



(51) Classification internationale des brevets :

D21H 19/42 (2006.01) **D21H 21/52** (2006.01)
A24D 1/02 (2006.01) **D21H 27/00** (2006.01)
D21H 19/52 (2006.01) **C09D 101/02** (2006.01)
D21H 19/54 (2006.01) **C08L 101/02** (2006.01)
D21H 19/66 (2006.01) **C08B 1/02** (2006.01)
D21H 21/40 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2014/050159

(22) Date de dépôt international :

29 janvier 2014 (29.01.2014)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1350795 30 janvier 2013 (30.01.2013) FR

(71) Déposants : INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE [FR/FR]; 46, Avenue Félix Viallet, F-38000 Grenoble (FR). PAPERIES DU LEMAN [FR/FR]; 1080,

Rue des Vignes Rouges, F-74500 Amphion Les Bains (FR).

(72) Inventeurs : BARDET, Raphael; c/o Papeteries du Leman, 1080, Rue des Vignes Rouges, F-74500 Amphion Les Bains (FR). BRAS, Julien; 15, Rue Jean Prévost, F-38000 Grenoble (FR). BELGACEM, Naceur; 53, Chemin des Rivollets, F-38320 Brie Et Angonnes (FR). AGUT, Philippe; c/o Papeteries du Leman, 1080, Rue des Vignes Rouges, F-74500 Amphion Les Bains (FR). DUMAS, Jocelyne; 354, Rue de la Combaz, F-73460 Saint Vital (FR).

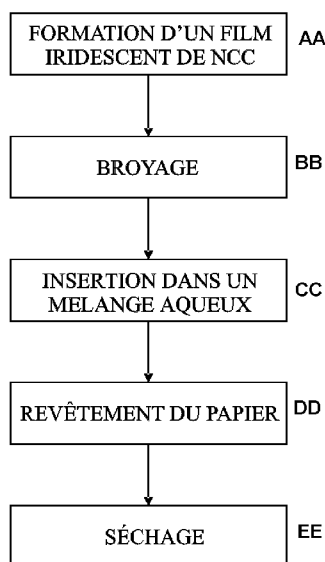
(74) Mandataire : THIBON, Laurent; Cabinet Beaumont, 1, Rue Champollion, F-38000 Grenoble (FR).

(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, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD FOR MARKING PAPER

(54) Titre : PROCÉDÉ DE MARQUAGE D'UN PAPIER



AA Formation of an iridescent CNC film
BB Grinding
CC Insertion in an aqueous mixture
DD Coating the paper
EE Drying

Fig 1

(57) Abstract : The invention relates to a method for marking paper including the following steps: forming an iridescent cellulose nanocrystal film from cellulose nanoparticles, dry-grinding the film into grains, incorporating the grains to serve as pigments in an aqueous mixture containing a binder, coating the paper with the aqueous mixture, and drying; wherein the step of forming the film includes three main sub-steps: manufacturing cellulose nanocrystals (CNC), placing same in suspension and forming a film; and wherein, during the sub-step of manufacturing cellulose nanocrystals (CNC), cellulose nanoparticles, having an elongate rod-like morphology, a form factor of 20 to 70, preferably 40 to 60, and a polydispersity index (PDI) of less than 0.1 are used as a starting material.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de marquage d'un papier comprenant les étapes suivantes; former un film iridescent de nanocristaux de cellulose à partir de nanoparticules de cellulose, broyer par voie sèche le film en grains, incorporer les grains en tant que pigments dans un mélange aqueux contenant un liant, revêtir le papier du mélange aqueux, et sécher, dans lequel, l'étape de formation comprend trois sous-étapes principales; fabrication de nanocristaux de cellulose (NCC), mise en suspension, formation d'un film, et dans lequel, pendant la sous-étape de fabrication de nanocristaux de cellulose (NCC), on part de nanoparticules de cellulose ayant une morphologie allongée, en bâtonnets, avec un facteur de forme compris entre 20 et 70, de préférence entre 40 et 60, et un indice de polydispersité, PDI, inférieur à 0,1.





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.

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).

(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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

Publiée :

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

PROCEDE DE MARQUAGE D'UN PAPIER

Domaine

La présente invention vise un procédé de marquage d'un papier par un matériau iridescent et plus particulièrement un marquage dans un but d'authentification.

5 Devant l'afflux des contrefaçons, on cherche à marquer des papiers de manière à pouvoir vérifier qu'il s'agit de papiers commercialisés par un fabricant donné. Ceci s'applique notamment au marquage de papier à cigarette, la contrefaçon de cigarettes prenant actuellement des proportions importantes.

10 Plus généralement, on cherche à marquer des papiers fins (d'un grammage inférieur à 60 g/m^2) tels que des notices pharmaceutiques ou des papiers d'emballage alimentaire par des produits non toxiques.

Exposé de l'art antérieur

15 On rappelle tout d'abord que l'iridescence est la propriété optique de certains matériaux polycristallins de présenter une réflexion et une absorption différentes selon la longueur d'onde et selon l'incidence d'observation. Ainsi, un film iridescent éclairé en lumière blanche apparaîtra coloré en

20 réflexion, la couleur observée variant selon l'incidence d'observation.

Divers documents, par exemple les demandes de brevet PCT WO 2010/066029 et WO 95/21901 décrivent la fabrication et l'utilisation de films iridescents de nanocristaux de cellulose (NCC).

5 Les films décrits dans les deux demandes de brevet susmentionnées n'ont pas de caractéristiques optiques homogènes sur toute leur étendue, et sont peu adaptés au marquage de matériaux souples tels que des feuilles de papier fin.

La demande de brevet PCT WO 95/21901 mentionne une
10 utilisation de particules issues d'un film de nanocristaux pour un vernis, une peinture ou une encre, ces particules étant dispersées dans un liquide non aqueux.

Résumé

Les demandeurs ont tenté de reproduire le procédé de
15 fabrication de films iridescents de nanocristaux de cellulose décrits dans les demandes de brevet PCT WO 2010/066029 et WO 95/21901 susmentionnées, mais ne sont arrivés à réaliser les résultats annoncés dans ces documents qu'après plusieurs années de recherche et de nombreux essais, les enseignements de ces
20 documents étant insuffisants pour atteindre les résultats annoncés. Notamment, l'utilisation directe des enseignements de ces documents conduit à des films de nanocristaux de cellulose transparents mais non iridescents.

On cherche ici à prévoir un procédé de marquage d'un
25 papier, et plus particulièrement d'un papier à cigarette, par des matériaux iridescents à base de nanocristaux de cellulose.

On cherche à prévoir un tel procédé mettant en oeuvre des matériaux non toxiques issus de ressources renouvelables.

On cherche à prévoir un tel procédé de marquage dans
30 lequel le marquage soit détectable en lumière naturelle, non polarisée.

On cherche à prévoir un tel procédé de marquage adaptable au marquage de papiers fins.

On cherche à prévoir un procédé de fabrication de films de nanocristaux de cellulose conduisant de façon certaine à l'obtention de films iridescents.

On cherche à prévoir un tel procédé de fabrication
5 dans lequel le film iridescent ait une signature optique (homogénéité et reproductibilité des couleurs) précise.

Ainsi, un mode de réalisation prévoit un procédé de marquage d'un papier comprenant les étapes suivantes :

former un film iridescent de nanocristaux de cellulose
10 à partir de nanoparticules de cellulose,
broyer par voie sèche le film en grains,
incorporer les grains en tant que pigments dans un mélange aqueux contenant un liant,
revêtir le papier du mélange aqueux, et
15 sécher,
dans lequel, l'étape de formation comprend trois sous-étapes principales :

- fabrication de nanocristaux de cellulose (NCC),
- mise en suspension,
- 20 - formation d'un film, et

dans lequel, pendant la sous-étape de fabrication de nanocristaux de cellulose (NCC), on part de nanoparticules de cellulose ayant une morphologie allongée, en bâtonnets, avec un facteur de forme compris entre 20 et 70, de préférence entre 40
25 et 60, et un indice de polydispersité, PDI, inférieur à 0,1.

Selon un mode de réalisation, les nanoparticules de cellulose sont formées par une forte hydrolyse par de l'acide sulfurique.

Selon un mode de réalisation, les nanoparticules de
30 cellulose ont un indice de cristallinité, X_c , supérieur à 80 % et de préférence supérieur à 85 %.

Selon un mode de réalisation, pendant l'étape de formation d'un film, les conditions d'évaporation sont choisies pour que la vitesse d'évaporation soit comprise entre 0,1 mm et
35 25 mm d'eau évaporée par heure de séchage.

Selon un mode de réalisation, pendant l'étape de formation d'un film, la température de séchage est inférieure à 100°C et de préférence inférieure à 80°C.

5 Selon un mode de réalisation, à l'issue de l'étape de formation d'un film, la teneur finale en eau du film sec est inférieure à 10 %.

Selon un mode de réalisation, à l'issue de l'étape de formation d'un film, le film a une épaisseur comprise entre 20 et 50 µm.

10 Selon un mode de réalisation, après l'étape de broyage, les grains sont tels que leur plus grande dimension est inférieure à 30 µm.

15 Selon un mode de réalisation, les nanocristaux de cellulose sont mis dans une solution aqueuse avec une concentration massique comprise entre 10 et 40 grammes par litre.

20 Selon un mode de réalisation, l'organisation de nanocristaux en suspension aqueuse est modifiée par ajout d'un composé chimique choisi dans le groupe comprenant un sel mono ou divalent, et un poly-électrolyte anionique de faible poids moléculaire.

25 Selon un mode de réalisation, le polyélectrolyte anionique de faible poids moléculaire est un agent choisi parmi la famille comprenant les composés suivants : benzoxazoles, biphényl-stilbènes, coumarins, diazoles, imidazoles, triazoles, triazine-stilbènes.

Selon un mode de réalisation, le liant du mélange aqueux est une suspension de microfibrilles de cellulose.

30 Selon un mode de réalisation, la proportion de grains iridescents dans le mélange aqueux est comprise entre 0,01 et 10 % et de préférence entre 0,1 et 10 % en poids sec.

Selon un mode de réalisation, on choisit de façon précise les paramètres suivants :

-le facteur de forme de la nanocellulose,

-la charge de surface de la nanocellulose, comprise entre 100 et 500 micromoles par gramme avec un taux de sulfate compris entre 0,5 et 1,0 % en poids sec, et de préférence entre 0,6 et 0,8 %,

5 -l'énergie dispersive appliquée à la suspension de nanocristaux, dans une plage de 1 à 50 kJ/g,

-la vitesse et la température de séchage du film comprise entre 0,1 et 25 mm d'eau évaporée par heure de séchage, et

10 -l'épaisseur du film comprise entre 20 et 300 μm et de préférence inférieure à 150 μm .

Un mode de réalisation prévoit un papier à cigarette marqué par des grains de nanocristaux de cellulose obtenus par le procédé ci-dessus.

15 Brève description des dessins

Ces caractéristiques et avantages, ainsi que d'autres, seront exposés en détail dans la description suivante de modes de réalisation particuliers faite à titre non limitatif en relation avec la figure 1 ci-jointe qui illustre les principales étapes d'un procédé selon l'invention.

20 Description détaillée

Comme on l'a indiqué précédemment, divers procédés ont été décrits dans l'art antérieur pour obtenir des films iridescents à partir de nanocristaux de cellulose (NCC).

25 Pour le marquage d'un matériau souple tel qu'une feuille de papier, on propose ici de procéder successivement aux étapes suivantes :

- formation d'un film iridescent de NCC,
- broyage,
- 30 - insertion dans un mélange aqueux contenant un liant,
- revêtement du papier, et
- séchage.

Dans le cas où le produit à marquer est une feuille de papier à cigarette, on notera qu'actuellement, les cigarettes
35 sont souvent munies de zones annulaires successives comportant

un revêtement formé par exemple à partir d'une solution d'amidon qui sert d'élément d'extinction quand le consommateur arrête de tirer sur sa cigarette. Ce revêtement, dit LIP (Low ignition propensity), est tel que l'incandescence du tabac n'est plus
5 suffisante pour que la cigarette se consume toute seule jusqu'au bout lorsque la cigarette est posée sur un substrat conformément aux tests ASTM E2187-04 et ISO12863, comme cela est décrit dans la demande de brevet WO 2011/144701. Dans le cadre de cette application particulière, on utilisera ici un mélange aqueux
10 constitué d'une suspension aqueuse de polysaccharides (amidon, carboxy-méthyl-cellulose...) ou de nanofibres de cellulose à laquelle auront été ajoutés à titre de pigments des grains obtenus à partir de films iridescents de nanocristaux de cellulose. On notera que la nature chimique des nanocristaux de
15 cellulose est très proche de celle des polysaccharides ou des nanofibres de cellulose et que cela n'altère en rien les propriétés gustatives et toxicologiques de la cigarette.

On va maintenant détailler les diverses étapes d'un mode de réalisation d'un procédé de marquage, notamment dans le
20 cas où on cherche à obtenir des grains de cristaux iridescents ayant des signatures spécifiques très difficiles à reproduire.

1. FORMATION D'UN FILM DE NANOCRISTAUX DE CELLULOSE.

Cette formation comprend trois sous-étapes principales décrites en particulier dans les documents susmentionnés :

- 25
- fabrication de nanocristaux de cellulose (NCC),
 - mise en suspension,
 - formation d'un film.

1.1 Fabrication de nanocristaux de cellulose

Les inventeurs ont montré que pour que le film iridescent que l'on cherche à obtenir ait des caractéristiques
30 optiques homogènes, déterminées et reproductibles, il convenait que, pendant l'étape de fabrication de nanocristaux de cellulose à partir de nanoparticules de cellulose, au moins certaines des conditions indiquées aux points (1) à (7) ci-après soient
35 respectées.

(1) Les nanoparticules de cellulose sont formées principalement par hydrolyse par de l'acide sulfurique.

(2) Ces nanoparticules ont une morphologie allongée, dite en bâtonnets ou en aiguilles.

5 (3) Ces nanoparticules ont un facteur de forme compris entre 20 et 70, de préférence entre 40 et 60.

(4) L'indice de polydispersité, PDI, doit être inférieur à 0,20 pour obtenir un film iridescent et inférieur à 0,1 pour obtenir un film iridescent de caractéristiques optiques
10 homogènes.

(5) L'indice de cristallinité, X_C , est supérieur à 80 % et de préférence supérieur à 85 %.

(6) Une modification des propriétés de greffage en surface des groupements ester de sulfate est effectuée par un
15 procédé chimique qui consiste à modifier le pH de la suspension par ajout de quelques millimoles d'un acide fort ou d'une base forte dans la solution.

(7) La charge de surface est comprise entre 100 et 500 micromoles par gramme avec un taux de sulfate compris entre 0,5
20 et 1,0 % en poids sec.

1.2 Mise en suspension

Les inventeurs ont montré que, pour que le film iridescent que l'on cherche à obtenir ait des caractéristiques homogènes, déterminées et reproductibles, il convenait que,
25 pendant l'étape de mise en suspension, au moins certaines des conditions indiquées aux points (8) à (10) ci-après soient respectées.

(8) La concentration massique des nanocristaux de cellulose est comprise entre 1 et 70 grammes par litre, de
30 préférence entre 10 et 40 grammes par litre.

(9) Une modification de l'organisation de nanocristaux en suspension aqueuse est réalisée par un ajout en faible quantité d'un composé chimique comme par exemple un sel mono ou divalent, un poly-électrolyte de faible poids moléculaire ou un
35 plastifiant.

(10) Une modification de l'organisation des nanocristaux en suspension aqueuse est obtenue en appliquant à la suspension de nanocristaux une énergie dispersive spécifique comprise entre 1 et 50 kJ par gramme de nanocristaux sec par un traitement aux ultrasons, micro-ondes ou infrarouges ou une

5 homogénéisation mécanique.

1.3 Formation d'un film

Les inventeurs ont montré que, pour que le film iridescent que l'on cherche à obtenir ait des caractéristiques

10 homogènes, déterminées et reproductibles, il convenait que, pendant cette étape de formation d'un film, au moins certaines des conditions indiquées aux points (11) à (15) ci-après soient respectées.

(11) La suspension obtenue est déversée sur un support

15 plan, horizontal, et un film homogène d'épaisseur régulière est obtenu par séchage sans agitation de la suspension aqueuse préservant l'organisation stratifiée des nanocristaux selon un plan normal à la surface du film.

(12) Les conditions d'évaporation sont choisies pour

20 que la vitesse d'évaporation soit comprise entre 0,1 et 25 mm d'eau évaporée par heure de séchage.

(13) La température de séchage est de préférence inférieure à 100°C et encore de préférence inférieure à 80°C. Le séchage est réalisé en minimisant le flux d'air chaud et il doit

25 être homogène sur toute la surface du film.

(14) La teneur finale en eau du film sec est inférieure à 10 % et de préférence inférieure à 5 %.

(15) On choisit de préférence de former un film d'une épaisseur comprise entre 10 et 100 μm , de préférence entre 20 et

30 30 μm .

2. BROUAGE.

Le film de NCC iridescent sous lumière naturelle ainsi obtenu est ensuite broyé pour obtenir des grains dont la plus grande dimension est inférieure à 30 μm , pour au moins 50 %

d'entre eux. Ce broyage est réalisé par voie sèche en utilisant par exemple un broyage à disque, à billes ou à jet d'air.

3. MELANGE AQUEUX

Les grains ainsi obtenus sont incorporés dans un
5 mélange aqueux contenant un liant (ou sauce d'enduction). Cette sauce comprend par exemple une suspension aqueuse de polysaccharides (amidon, carboxy-méthyl-cellulose...) ou de nanofibres de cellulose. On pourra choisir une formulation dans laquelle les grains iridescents sont dans une proportion de 0,1
10 à 50 %, de préférence entre 1 et 10 %, en poids à sec par rapport à la matrice organique.

On pourra choisir d'insérer dans le mélange aqueux contenant un liant un ou plusieurs types de grains obtenus à partir de films différents.

15 La sauce d'enduction est homogénéisée par agitation mécanique douce ne limitant pas la redispersion de nanocristaux contenus dans un grain iridescent.

On a constaté que, contrairement à un préjugé, les grains de nanocristaux de cellulose obtenus par broyage du film
20 ne se délitent pas et ne perdent pas leurs caractéristiques, et notamment pas leurs caractéristiques d'iridescence, même après une durée d'immersion des grains de plus de 2 heures dans un mélange aqueux contenant un liant.

4. REVÊTEMENT DU PAPIER

25 Le papier est revêtu à partir du mélange aqueux contenant les grains de nanocristaux de cellulose en utilisant l'une des techniques de couchage courantes comme le couchage à barre, à rideau, à lame ou à pulvérisation. Le revêtement peut-être réalisé en utilisant des techniques d'impression comme la
30 flexographie.

5. SÉCHAGE

Le séchage est effectué de façon que le poids sec de couche soit compris entre 1 et 40 g/m², de préférence entre 2 et 10 g/m². Ainsi, l'épaisseur moyenne de couche déposée sur le
35 support fin est comprise entre 2 et 10 µm.

OBSERVATIONS

Une fois tout le processus effectué, la présence des nanocristaux de cellulose sur le papier, par exemple du papier à cigarette n'est pas facilement détectable à l'oeil nu. Toutefois, les nanocristaux sont facilement détectables avec un microscope optique classique ayant par exemple un grossissement de 5 à 40. On pourra en outre par une technique d'analyse chimique comme la méthode SEM-EDX (Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive X-ray Analyser) ou la spectrométrie FT-IR constater qu'il n'y a aucune différence de composition chimique entre les pigments de NCC et la sauce sèche, étant donné que le procédé de marquage n'implique que des polysaccharides.

Même si un contrefacteur essayait de reproduire le procédé décrit ci-dessus, on pourrait en fait identifier la contrefaçon du fait que, si on choisit des paramètres précis pour la formation de la sauce à partir de laquelle on va former le film de NCC, on obtient des caractéristiques optiques d'iridescence très difficilement reproductibles. En effet, lors de la formation de cette sauce, on pourra jouer indépendamment sur au moins six paramètres tout en restant dans les plages indiquées précédemment :

- le facteur de forme du matériau source,
- la charge de surface (liée à la présence de sulfate),
- l'énergie appliquée lors de la dispersion de la suspension par exemple par ultrasons,
- la vitesse de séchage du film,
- l'épaisseur du film.

En pratique, il s'avère qu'une ingénierie inverse ne permet pas, à partir d'une analyse des grains de nanocristaux de cellulose et de leurs propriétés optiques, de remonter aux paramètres du procédé utilisé et donc de former des nanocristaux en grain ayant des caractéristiques optiques identiques.

De plus, si l'on veut encore complexifier le système, on pourra utiliser plusieurs, au moins deux, catégories de grains de NCC obtenus à partir de films de caractéristiques

différentes. La signature sera encore plus nette et plus facile à identifier.

Le support peut être revêtu du mélange aqueux par un procédé d'enduction ou de pulvérisation.

5 Le mélange aqueux peut être directement introduit lors de la fabrication du support.

REVENDICATIONS

1. Procédé de marquage d'un papier comprenant les étapes suivantes :

former un film iridescent de nanocristaux de cellulose à partir de nanoparticules de cellulose,

5 broyer par voie sèche le film en grains,

incorporer les grains en tant que pigments dans un mélange aqueux contenant un liant,

revêtir le papier du mélange aqueux, et sécher,

10 dans lequel, l'étape de formation comprend trois sous-étapes principales :

- fabrication de nanocristaux de cellulose (NCC),

- mise en suspension,

- formation d'un film, et

15 dans lequel, pendant la sous-étape de fabrication de nanocristaux de cellulose (NCC), on part de nanoparticules de cellulose ayant une morphologie allongée, en bâtonnets, avec un facteur de forme compris entre 20 et 70, de préférence entre 40 et 60, et un indice de polydispersité, PDI, inférieur à 0,1.

20 2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les nanoparticules de cellulose sont formées par une forte hydrolyse par de l'acide sulfurique.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel les nanoparticules de cellulose ont un indice de cristallinité, X_C , supérieur à 80 % et de préférence supérieur à 85 %.

25 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel, pendant l'étape de formation d'un film, les conditions d'évaporation sont choisies pour que la vitesse d'évaporation soit comprise entre 0,1 mm et 25 mm d'eau évaporée par heure de séchage.

30 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel, pendant l'étape de formation d'un film, la température de séchage est inférieure à 100°C et de préférence inférieure à 80°C.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel, à l'issue de l'étape de formation d'un film, la teneur finale en eau du film sec est inférieure à 10 %.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel, à l'issue de l'étape de formation d'un film, le film a une épaisseur comprise entre 20 et 50 μm .

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel, après l'étape de broyage, les grains sont tels que leur plus grande dimension est inférieure à 30 μm .

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel les nanocristaux de cellulose sont mis dans une solution aqueuse avec une concentration massique comprise entre 10 et 40 grammes par litre.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel l'organisation de nanocristaux en suspension aqueuse est modifiée par ajout d'un composé chimique choisi dans le groupe comprenant un sel mono ou divalent, et un poly-électrolyte anionique de faible poids moléculaire.

11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel, le polyélectrolyte anionique de faible poids moléculaire est un agent choisi parmi la famille comprenant les composés suivants : benzoxazolines, biphenyl-stilbènes, coumarins, diazoles, imidazolines, triazoles, triazine-stilbènes.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel le liant du mélange aqueux est une suspension de microfibrilles de cellulose.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel la proportion de grains iridescents dans le mélange aqueux est comprise entre 0,01 et 10 % et de préférence entre 0,1 et 10 % en poids sec.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel, on choisit de façon précise les paramètres suivants :

- le facteur de forme de la nanocellulose,

- la charge de surface de la nanocellulose, comprise entre 100 et 500 micromoles par gramme avec un taux de sulfate compris entre 0,5 et 1,0 % en poids sec, et de préférence entre 0,6 et 0,8 %,
- 5 - l'énergie dispersive appliquée à la suspension de nano-cristaux, dans une plage de 1 à 50 kJ/g,
- la vitesse et la température de séchage du film comprise entre 0,1 et 25 mm d'eau évaporée par heure de séchage, et
- l'épaisseur du film comprise entre 20 et 300 μm et de
- 10 préférence inférieure à 150 μm .

15. Papier à cigarette marqué par des grains de nano-cristaux de cellulose obtenus par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

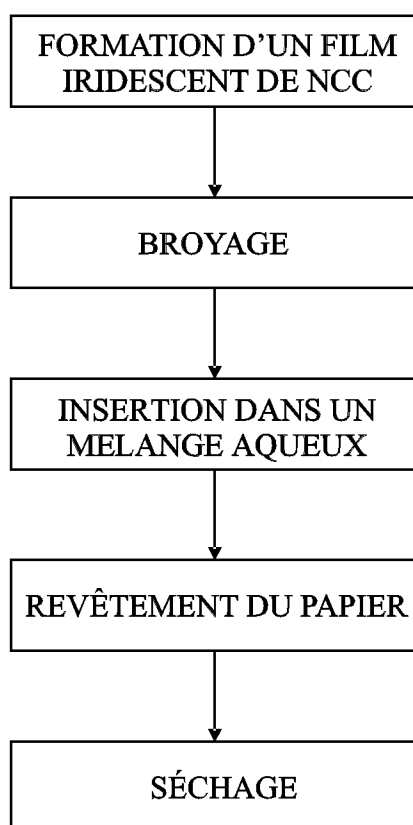


Fig 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2014/050159

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. D21H19/42 A24D1/02 D21H19/52 D21H19/54 D21H19/66
D21H21/40 D21H21/52 D21H27/00 C09D101/02 C08L101/02
C08B1/02

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)

D21H A24D C09D C08L C08B

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.
X	WO 2010/124378 A1 (FPINNOVATIONS [CA]; ZOU XUEJUN [CA]; TAN XUEQUAN [CA]; BERRY RICHARD []) 4 November 2010 (2010-11-04)	1-14
Y	claim 1 page 4, line 7 - line 8 page 5, line 14 - line 15 -----	15
Y	WO 2005/039330 A1 (PHILIP MORRIS PROD [CH]) 6 May 2005 (2005-05-06) claims 92, 93 -----	15
Y	WO 2005/039329 A1 (PHILIP MORRIS PROD [CH]) 6 May 2005 (2005-05-06) claims 1,2,23,25 -----	15



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

3 April 2014

Date of mailing of the international search report

28/04/2014

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

Ponsaud, Philippe

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2014/050159

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010124378 A1	04-11-2010	AU 2010242489 A1	03-11-2011
		CA 2758042 A1	04-11-2010
		CN 102449052 A	09-05-2012
		EP 2424938 A1	07-03-2012
		JP 2012525446 A	22-10-2012
		RU 2011148917 A	10-06-2013
		US 2012237750 A1	20-09-2012
		WO 2010124378 A1	04-11-2010

WO 2005039330 A1	06-05-2005	US 2005211259 A1	29-09-2005
		WO 2005039330 A1	06-05-2005

WO 2005039329 A1	06-05-2005	US 2005121047 A1	09-06-2005
		US 2009139534 A1	04-06-2009
		WO 2005039329 A1	06-05-2005

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2014/050159

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. D21H19/42 A24D1/02 D21H19/52 D21H19/54 D21H19/66 D21H21/40 D21H21/52 D21H27/00 C09D101/02 C08L101/02 C08B1/02				
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) D21H A24D C09D C08L C08B				
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				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
X	WO 2010/124378 A1 (FPINNOVATIONS [CA]; ZOU XUEJUN [CA]; TAN XUEQUAN [CA]; BERRY RICHARD []) 4 novembre 2010 (2010-11-04)	1-14		
Y	revendication 1 page 4, ligne 7 - ligne 8 page 5, ligne 14 - ligne 15 -----	15		
Y	WO 2005/039330 A1 (PHILIP MORRIS PROD [CH]) 6 mai 2005 (2005-05-06) revendications 92, 93 -----	15		
Y	WO 2005/039329 A1 (PHILIP MORRIS PROD [CH]) 6 mai 2005 (2005-05-06) revendications 1,2,23,25 -----	15		
☐ 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 3 avril 2014		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 28/04/2014		
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 Ponsaud, Philippe		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2014/050159

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2010124378 A1	04-11-2010	AU 2010242489 A1	03-11-2011
		CA 2758042 A1	04-11-2010
		CN 102449052 A	09-05-2012
		EP 2424938 A1	07-03-2012
		JP 2012525446 A	22-10-2012
		RU 2011148917 A	10-06-2013
		US 2012237750 A1	20-09-2012
		WO 2010124378 A1	04-11-2010
WO 2005039330 A1	06-05-2005	US 2005211259 A1	29-09-2005
		WO 2005039330 A1	06-05-2005
WO 2005039329 A1	06-05-2005	US 2005121047 A1	09-06-2005
		US 2009139534 A1	04-06-2009
		WO 2005039329 A1	06-05-2005