnel réactif autre que les fonctions thiols. De manière avantageuse, la molécule polythiol est un polysiloxane substitué au moins par un ou plusieurs groupement(s) thiol, en particulier choisi parmi les copolymères (mercaptopropyl)méthylsiloxane – diméthylsiloxane et l'homopolymère poly[(3-mercaptopropyl)-méthylsiloxane] (PMMS).

Par « groupement insaturé carbone-carbone non aromatique », on entend, au sens de la présente invention, un groupe fonctionnel comprenant une insaturation non aromatique entre deux atomes de carbone, c'est-à-dire une insaturation non contenue dans un cycle respectant la règle d'aromaticité de Hückel. De préférence, le groupement insaturé carbone-carbone non aromatique est un groupement insaturé C=C non aromatique, c'est-à-dire un groupe fonctionnel comprenant une double liaison non aromatique entre deux atomes de carbone.

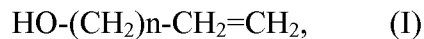
Par « mono-insaturé », on entend, au sens de la présente invention une molécule comprenant une seule insaturation entre deux atomes de carbone non aromatique.

Par « groupement en position terminale », on entend, au sens de la présente invention, une unité constitutive (un atome ou un groupe d'atomes) localisée à une extrémité d'une molécule, en particulier d'un polymère ou d'un oligomère.

Par « molécule comprenant un seul groupement insaturé carbone-carbone non aromatique », on entend, au sens de la présente invention, toute molécule comprenant un seul groupement insaturé carbone-carbone non aromatique, de préférence en position terminale. De préférence, la molécule comprenant un seul groupement insaturé carbone-carbone non aromatique a une masse moléculaire inférieure à 5000 g/mol, préférentiellement inférieure à 2000 g/mol. En particulier, la molécule comprenant un seul groupement insaturé carbone-carbone non aromatique présente une masse moléculaire supérieure à 500 g/mol et de façon encore plus préférée supérieure à 1000 g/mol. En particulier, la molécule comprenant un seul groupement insaturé carbone-carbone non aromatique présente une masse moléculaire comprise entre 500 et 5000 g/mol, typiquement comprise entre 1000 et 2000 g/mol. Avantageusement, la molécule comprenant un seul groupement insaturé carbone-carbone non aromatique est un oligomère. Par exemple, la molécule comprenant un seul groupement insaturé carbone-carbone non aromatique peut être obtenue par transestérification d'une molécule, de préférence d'un oligomère, comprenant au moins une fonction ester, avantageusement de masse moléculaire inférieure à 5000 g/mol, préférentiellement inférieure à 2000 g/mol, avec un alcool comprenant une chaîne hydrocarbonée mono-insaturée. Les molécules comprenant un seul groupement insaturé carbone-carbone peuvent comprendre une

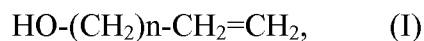
double liaison C=C non aromatique ou une triple liaison C≡C non aromatique. De préférence, les molécules comprenant un seul groupement insaturé carbone-carbone sont des molécules comprenant un seul groupement insaturé C=C non aromatique.

En particulier, la molécule comprenant un seul groupement insaturé C=C non aromatique est choisie parmi l'acide polylactique (PLA), le polyhydroxyalcanoate (PHA), le polybutyrate adipate téréphthalate (PBAT), la polycaprolactone (PCL) et le poly(téréphthalate d'éthylène) (PET), et leurs mélanges, transestérifiés avec un alcool de formule (I) :



dans laquelle n est un nombre entier compris entre 1 et 16.

Par « alcool comprenant une chaîne hydrocarbonée mono-insaturée », on entend, au sens de la présente invention, un alcool de formule R-OH dans laquelle R est une chaîne hydrocarbonée mono-insaturée, linéaire ou ramifiée. En particulier, la chaîne hydrocarbonée comprend 1 à 20 atomes de carbone, plus particulièrement de 1 à 16 atomes de carbone. La chaîne hydrocarbonée est en particulier linéaire. De préférence, l'insaturation non aromatique est située à une des extrémités de la molécule. L'alcool comprenant une chaîne hydrocarbonée mono-insaturée est de préférence un alcool de formule (I) :



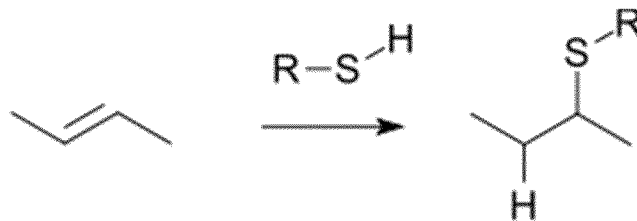
dans laquelle n est un nombre entier compris entre 1 et 16. En particulier, l'alcool peut être l'alcool allylique (n°CAS : 107-18-6).

Par « amorceur radicalaire », on entend, au sens de la présente invention, une espèce capable de former des radicaux. Avantageusement, l'amorceur radicalaire peut être redox, c'est à dire générant des radicaux par réaction d'oxydoréduction, tel que le système eau oxygénée/ion ferreux ; thermique, c'est-à-dire générant des radicaux par décomposition thermique, tel que les amorceurs azoïques (ex : 2,2'-azobisisobutyronitrile) et les peroxydes organiques (ex : peroxyde de tertio-butyle, hydroperoxyde de cumyle, peracétate de teriobutyle, peroxyde de benzoyle, peroxyde d'acétate, peroxydicarbonate de cyclohexyle) ; ou photochimique, encore appelé photoamorceur, c'est-à-dire générant des radicaux sous l'action d'un rayonnement lumineux ou UV, tel que la diméthoxy-2-phénylacétophénone (DMPA), la 1-hydroxy-cyclohexyl-phényl-cétone, l'oxyde de phosphine, la α-hydroxycétone, le 2,4,6-triméthylbenzoyle et la monoacyle phosphine/ α-hydroxycétone.

Par « greffage », on entend, au sens de la présente invention, la formation d'une liaison covalente entre une fonction thiol de la molécule polythiol et une insaturation carbone-carbone non aromatique, en particulier une double liaison C=C non aromatique de la fibre ligno-cellulosique ou de la molécule comprenant un seul groupement insaturé carbone-

carbone non aromatique. Par exemple, le greffage de la molécule polythiol sur la fibre ligno-cellulosique correspond à la formation d'une liaison covalente entre une ou plusieurs fonction(s) thiol de la molécule polythiol et une ou plusieurs double(s) liaison(s) C=C de la fibre ligno-cellulosique.

- 5 Par « réaction de thiolène », on entend, au sens de la présente invention, une réaction d'addition d'une liaison S-H sur une liaison double par un mécanisme radicalaire. En particulier, la réaction de thiolène est réalisée sous irradiation UV en présence d'un photoamorceur. La réaction de thiolène est représentée dans le schéma 1 ci-dessous :



10

Schéma 1 - Réaction de thiolène

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

- La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un renfort, comprenant une fibre végétale ligno-cellulosique, rapide et comprenant le moins d'étape possible, pour la conception d'un matériau composite. Ledit procédé de préparation comprend une étape (a) de greffage d'une molécule polythiol sur une fibre végétale ligno-cellulosique, correspondant à une étape de fonctionnalisation de la fibre végétale, et une étape (b) de greffage d'une molécule comprenant un seul groupement insaturé carbone-carbone non aromatique sur la molécule polythiol, lesdites étapes pouvant être réalisées séparément ou de manière combinées.

- 20 Dans un premier mode de réalisation, la présente invention a pour objet un nouveau procédé de fonctionnalisation de fibres végétales pour leur utilisation dans la préparation d'un renfort pour la conception de matériaux composites thermoplastiques de préférence biosourcés.

- 25 Le procédé de fonctionnalisation d'une fibre végétale ligno-cellulosique selon l'invention comprend les étapes de :

- (a1) mise en contact de la fibre végétale ligno-cellulosique avec au moins une molécule polythiol et un amorceur radicalaire,

- (a2) greffage de ladite (ou desdites) molécule(s) polythiol(s) sur la fibre végétale ligno-cellulosique par réaction de thiolène.

Dans un second mode de réalisation, la présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un renfort (A) comprenant une fibre végétale ligno-cellulosique, dans lequel les étapes (a) et (b) sont réalisées séparément.

Le procédé de préparation d'un renfort (A) comprenant une fibre végétale ligno-cellulosique fonctionnalisée, comprend les étapes de :

- (b1) mise en contact de la fibre végétale ligno-cellulosique fonctionnalisée susceptible d'être obtenue par le procédé de fonctionnalisation décrit ci-dessus, avec au moins une molécule comprenant un seul groupement insaturé carbone-carbone non aromatique et un amorceur radicalaire,
- (b2) greffage de la molécule comprenant un seul groupement insaturé carbone-carbone non aromatique sur la molécule polythiol par réaction de thiolène.

Ainsi, le procédé de préparation d'un renfort (A) comprenant une fibre végétale ligno-cellulosique, comprend les étapes de :

- (a1) mise en contact de la fibre végétale ligno-cellulosique avec au moins une molécule polythiol et un amorceur radicalaire,
- (a2) greffage de ladite (ou desdites) molécule(s) polythiol(s) sur la fibre végétale ligno-cellulosique par réaction de thiolène.
- (b1) mise en contact de la fibre végétale ligno-cellulosique fonctionnalisée avec au moins une molécule comprenant un seul groupement insaturé carbone-carbone non aromatique et un amorceur radicalaire,
- (b2) greffage de la molécule comprenant un seul groupement insaturé carbone-carbone non aromatique sur la molécule polythiol par réaction de thiolène.

Dans un troisième mode de réalisation, la présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un renfort (B) comprenant une fibre végétale ligno-cellulosique, dans lequel les étapes (a) et (b) sont réalisées de manière combinées, c'est-à-dire que le greffage de la molécule polythiol sur la fibre végétale ligno-cellulosique et sur la molécule comprenant un seul groupement insaturé carbone-carbone non aromatique se fait en une seule étape (ab). Le procédé de préparation d'un renfort (B) correspond donc à une réaction monotope, également appelée réaction one-pot.

Le procédé de préparation (B) d'un renfort comprenant une fibre végétale ligno-cellulosique, comprend les étapes de :

(ab1) mise en contact de la fibre végétale ligno-cellulosique avec au moins une molécule polythiol, un amorceur radicalaire et au moins une molécule comprenant un seul groupement insaturé carbone-carbone non aromatique,

(ab2) réaction de thiolène entre ladite (ou lesdites) molécule(s) polythiol(s), la fibre végétale ligno-cellulosique et ladite (ou lesdites) molécule comprenant un seul groupement insaturé carbone-carbone non aromatique.

La réaction one-pot a pour avantages techniques d'économiser du temps, de l'énergie et des matières premières tout en augmentant le rendement.

Dans les trois modes de réalisation précités, les procédés selon la présente invention, notamment les étapes (a1), (a2) et (ab1), mobilisent les doubles liaisons de la lignine. Ces procédés ne nécessitent donc pas de traitement préalable des fibres végétales ligno-cellulosiques visant à permettre l'accessibilité des fonctions alcool ou entraînant un changement de la réactivité des doubles liaisons de la fibre puisqu'il n'est pas nécessaire de toucher à la cohésion de la cellulose. Ceci contribue à diminuer le coût du procédé et offre la possibilité de travailler sur des échantillons de plus grandes tailles, voire des matériaux « entiers ».

Néanmoins, dans un mode de réalisation particulier de l'invention, la fibre végétale ligno-cellulosique brute peut subir un traitement préalable de mercérisation, d'introduction d'un agent dispersif, de calandrage ou d'étirement. Cependant ces traitements ne sont en aucun cas nécessaires pour la bonne réalisation de l'invention.

Avantageusement, les fibres végétales ligno-cellulosiques utilisées dans le cadre de la présente invention, notamment dans les trois modes de réalisation précités, sont des fibres brutes.

Avantageusement, dans les trois modes de réalisation précités, les procédés selon l'invention comprennent en outre une étape de broyage de la fibre végétale ligno-cellulosique brute préalable à l'étape de mise en contact (a1) ou (ab1) ou consécutive à l'étape de greffage (a2). Cette étape de broyage permet de réduire la dimension de la fibre végétale ligno-cellulosiques, de manière à être compatible avec une utilisation comme renfort dans le composite. De préférence, cette étape permet d'obtenir une poudre constituée de grains ou de particules ayant un diamètre inférieur à 2 mm, ou inférieur à 1 mm, notamment inférieur à 500 µm. Cette étape de broyage est une étape connue de l'homme du métier qui pourra l'effectuer facilement à l'aide de ses connaissances générales.

Les procédés selon l'invention peuvent également comprendre une étape de lavage/extraction préalable à l'étape de mise en contact (a1) ou (ab1). Cette étape est facultative et est mise en œuvre pour éliminer les cires, les pectines et autres extractibles. Cette étape est une étape connue de l'homme du métier qui pourra l'effectuer facilement à l'aide de ses connaissances générales.

Dans le cadre de la présente invention, les fibres végétales ligno-cellulosiques ne peuvent en aucun cas avoir subi préalablement un traitement entraînant une réduction ou une perte de réactivité des doubles liaisons qu'elles contiennent, tel qu'un procédé kraft ou un traitement bisulfite.

La fibre végétale ligno-cellulosique utilisée dans le cadre de l'invention est choisie parmi le lin, chanvre, ramie, sisal, kenaf, jute, alfa, miscanthus, saule, peuplier, henequen, bananier, maïs, sorgho, abaca, raphia, papyrus, bagasse de canne à sucre et coco. Plus particulièrement, la fibre végétale ligno-cellulosique est choisie parmi le chanvre et le miscanthus, de préférence la fibre végétale ligno-cellulosique est le miscanthus. De manière préférée, la fibre végétale ligno-cellulosique est le miscanthus *giganteus*.

Dans les trois modes de réalisation précités, la molécule polythiol est porteuse de multiples fonctions thiol permettant ainsi son greffage de manière covalente à la fois sur la fibre et sur la molécule comprenant un seul groupement insaturé carbone-carbone non aromatique. Avantageusement, la molécule polythiol comprend plus de cinq fonctions thiol, plus avantageusement plus de dix fonctions thiol. Avantageusement la molécule polythiol est un polymère polythiol, de préférence un polymère polythiol présentant une masse moléculaire supérieure à 2000 g/mol.

Avantageusement, la molécule polythiol ne comprend pas de double liaison carbone-carbone afin d'éviter toute réaction intra moléculaire et inter moléculaire. De manière préférée, la molécule polythiol est hydrophobe afin d'améliorer sa miscibilité dans le milieu réactionnel.

De manière avantageuse, la molécule polythiol selon l'invention est un polysiloxane, substitué au moins par un ou plusieurs groupement(s) thiol avantageusement choisi parmi les copolymères (mercaptopropyl)méthylsiloxane – diméthylsiloxane tels que le (poly(3-mercaptopropyl)méthylsiloxane)) (PMMS) et l'homopolymère (poly(3-mercaptopropyl)méthylsiloxane)) (PMMS).

L'amorceur radicalaire utilisé dans les procédés selon les trois modes de réalisation précités est en particulier un amorceur thermique ou photochimique. Avantageusement, l'amorceur radicalaire est un photoamorceur. Selon l'invention, l'amorceur radicalaire est avantageusement choisi parmi la diméthoxyphénylacétophénone (DMPA), la 1-hydroxy-
5 cyclohexyl-phényl-cétone, l'oxide de phosphine, la α -hydroxycétone, le 2,4,6-triméthylbenzoyle et la monoacycle phosphine/ α -hydroxycétone. De manière préférée, l'amorceur radicalaire est la diméthoxyphénylacétophénone (DMPA).

Dans les deux premiers modes de réalisation précités, l'étape (a1) de mise en contact
10 de la fibre végétale ligno-cellulosique avec au moins une molécule polythiol et un amorceur radicalaire peut, en particulier, être réalisée par imprégnation. La méthode et la durée de l'imprégnation pourront facilement être déterminées par l'homme du métier à l'aide de ses connaissances techniques. Dans un mode de réalisation particulier, la durée de l'imprégnation est comprise entre 1 seconde et 24 heures, en particulier entre 1 seconde et 12 heures, plus
15 particulièrement, la durée d'imprégnation varie entre une nuit, une heure et une seconde. Une imprégnation durant 1 seconde (« aller-retour ») correspond à une immersion instantanée. Avantageusement, la durée d'imprégnation varie entre 1h et 12h, en particulier entre 1h et 5h. La durée d'imprégnation peut également être comprise entre 2h et 24h, notamment dans le cas de poudres.

Il en est de même pour l'étape (b1) de mise en contact de la fibre végétale ligno-cellulosique
20 fonctionnalisée avec au moins une molécule comprenant un seul groupement insaturé carbone-carbone non aromatique et un amorceur radicalaire et l'étape (ab1) de mise en contact de la fibre végétale ligno-cellulosique avec au moins une molécule polythiol, un amorceur radicalaire et au moins une molécule comprenant un seul groupement insaturé
25 carbone-carbone non aromatique.

De manière avantageuse, dans les trois modes de réalisation précités, les étapes (a2) de greffage de ladite (ou desdites) molécule(s) polythiol(s) sur la fibre végétale ligno-cellulosique par réaction de thiolène, (b2) de greffage de la molécule comprenant un seul groupement insaturé carbone-carbone non aromatique sur la molécule polythiol par réaction
30 de thiolène et (ab2) de réaction de thiolène entre ladite (ou lesdites) molécule(s) polythiol(s), la fibre végétale ligno-cellulosique et ladite (ou lesdites) molécule(s) comprenant un seul groupement insaturé carbone-carbone non aromatique, sont réalisées par voie photochimique ou thermique, avantageusement dans une extrudeuse.

Avantageusement, les étapes (a2), (b2) et (ab2) sont réalisées sous irradiation UV en présence d'un photoamorceur.

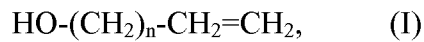
Suite à l'étape (a2), le polymère polythiol est directement lié à la fibre végétale ligno-cellulosique de manière covalente.

- 5 Selon un aspect de l'invention, l'étape (a2) peut être suivie d'une étape d'extraction des fibres végétales.

Avantageusement, dans les procédés de préparation d'un renfort (A) et (B) décrits dans les deuxième et troisième modes de réalisation précités, la molécule comprenant un seul
10 groupement insaturé carbone-carbone non aromatique a, de préférence, une masse moléculaire inférieure à 5000 g/mol, préférentiellement inférieure à 2000 g/mol. En particulier, la molécule comprenant un seul groupement insaturé carbone-carbone non aromatique est un oligomère, de préférence comprenant une masse moléculaire inférieure à 5000 g/mol, préférentiellement inférieure à 2000 g/mol. Par ailleurs, le seul groupement
15 insaturé carbone-carbone non aromatique est de préférence en position terminale.

La molécule comprenant un seul groupement insaturé carbone-carbone non aromatique comprend nécessairement une seule double liaison C=C non aromatique ou une seule triple liaison C≡C non aromatique, de manière à éviter la formation d'un réseau. En revanche, la molécule comprenant un seul groupement insaturé carbone-carbone non
20 aromatique peut éventuellement comprendre un ou plusieurs groupe(s) fonctionnel(s) non réactif(s) différent(s) de la double liaison carbone-carbone non aromatique ou de la triple liaison C≡C non aromatique, en particulier, ladite molécule peut comprendre une ou plusieurs double(s) liaison(s) aromatique(s), c'est-à-dire contenue(s) dans un cycle respectant la règle d'aromaticité de Hückel. Dans le cadre de la présente invention, on entend par groupe
25 fonctionnel non réactif, un groupe fonctionnel qui ne réagira pas avec les composés du milieu réactionnel et qui n'entraînera pas de réactions intra moléculaires (e.g. carboxyle, sulfonate, phenyl).

Dans un mode de réalisation de l'invention, dans les procédés de préparation d'un renfort (A) et (B) décrits dans le deuxième et le troisième modes de réalisation précités, la
30 molécule comprenant un seul groupement insaturé carbone-carbone non aromatique en particulier un seul groupement C=C non aromatique est obtenue par transestérification d'une molécule, de préférence d'un oligomère, avantageusement de masse moléculaire inférieure à 5000 g/mol, préférentiellement inférieure à 2000 g/mol, avec un alcool comprenant une chaîne hydrocarbonée mono-insaturée, de préférence avec un alcool de formule (I) :



dans laquelle n est un nombre entier compris entre 1 et 16.

De manière avantageuse, dans les procédés de préparation d'un renfort (A) et (B), la molécule comprenant un seul groupement insaturé carbone-carbone non aromatique est
5 avantageusement choisie parmi le poly(acide lactique) (PLA), le polyhydroxyalcanoate (PHA), le polycaprolactone (PCL) et leur mélange, transestérifiés avec un alcool comprenant une chaîne hydrocarbonée mono-insaturée de préférence avec un alcool de formule (I) tel que cité ci-dessus. La molécule comprenant un seul groupement insaturé carbone-carbone non
10 aromatique peut également être choisie parmi le polybutylènesuccinate (PBS), le polybutylène adipate téréphthalate (PBAT), le polytéréphthalate d'éthylène (PET) et leurs mélanges, transestérifiés avec un alcool comprenant une chaîne hydrocarbonée mono-insaturée de façon à obtenir une seule insaturation carbone-carbone par molécule. Cette transestérification peut être réalisée par des méthodes connues de l'homme du métier, notamment en ajustant la quantité d'alcool de façon à obtenir une seule insaturation carbone-
15 carbone par molécule.

Plus avantageusement, la molécule comprenant un seul groupement insaturé C=C non aromatique est l'acide polylactique (PLA) transestérifié avec un alcool comprenant une chaîne hydrocarbonée mono-insaturée, de préférence avec un alcool de formule (I) tel que cité ci-dessus. L'alcool peut être l'alcool allylique (n°CAS : 107-18-6).

20

La présente invention a également pour objet une fibre végétale ligno-cellulosique fonctionnalisée susceptible d'être obtenue par le procédé de fonctionnalisation décrit dans le premier mode de réalisation précité.

La présente invention concerne en outre l'utilisation de ladite fibre végétale ligno-cellulosique fonctionnalisée susceptible d'être obtenue par le procédé de fonctionnalisation
25 décrit dans le premier mode de réalisation précité, pour la préparation d'un renfort pour la conception d'un matériau composite.

La présente invention a également pour objet un renfort susceptible d'être obtenu par l'un des procédés de préparation (A) et (B).

30 Le renfort comprenant une fibre végétale ligno-cellulosique fonctionnalisée ainsi obtenu présente une compatibilité améliorée avec la matrice.

Dans un quatrième aspect, la présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un matériau composite (C), comprenant ledit renfort susceptible d'être obtenu par l'un des

procédés de préparation (A) et (B) et une matrice, de préférence une matrice thermodurcissable ou matrice thermoplastique.

Avantageusement, la matrice est une matrice thermoplastique choisie parmi le poly(acide lactique) (PLA), le polyhydroxyalcanoate (PHA), la polycarpolactone (PCL), le
5 polybutylène adipate téréphtalate (PBAT) et le polytéréphtalate d'éthylène (PET), le polybutylènesuccinate (PBS).

Avantageusement, la matrice comprend une majorité de molécules telles que celles utilisées pour former le renfort (i.e. molécules comprenant un seul groupement insaturé carbone-carbone non aromatique) ou de molécules telles que celles utilisées lors de la réaction
10 de transestérification.

Ledit matériau composite ainsi obtenu présente de meilleures caractéristiques mécaniques, telles que la tension de rupture ou la déformation élastique, par rapport à un matériau comprenant une fibre ligno-cellulosique classique. Cela grâce à une meilleure compatibilité entre le renfort et la matrice.

15

Dans un cinquième aspect, la présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un matériau composite (D), comprenant ladite fibre végétale ligno-cellulosique fonctionnalisée susceptible d'être obtenu par ledit procédé de fonctionnalisation décrit ci-dessus et une matrice, de préférence une matrice thermoplastique.

20

Avantageusement, la matrice est une matrice thermoplastique choisie parmi le poly(acide lactique) (PLA), le polyhydroxyalcanoate (PHA), la polycarpolactone (PCL), le polybutylène adipate téréphtalate (PBAT) et le polytéréphtalate d'éthylène (PET), le polybutylènesuccinate (PBS).

Ledit matériau composite ainsi obtenu présente de meilleures caractéristiques
25 mécaniques, telles que la tension de rupture ou la déformation élastique, par rapport à un matériau comprenant une fibre ligno-cellulosique classique. Cela grâce à une meilleure compatibilité entre le fibre végétale ligno-cellulosique fonctionnalisée et la matrice.

30

Les exemples qui suivent visent à illustrer la présente invention.

EXEMPLES

Abréviations

Les abréviations ci-dessous sont utilisées dans les exemples :

	ATG	=	analyse thermogravimétrique
5	ATR	=	réflexion totale atténuée
	DMPA	=	diméthoxyphénylacétophénone
	IRTF	=	spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
	PHBHV	=	polymère poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)
	PLA	=	poly(acide lactique)
10	PMMS	=	poly[(3-mercaptopropyl)-méthylsiloxane]

Exemple 1 : Mise en évidence de la présence de doubles liaisons dans les particules de bois

La présence de doubles liaisons dans des échantillons de particules de *Miscanthus giganteus* a été mise en évidence par décoloration d'une solution aqueuse de dibrome.

Après extraction des échantillons traités par une solution aqueuse de dibrome, une analyse par diffraction des rayons X a été réalisée. Les résultats de l'analyse par diffraction X sont présentés dans la Figure 1.

La Figure 1 permet de démontrer la présence d'atomes de brome fixés sur les échantillons de bois, ce qui confirme la présence de doubles liaisons de type alcène à la surface des particules de bois.

Dimensions moyennes des échantillons de *miscanthus* : 1x 3 cm

Exemple 2 : Préparation d'un renfort pour la conception d'un matériau composite comprenant une étape d'irradiation UV sans solvant (voie X) ou une étape d'irradiation UV dans la solution d'imprégnation (voie Y)

Des échantillons de *Miscanthus giganteus* brut sont imprégnés dans une solution comprenant le PMMS ([PMMS] = 41.2 % (V/V)), le DMPA ([DMPA] = 0.3 mol/L) et le PLA transestérifié ([PLA] = 0.067 mol/L)), dans du chloroforme. L'alcool utilisé pour la transestérification est l'alcool allylique.

Plusieurs durées d'imprégnation ont été testées : une nuit, une heure et une seconde.

Voie X : Les échantillons sont ensuite extraits de la solution d'imprégnation, puis sont déposés sur une plaque de verre et immédiatement irradiés sans solvant.

Voie Y : Les échantillons sont ensuite extraits de la solution d'imprégnation, puis sont déposés sur une plaque de verre, recouverts par un volume de solution d'imprégnation (2 mL) et immédiatement irradiés.

Après irradiation UV, les particules de bois sont extraites sous pression par 5 fois 40 mL de chloroforme à 60°C.

Cette extraction a pour objectif d'extraire le PMMS, et les oligomères simplement adsorbés. Cette étape d'extraction pourrait être vraisemblablement supprimée lors de l'élaboration de matériaux composites (bois-thermoplastique) mais est indispensable dans la phase préliminaire pour mettre en évidence la réalité du greffage covalent.

La caractérisation est réalisée par Spectroscopie Infrarouge en mode ATR. Les spectres infrarouge du PMMS, des oligomères de PLA, de la fibre, de la fibre greffée PMMS et de la fibre greffée PMMS greffé PLA sont présentés respectivement dans les Figures 2, 3, 4, 5 et 6.

La Figure 2 permet de mettre en évidence la présence du PMMS grâce à une bande « signature » vers 1060 cm⁻¹ correspondant à la vibration des liaisons Si-O-Si.

La Figure 3 permet d'identifier les oligoesters grâce à la bande du carbonyle (vers 1748 cm⁻¹ pour le PLA).

La Figure 4 montre que les particules de bois présentent plusieurs bandes caractéristiques : vers 3330 cm⁻¹ pour les OH, 1731 cm⁻¹ pour le C=O des lignines, 1602 cm⁻¹ pour les C=O des esters coumariliques et enfin à 1033 cm⁻¹ les liaisons C-O de la cellulose.

Les Figures 5 et 6 montrent la présence de PMMS à la surface de la fibre et le greffage des oligomères de PLA par réaction de thiolène. Ce greffage est mis en évidence par la présence du groupement carbonyle de type PLA à 1755 cm⁻¹ (Figure 6) non identifié sur les échantillons de fibre non irradiée.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 1 suivant :

		Durée d'imprégnation	Analyse IRTF-ATR	Gain de masse %
Voie X	PLA-CH=CH ₂	1 sec	Si-CH ₃ + C=O du PLA	~ 2
	PLA-CH=CH ₂	1 nuit	Si-CH ₃ + C=O du PLA	~ 19.7
Voie Y	PLA-CH=CH ₂	1 nuit	Si-CH ₃ + C=O du PLA	~ 5

Tableau 1 - Caractérisation par IRTF des particules de Miscanthus après irradiation UV et extraction.

Les résultats montrent que pour les deux approches, le PMMS est toujours greffé à la surface des échantillons de bois.

5 Les résultats montrent également qu'une mise en contact durant une nuit est bien plus efficace (facteur 10) qu'une mise en contact de très courte durée.

Un exemple de spectres IRTF est présenté dans les Figures 5 et 6. La présence de PMMS permet également le greffage des oligomères de PLA par réaction de thiolène, puisque les tests identiques réalisés en présence de PMMS et PLA natif non fonctionnalisé n'ont pas
10 montré la présence de carbonyle de type PLA sur les échantillons de bois après irradiation UV. Tous les résultats présentés dans le tableau 1 ont été reproduits au moins 3 fois pour chaque test.

Les échantillons de bois contiennent, en moyenne, 5% d'eau auxquels il faut ajouter les extractibles (~ 2.6%) qui sont éliminés lors du traitement sous pression dans le
15 chloroforme. Les tests réalisés sur des fibres préalablement extraites permettent de mesurer un gain de masse, ce qui laisse supposer que le taux de greffage est significatif.

Les particules de bois sont également caractérisées par ATG et par des mesures d'angle de contact avec l'eau. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2 ci-dessous.

20

	PLA	Bois extrait	Bois-g-PMMS	Bois-g-PMMS+PLA
Angle de contact (°)	82.3 ± 2.3	84 ± 9.9	110 ± 5.4	93.8 ± 2.2

Tableau 2 - Angles de contact

Les angles de contact mesurés montrent une variation des angles de contact dont l'augmentation est en accord avec la présence de PMMS et de greffons PLA.

25 Les analyses réalisées par ATG permettent de déterminer la composition moyenne des échantillons de Miscanthus. Ils sont composés d'environ 5% d'eau, 25% d'hémicellulose, 34% de cellulose et 35% de lignine.

Exemple 3 : Influence des paramètres de réaction sur la fonctionnalisation des fibres végétales ligno-cellulosiques.

Des fibres végétales ligno-cellulosiques fonctionnalisées et des renforts sont préparés suivant le même procédé que celui décrit dans l'exemple 2, voie X, à partir d'échantillons de *Miscanthus giganteus* brut.

Des PMMS présentant différents niveaux de fonctions thiol ont été testés : le PMMS 14% comprend une fonction thiol sur 14% de ces monomères et le PMMS 100% comprend une fonction thiol sur 100% de ces monomères.

La fibre végétale brute a été testée sous la forme de bâtonnets (L=200 mm ; l=35-40 mm) ou de poudre (L=200 mm ; l=35-40mm).

Deux longueurs de chaîne de l'oligomère PLA ont également été testées : PLA 1000g/mol et PLA 5000g/mol.

Enfin, des temps d'imprégnations différents (5 minutes, 4 heures) ont également été testés.

La densité de greffage a été évaluée par Spectroscopie Infrarouge en mode ATR. Les ratios R1 et R2 ont ainsi pu être déterminés.

R1 représente le ratio entre la bande carbonyle du PLA (vers 1755 cm⁻¹ - 1748 cm⁻¹) et la bande à environ 1033 cm⁻¹ correspondant aux liaisons C-O de la cellulose.

R2 représente le ratio entre la bande correspondant à la vibration des liaisons Si-O-Si du PMMS (vers 1060 cm⁻¹) et la bande à environ 1033 cm⁻¹ correspondant aux liaisons C-O de la cellulose.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 3 ci-dessous.

	R1	R2
Témoin : Fibre brute sous forme de poudre	0.058	0.12
Fibre brute sous forme de bâtonnets PMMS 100% Absence de PLA Imprégnation 5min	na	0,2
Fibre brute sous forme de bâtonnets PMMS 100% PLA 1000g/mol Imprégnation 5min	0,14 - 0,26	0,32 - 0,34

Fibre brute sous forme de bâtonnets PMMS 14% PLA 1000g/mol Imprégnation 5min	0,09 - 0,11	0,48 - 0,54
Fibre brute sous forme de bâtonnets PMMS 100% PLA 5000g/mol Imprégnation 5min	0,05 - 0,13	0,15 - 0,3
Fibre brute sous forme de poudre PMMS 100% PLA 1000g/mol imprégnation 4h	0.11	0.22

Tableau 3 - Densité de greffage (R1 et R2)

Ces résultats montrent que le PMMS 14 % et le PMMS 100% permettent un greffage du PLA sur la fibre végétale. De plus, lors de l'utilisation de PMMS 100%, l'efficacité de greffage du PLA est plus forte (environ +50%).

- 5 Ces résultats montrent également que le PLA a de préférence un poids moléculaire inférieur à 5000g/mol afin d'augmenter son taux de greffage sur la fibre végétale via le PMMS.

10 **Exemple 4 : Influence de la fonctionnalisation des fibres végétales ligno-cellulosiques sur les propriétés mécaniques en traction du matériau composite.**

Plusieurs matériaux composites ont été réalisés comprenant :

- Un renfort ou des fibres végétales ligno-cellulosiques fonctionnalisées selon l'invention obtenus à partir du procédé décrit dans l'exemple 2 (Voie X – Temps d'imprégnation de 5 min quand les fibres sont sous forme de bâtonnets et de 4h quand les fibres sont sous forme de poudres) et
- Une matrice.

La matrice utilisée est le PBAT.

- 20 La fibre végétale est utilisée sous la forme de bâtonnets (L=200 mm ; l=35-40mm) ou de poudre (L=200 mm ; l=35-40mm).

Les propriétés mécaniques (module de Young E et allongement à la rupture) de ces différents composites ont été évaluées via des tests en traction. Les résultats de ces tests sont présentés dans le Tableau 4 ci-dessous.

Caractéristiques	Module de Young E (Mpa)	Allongement à la rupture (%)
Témoin : Matrice = PBAT Fibres brutes Fibres sous forme de poudres 20% de fibres	133	18
Matrice = PBAT Fibres fonctionnalisées PMMS 100% Fibres sous forme de poudre 20 % de fibres	152	14
Matrice = PBAT Fibres fonctionnalisées PMMS 100% Fibres sous forme de bâtonnets 20 % renfort	108	50
Matrice = PBAT Renfort = fibres fonctionnalisées PMMS 100% + PLA 1000g/mol Fibres sous forme de bâtonnets 18% renfort	122	40
Matrice = PBAT Renfort = fibres fonctionnalisées PMMS 100% + PLA 1000g/mol Fibres sous forme de poudre 20% renfort	158	15

Tableau 4 - Les propriétés mécaniques de différents composites

Ces résultats montrent que les composites réalisés à partir de fibres végétales ligno-cellulosiques fonctionnalisées selon l'invention ou de renforts selon l'invention présentent un module de Young plus élevé que les composites réalisés directement avec des fibres végétales non fonctionnalisées. Ces matériaux présentent donc une plus forte rigidité que le matériau PBAT utilisé seul (E= 40 MPa).

Ils montrent également que cet effet est observé aussi bien lorsque le matériau composite comprend en plus de la matrice, de la fibre fonctionnalisée seulement avec du

PMMS (=fibre végétale ligno-cellulosique fonctionnalisée selon l'invention) ou de la fibre fonctionnalisée avec du PMMS et du PLA (= renfort selon l'invention).

En outre, l'utilisation de la fibre végétale sous la forme de bâtonnet permet d'obtenir un composite présentant un allongement à la rupture plus important que le composite réalisé

5 avec de la fibre végétale sous la forme de poudre.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Oksman et al. 2013 Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. *Composites Science and Technology* 63 (2003) 1317–1324

- 5 Karmarkar A., Chauhan S.S., J.M. Modak J. M., Chanda M., (2007), Mechanical properties of wood–fibre reinforced polypropylene composites: Effect of a novel compatibilizer with isocyanate functional group, *Composites: Part A*, Vol. 38, pp. 227–233.

- Xie Y., Hill C.A.S., Xiao Z., Militz H., Mai C., (2010), Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review, *Composites Part A: Applied Science and*
10 *Manufacturing*, Vol. 41, Issue 7, pp. 806-819.

Qin C., Soykeabkaew N., Xiuyuan N., Peijs T., (2008), The effect of fibre volume fraction and mercerization on the properties of all-cellulose composites, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 71, pp. 458–467.

15

20

25

REVENDICATIONS

1. Procédé de fonctionnalisation d'une fibre végétale ligno-cellulosique comprenant les étapes de :

- 5 (a1) mise en contact de la fibre végétale ligno-cellulosique avec au moins une molécule polythiol et un amorceur radicalaire,
- (a2) greffage de ladite (ou desdites) molécule(s) polythiol(s) sur la fibre végétale ligno-cellulosique par réaction de thiolène.

10 2. Procédé selon la revendication 1 comprenant en outre une étape de broyage de la fibre végétale ligno-cellulosique préalable à l'étape de mise en contact (a1) ou consécutive à l'étape de greffage (a2).

15 3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, dans lequel la molécule polythiol est un polysiloxane substitué au moins par un ou plusieurs groupement(s) thiol, avantageusement choisi parmi les copolymères (mercaptopropyl)méthylsiloxane – diméthylsiloxane et le poly[(3-mercaptopropyl)-méthylsiloxane], de préférence le polymère polythiol est le poly[(3-mercaptopropyl)-méthylsiloxane].

20 4. Fibre végétale ligno-cellulosique fonctionnalisée susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3.

5. Utilisation d'une fibre végétale ligno-cellulosique fonctionnalisée selon la revendication 4 pour la préparation d'un renfort.

25

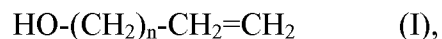
6. Procédé de préparation (A) d'un renfort comprenant une fibre végétale ligno-cellulosique fonctionnalisée selon la revendication 4, comprenant les étapes de :

- 30 (b1) mise en contact de la fibre végétale ligno-cellulosique fonctionnalisée avec au moins une molécule comprenant un seul groupement insaturé carbone-carbone non aromatique et un amorceur radicalaire,
- (b2) greffage de la molécule comprenant un seul groupement insaturé carbone-carbone non aromatique sur le polymère polythiol par réaction de thiolène.

7. Procédé de préparation (B) d'un renfort comprenant une fibre végétale ligno-cellulosique, comprenant les étapes de :

- (ab1) mise en contact de la fibre végétale ligno-cellulosique avec au moins une molécule polythiol, un amorceur radicalaire et au moins une molécule comprenant un seul groupement insaturé carbone-carbone non aromatique,
- (ab2) réaction de thiolène entre ladite (ou lesdites) molécule(s) polythiol(s), la fibre végétale ligno-cellulosique et ladite (ou lesdites) molécule(s) comprenant un seul groupement insaturé carbone-carbone non aromatique.

8. Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7 dans lequel la molécule comprenant un seul groupement insaturé carbone-carbone non aromatique est obtenue par transestérification d'une molécule, avantageusement choisi parmi : l'acide polylactique (PLA), le polyhydroxyalcanoate (PHA), le polybutyrate adipate téréphthalate (PBAT), le polycaprolactone (PCL), polybutylènesuccinate (PBS) et le polytéréphthalate d'éthylène (PET), et leurs mélanges, avec un alcool de formule (I) :



dans laquelle n est un nombre entier compris entre 1 et 16.

9. Renfort susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une des revendications 6 à 8.

10. Procédé de préparation (C) d'un matériau composite comprenant un renfort selon la revendication 9 et une matrice, de préférence une matrice thermoplastique.

1/6

Spectre Infrarouge de la fibre-Br

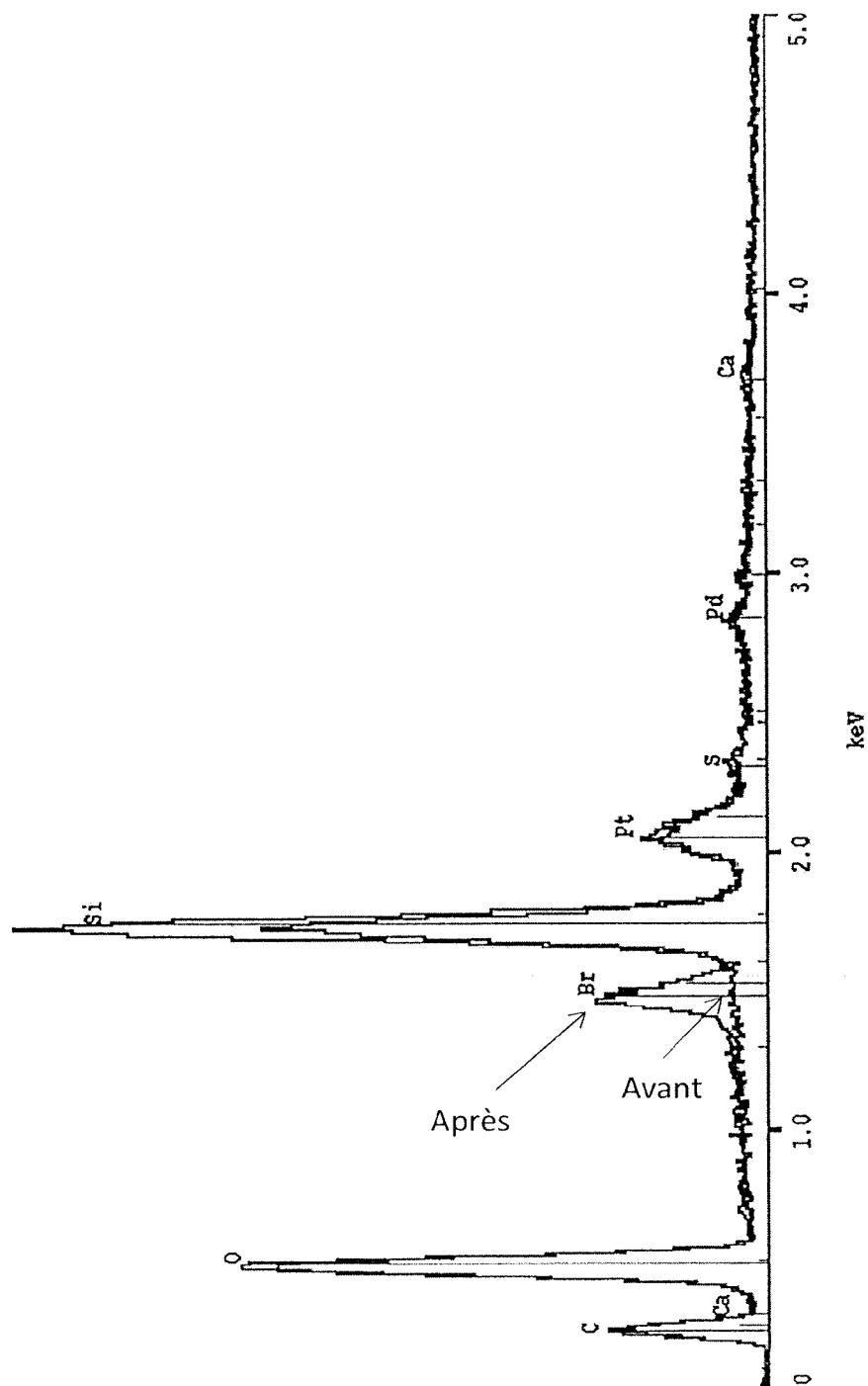


Fig. 1

2/6

Spectre Infrarouge du PMMS

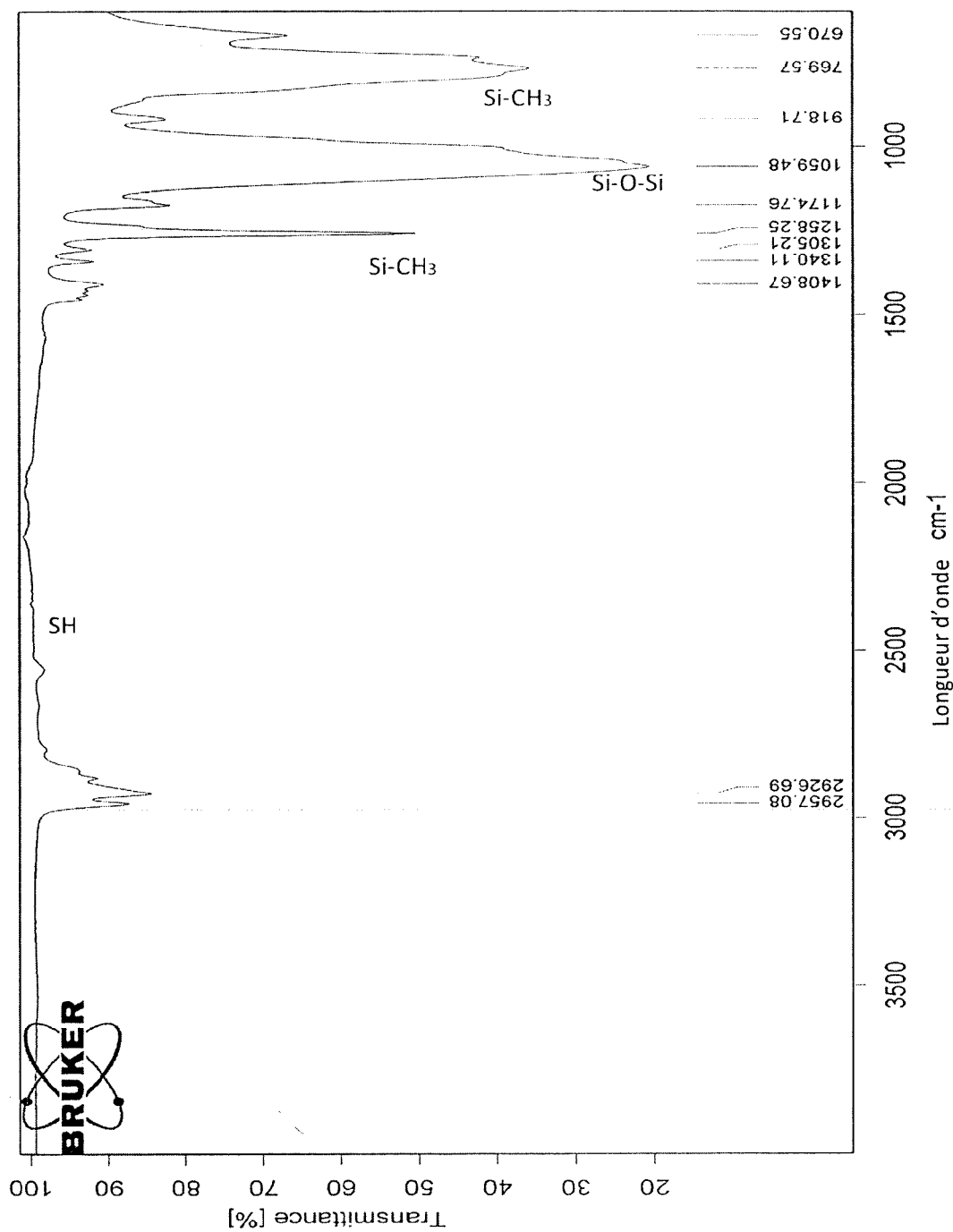


Fig. 2

3/6

Spectre Infrarouge des oligomères de PLA

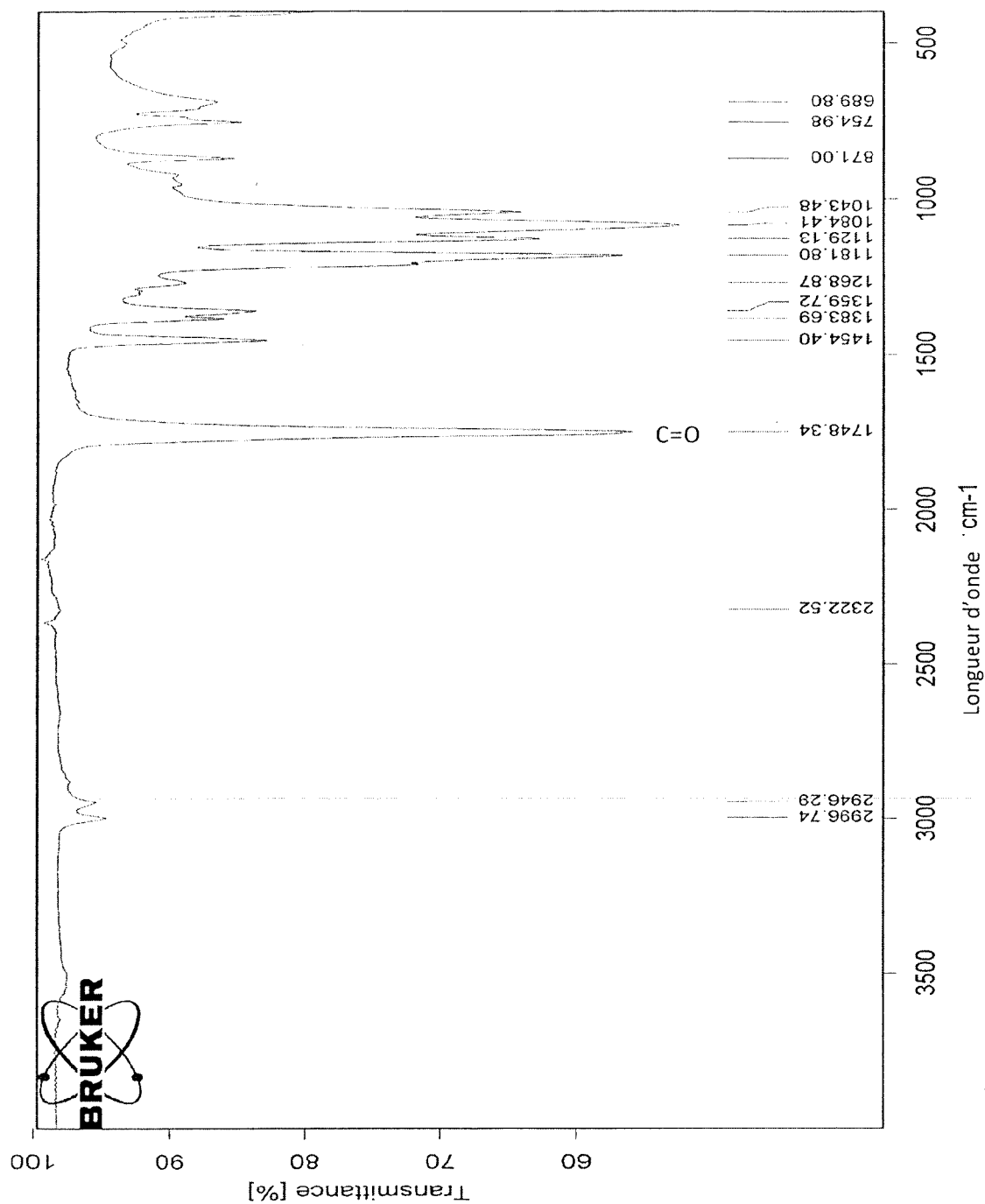


Fig. 3

4/6

Spectre Infrarouge du bois

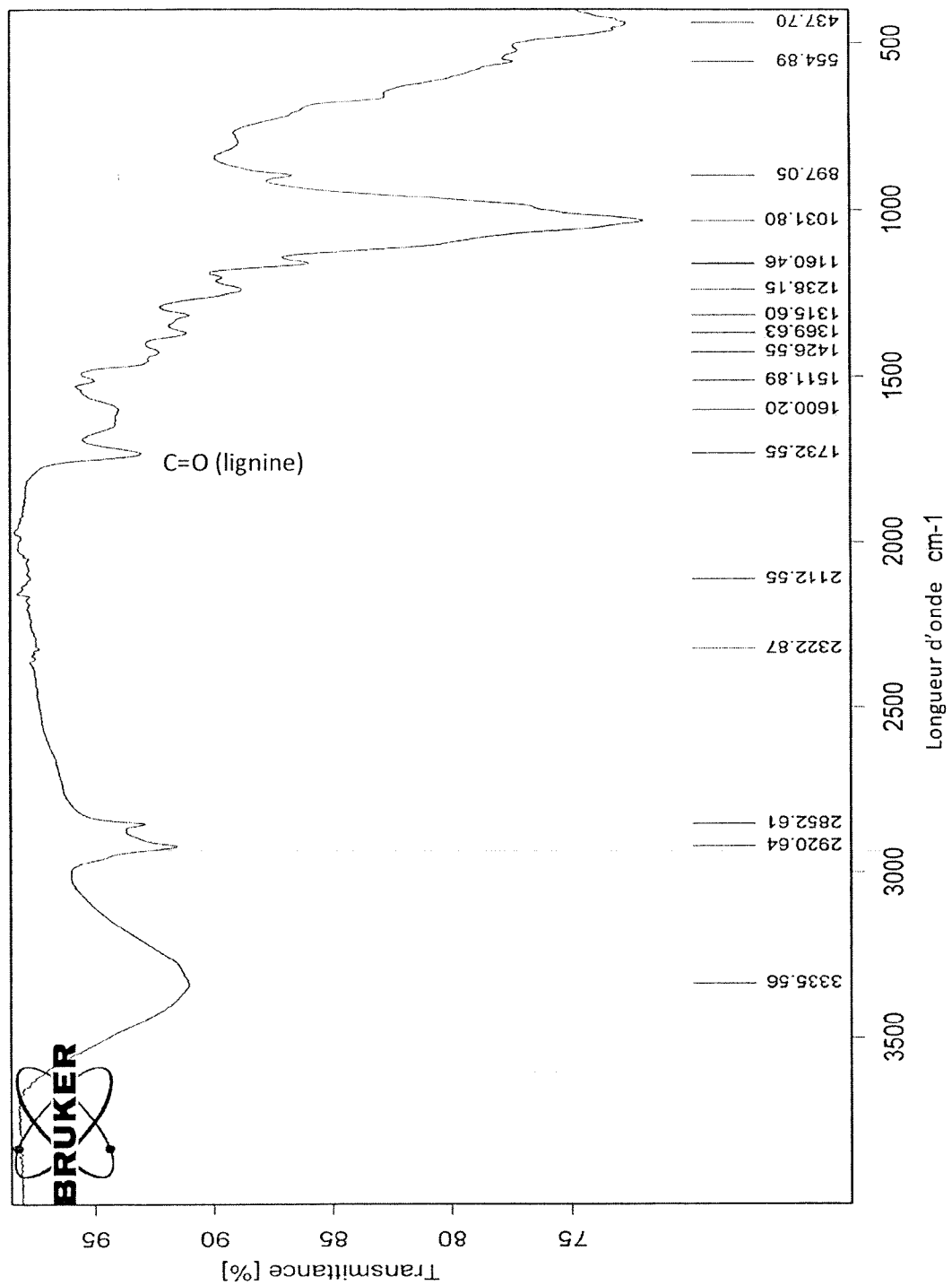


Fig. 4

5/6

Spectre Infrarouge de la fibre greffée PMMS

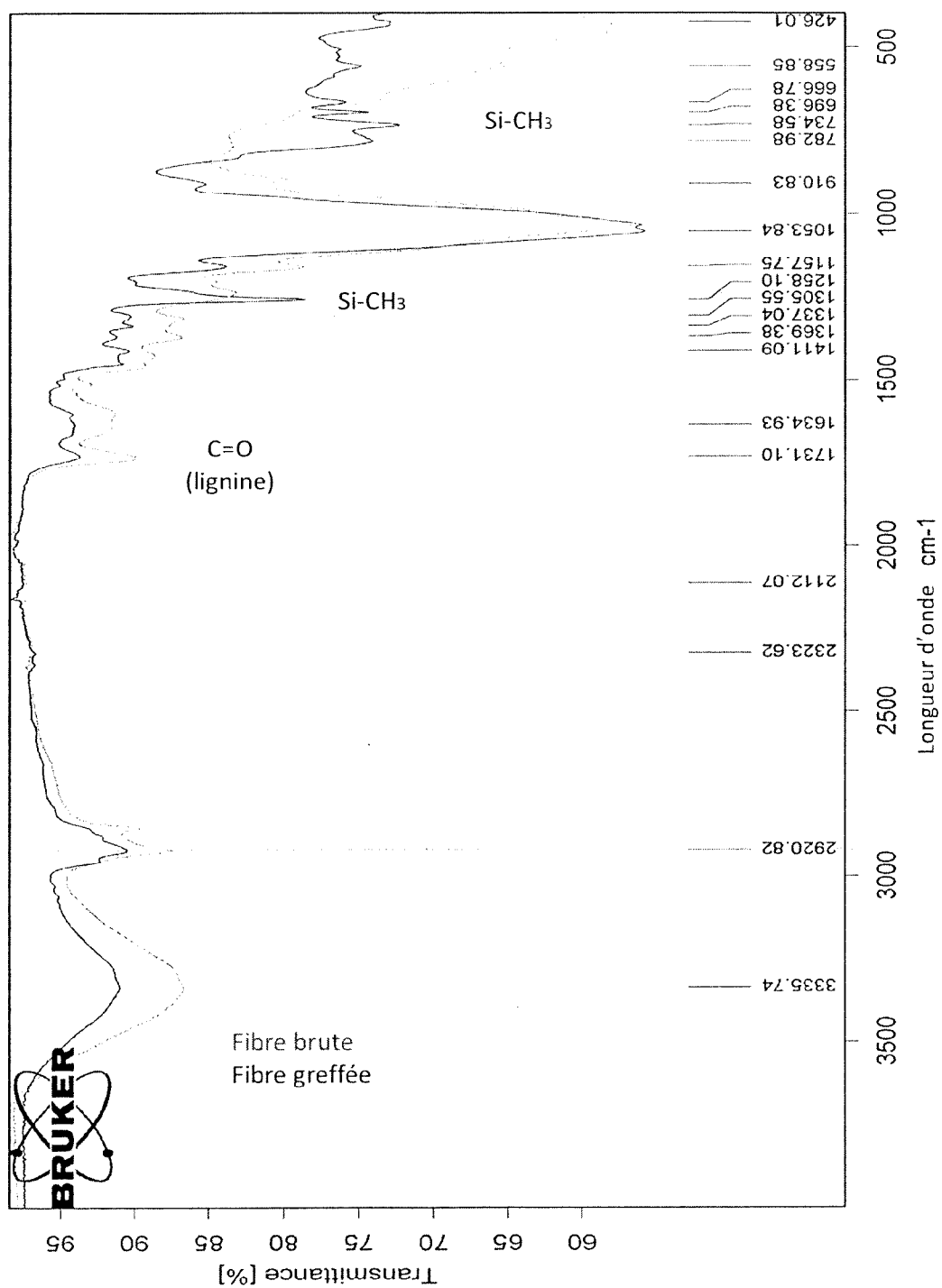


Fig. 5

6/6

Spectre Infrarouge de la fibre greffée PMMS greffé PLA

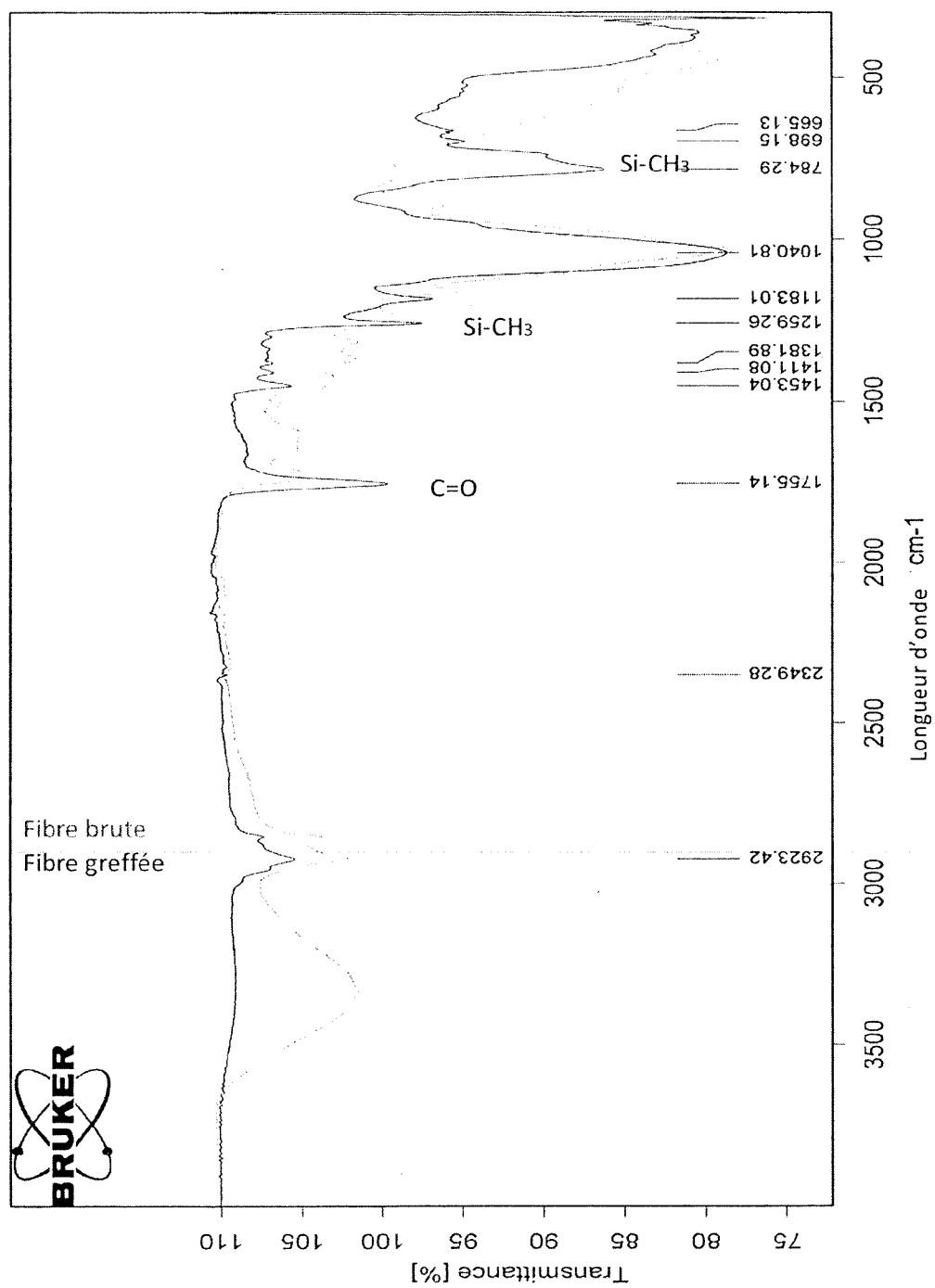


Fig. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/054247

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. D06M13/252 D06M15/643 C08J5/06
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
D06M C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PHILIPPE TINGAUT ET AL: "Highly efficient and straightforward functionalization of cellulose films with thiol-ene click chemistry", JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, vol. 21, no. 40, 1 January 2011 (2011-01-01), page 16066, XP055238754, GB ISSN: 0959-9428, DOI: 10.1039/c1jm11620g the whole document ----- -/--	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 May 2016

Date of mailing of the international search report

09/05/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fiocco, Marco

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/054247

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/090428 A1 (ORGANOCLICK AB [SE]; CORDOVA ARMANDO [SE]; HAFREN JONAS [SE]) 28 July 2011 (2011-07-28) page 1, line 38 - page 2, line 4 page 2, line 27 - page 4, line 45 examples claims -----	1-10
A	FR 2 198 017 A1 (CIBA GEIGY AG [CH]) 29 March 1974 (1974-03-29) page 1, line 1 - page 2, line 6 page 13, line 5 - line 13 page 15, line 22 - line 25 -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/054247

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2011090428	A1	28-07-2011	EP 2526121 A1 28-11-2012
			US 2012330002 A1 27-12-2012
			US 2015119568 A1 30-04-2015
			WO 2011090428 A1 28-07-2011

FR 2198017	A1	29-03-1974	AU 5957973 A 27-02-1975
			BE 804304 A1 28-02-1974
			DE 2343626 A1 21-03-1974
			FR 2198017 A1 29-03-1974
			GB 1405921 A 10-09-1975
			IT 990438 B 20-06-1975
			JP S4992378 A 03-09-1974
			NL 7312074 A 05-03-1974
			ZA 7306020 A 28-08-1974

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. D06M13/252 D06M15/643 C08J5/06 ADD.								
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB								
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) D06M C08J								
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche								
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data								
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS <table border="1"> <thead> <tr> <th>Catégorie*</th> <th>Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents</th> <th>no. des revendications visées</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td> PHILIPPE TINGAUT ET AL: "Highly efficient and straightforward functionalization of cellulose films with thiol-ene click chemistry", JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, vol. 21, no. 40, 1 janvier 2011 (2011-01-01), page 16066, XP055238754, GB ISSN: 0959-9428, DOI: 10.1039/c1jm11620g le document en entier ----- -/-- </td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées	A	PHILIPPE TINGAUT ET AL: "Highly efficient and straightforward functionalization of cellulose films with thiol-ene click chemistry", JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, vol. 21, no. 40, 1 janvier 2011 (2011-01-01), page 16066, XP055238754, GB ISSN: 0959-9428, DOI: 10.1039/c1jm11620g le document en entier ----- -/--	1-10
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées						
A	PHILIPPE TINGAUT ET AL: "Highly efficient and straightforward functionalization of cellulose films with thiol-ene click chemistry", JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, vol. 21, no. 40, 1 janvier 2011 (2011-01-01), page 16066, XP055238754, GB ISSN: 0959-9428, DOI: 10.1039/c1jm11620g le document en entier ----- -/--	1-10						
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe								
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets								
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale						
2 mai 2016		09/05/2016						
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Fiocco, Marco						

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2011/090428 A1 (ORGANOCLICK AB [SE]; CORDOVA ARMANDO [SE]; HAFREN JONAS [SE]) 28 juillet 2011 (2011-07-28) page 1, ligne 38 - page 2, ligne 4 page 2, ligne 27 - page 4, ligne 45 exemples revendications -----	1-10
A	FR 2 198 017 A1 (CIBA GEIGY AG [CH]) 29 mars 1974 (1974-03-29) page 1, ligne 1 - page 2, ligne 6 page 13, ligne 5 - ligne 13 page 15, ligne 22 - ligne 25 -----	1-10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/054247

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2011090428	A1	28-07-2011	EP 2526121 A1	28-11-2012
			US 2012330002 A1	27-12-2012
			US 2015119568 A1	30-04-2015
			WO 2011090428 A1	28-07-2011

FR 2198017	A1	29-03-1974	AU 5957973 A	27-02-1975
			BE 804304 A1	28-02-1974
			DE 2343626 A1	21-03-1974
			FR 2198017 A1	29-03-1974
			GB 1405921 A	10-09-1975
			IT 990438 B	20-06-1975
			JP S4992378 A	03-09-1974
			NL 7312074 A	05-03-1974
			ZA 7306020 A	28-08-1974
