

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication : **3 138 813**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②① N° d'enregistrement national : **22 08245**

⑤① Int Cl⁸ : **C 08 L 97/02** (2022.01), C 08 L 1/02, 5/14, B 27 K 3/
08, 3/34, B 27 N 3/00

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 11.08.22.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 16.02.24 Bulletin 24/07.

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

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : SAS WOODOO SAS — FR.

⑦② Inventeur(s) : BOITOUZET Timothée et GILET
Alexandre.

⑦③ Titulaire(s) : SAS WOODOO SAS.

⑦④ Mandataire(s) : SANTARELLI (Société Ipside).

⑤④ **PROCEDE D'OBTENTION D'UN MATERIAU COMPOSITE LIGNO-CELLULOSIQUE ET MATERIAU
COMPOSITE OBTENU PAR CE PROCEDE.**

⑤⑦ La présente invention concerne un procédé d'obten-
tion d'un matériau composite ligno-cellulosique, un matériau
composite ligno-cellulosique susceptible d'être obtenu par
ce procédé et l'utilisation de ce matériau composite ligno-
cellulosique.

FR 3 138 813 - A1



Description

Titre de l'invention : PROCEDE D'OBTENTION D'UN MATERIAU COMPOSITE LIGNO-CELLULOSIQUE ET MATERIAU COMPOSITE OBTENU PAR CE PROCEDE

DOMAINE DE L'INVENTION

[0001] La présente invention concerne un procédé d'obtention d'un matériau composite ligno-cellulosique, un matériau composite ligno-cellulosique susceptible d'être obtenu par ce procédé et l'utilisation de ce matériau composite ligno-cellulosique.

ARRIERE-PLAN TECHNIQUE

[0002] Les matières souples utilisées à l'heure actuelle sont issues de procédés chimiques et physiques très polluants. L'industrie des plastiques souples repose essentiellement sur des ressources pétrolières tels que les Polychlorure de Vinyle (PVC) ou polyesters et l'industrie du textile et du cuir sur des procédés de transformation pouvant être longs et polluants tels que le tannage dans des bains de solutions de composés à base de chrome. La principale qualité de ces matériaux est de posséder une flexibilité bi-axiale, c'est-à-dire de pouvoir être déformés dans deux axes de façon simultanée.

[0003] Le bois est une alternative plus écologique à ces matériaux. Cependant, le bois est un matériau naturellement anisotrope, c'est-à-dire que ses propriétés mécaniques sont dépendantes de la direction dans laquelle le matériau est considéré. En particulier, le bois n'est pas naturellement souple à cause de sa structure. Ainsi, une feuille de bois de faible épaisseur (placage) présente des propriétés de flexion meilleures dans le sens tangentiel (parallèle aux fibres, à 90°) que dans le sens longitudinal ou axial (sens des fibres, à 0°). Ces propriétés restent cependant limitées, les rayons de déformation acceptés par la feuille de bois étant relatifs à son épaisseur. Ceci est notamment dû au fait qu'il n'y a pas de transfert de contrainte possible au sein de la structure ligno-cellulosique.

[0004] L'assouplissement non-permanent du bois est connu de l'homme du métier. Par exemple, des méthodes d'assouplissement par la vapeur d'eau ou par l'ammoniaque permettent de donner au bois des angles qui ne sont pas possibles dans les conditions d'humidité et/ou de température ambiantes. Les composés introduits jouent le rôle d'une plastification des composants du bois. Cependant, la souplesse apportée n'est pas permanente, le bois retrouvant sa rigidité initiale une fois les vapeurs extraites du bois.

[0005] Il est également d'usage d'obtenir une coupe de bois la plus fine possible afin de diminuer le rayon de courbure accepté avant rupture, ces deux paramètres étant inter-dépendants.

- [0006] Des découpes en surface du bois par différentes méthodes ont également été réalisées pour permettre d'accroître la flexibilité. Cependant, le bois ainsi obtenu présente des marques dues à la découpe réalisée ce qui change l'aspect naturel du bois.
- [0007] Une autre méthode est celle du calandrage du bois, c'est-à-dire son passage entre deux rouleaux pour l'écraser. Cette méthode nécessite néanmoins de respecter des conditions d'humidité et de température spécifiques pour que cela puisse assouplir le bois, fragilisant ainsi ce dernier. Une autre option concerne l'utilisation de calendres ayant une géométrie particulière (crantées par exemple) ayant un impact sur l'aspect final du bois et fragilisant ce dernier.
- [0008] L'imprégnation de composés au sein du bois est également connue pour assurer une certaine souplesse mais cela n'a d'impact que sur la souplesse en sollicitation tangentielle (perpendiculaire aux fibres).
- [0009] Ainsi, à ce jour, il n'existe pas de méthode permettant d'obtenir un matériau ligno-cellulosique souple c'est-à-dire présentant une flexibilité bi-axiale permanente à température ambiante tout en conservant un aspect et un toucher naturel.
- [0010] De façon surprenante et inattendue, les inventeurs ont trouvé que le procédé selon l'invention permettait d'obtenir un matériau composite ligno-cellulosique présentant une flexibilité bi-axiale améliorée par rapport au matériau de départ et permanente à température ambiante tout en conservant un aspect et toucher naturel.

Résumé de l'invention

- [0011] Un premier objet de l'invention concerne un procédé d'obtention d'un matériau composite ligno-cellulosique comprenant les étapes suivantes :
- une étape (1) d'hydratation partielle et/ou de dissolution partielle de la cellulose et/ou des hémicelluloses présente(s) dans le matériau ligno-cellulosique,
 - une étape (2) d'imprégnation par au moins un composé de remplissage du matériau ligno-cellulosique issu de l'étape (1),
 - une étape (3) de mise en œuvre du matériau ligno-cellulosique issu de l'étape (2), ledit procédé comprenant une étape de régénération in-situ de la cellulose et/ou des hémicelluloses à l'issue de l'étape (1) et/ou lors de l'étape d'imprégnation (2).
- [0012] L'invention a également pour objet un matériau composite ligno-cellulosique susceptible d'être obtenu par le procédé tel que défini précédemment.
- [0013] L'invention concerne également l'utilisation du matériau tel que défini précédemment, pour la fabrication de pièces, contenants, revêtements ou surfaces.

DESCRIPTION DETAILLEE

- [0014] Un premier objet de l'invention concerne un procédé d'obtention d'un matériau composite ligno-cellulosique comprenant les étapes suivantes :
- une étape (1) d'hydratation partielle et/ou de dissolution partielle de la cellulose et/

ou des hémicelluloses présente(s) dans le matériau ligno-cellulosique,

- une étape (2) d'imprégnation par au moins un composé de remplissage du matériau ligno-cellulosique issu de l'étape (1),

- une étape (3) de mise en œuvre du matériau ligno-cellulosique issu de l'étape (2), ledit procédé comprenant une étape de régénération in-situ de la cellulose et/ou des hémicelluloses à l'issue de l'étape (1) et/ou lors de l'étape d'imprégnation (2).

[0015] Par « comprenant les étapes suivantes » on entend ici « comprenant au moins les étapes suivantes ».

[0016] Ainsi, les présents inventeurs ont trouvé de manière surprenante et inattendue que la combinaison spécifique de ces trois étapes permettait de conférer des propriétés spécifiques au matériau composite tout en lui permettant de conserver un aspect et toucher naturel.

[0017] Par « hydratation partielle de la cellulose et/ou des hémicelluloses » on entend de préférence l'hydratation d'au moins une partie de la cellulose et/ou des hémicelluloses présente(s) dans le matériau ligno-cellulosique.

[0018] Par « dissolution partielle de la cellulose et/ou des hémicelluloses » on entend de préférence la dissolution d'au moins une partie de la cellulose et/ou des hémicelluloses présente(s) dans le matériau ligno-cellulosique.

[0019] De préférence, par « dissolution partielle de la cellulose et/ou des hémicelluloses » on entend une solubilisation partielle de la cellulose et/ou des hémicelluloses, c'est-à-dire une solubilisation d'au moins une partie de la cellulose et/ou des hémicelluloses présente(s) dans le matériau ligno-cellulosique.

[0020] De préférence, dans le procédé tel que défini précédemment :

- l'étape (1) est une étape de traitement chimique d'un matériau ligno-cellulosique, permettant d'hydrater et/ou de dissoudre partiellement la cellulose et/ou les hémicelluloses présente(s) dans le matériau ligno-cellulosique,

- l'étape (2) est une étape d'imprégnation par au moins un composé de remplissage du matériau ligno-cellulosique issu de l'étape (1), et

- l'étape (3) est une étape de mise en œuvre par traitement mécanique du matériau ligno-cellulosique issu de l'étape (2),

ledit procédé comprenant une étape de régénération in-situ de la cellulose et/ou des hémicelluloses à l'issue de l'étape (1) et/ou lors de l'étape d'imprégnation (2).

[0021] De préférence, dans le procédé tel que défini précédemment :

- l'étape (1) est une étape de traitement chimique d'un matériau ligno-cellulosique à l'aide d'au moins un solvant choisi parmi les solvants aqueux non-dérivatisants, les solvants non-aqueux non-dérivatisants, les solvants dérivatisants, et leurs mélanges, permettant d'hydrater et/ou de dissoudre partiellement la cellulose et/ou les hémicelluloses présente(s) dans le matériau ligno-cellulosique,

- l'étape (2) est une étape d'imprégnation par au moins un composé de remplissage du matériau ligno-cellulosique issu de l'étape (1) de sorte à plastifier la cellulose et/ou les hémicelluloses présente(s) dans le matériau ligno-cellulosique, et

- l'étape (3) est une étape de mise en œuvre par traitement mécanique du matériau ligno-cellulosique issu de l'étape (2) visant à déstructurer la structure interne du matériau ligno-cellulosique,

ledit procédé comprenant une étape de régénération in-situ de la cellulose et/ou des hémicelluloses à l'issue de l'étape (1) et/ou lors de l'étape d'imprégnation (2).

[0022] Ainsi, de préférence, lors de l'étape (1), le matériau ligno-cellulosique est traité à l'aide d'un agent de traitement permettant de déstructurer le réseau de liaisons hydrogènes présent au sein de la cellulose et/ou des hémicelluloses et de la (les) dissoudre partiellement au sein de sa (leur) structure sans pour autant l' (les) extraire du matériau ligno-cellulosique et agir de façon conséquente sur les autres éléments pariétaux comme la lignine. Avantagement, cette étape va permettre de dissoudre et/ou d'hydrater partiellement la cellulose et/ou les hémicelluloses de façon sélective afin de permettre d'exposer les microfibrilles et/ou les nanofibrilles de cellulose et/ou des hémicelluloses et donc de rendre cette (ces) dernière(s) plus accessible(s). Une fois exposées, ces fibrilles restent stables tant que leur structure est hydratée par le solvant. L'hydratation et/ou la dissolution partielle de la cellulose et/ou des hémicelluloses permet également au matériau ligno-cellulosique d'avoir plus d'affinité avec les éléments de remplissage utilisés lors de l'étape (2).

[0023] Par « régénération in-situ » on entend de préférence la précipitation in-situ de la cellulose et/ou des hémicelluloses présente(s) dans le matériau ligno-cellulosique.

[0024] La régénération in-situ de la cellulose et/ou des hémicelluloses peut avoir lieu à la suite du traitement chimique (1) et/ou lors de l'étape (2) d'imprégnation.

[0025] Par exemple, la régénération in-situ de la cellulose et/ou des hémicelluloses peut être effectuée par la neutralisation du matériau ligno-cellulosique à la suite du traitement chimique (1), par exemple lors de l'utilisation de solutions basiques.

[0026] La régénération in-situ de la cellulose et/ou des hémicelluloses peut également être effectuée grâce aux solvants et/ou éléments de remplissages utilisés lors de l'étape (2).

[0027] L'étape de traitement chimique d'un matériau ligno-cellulosique à l'aide d'au moins un solvant choisi parmi les solvants aqueux non-dérivatisants, les solvants non-aqueux non-dérivatisants, les solvants dérivatisants, et leurs mélanges est de préférence une étape de trempage.

[0028] Par « solvant non-dérivatisant » on entend de préférence tout solvant permettant une hydratation ou une dissolution d'un substrat sans modifier chimiquement la structure de l'élément dissout.

[0029] Le solvant aqueux non-dérivatisant peut être choisi parmi, sans être limité à, les

solutions aqueuses de complexes de métaux de transition tels que l'hydroxyde de cuprammonium, l'hydroxyde de cupriéthylènediamine et leurs mélanges, les solutions aqueuses d'hydroxydes d'ammonium tels que le l'hydroxyde de tétraéthylammonium, les solutions aqueuses d'hydroxydes alcalins tels que l'hydroxyde de sodium, les solutions aqueuses d'acides minéraux tels que l'acide sulfurique, l'acide phosphorique et leurs mélanges, les solutions aqueuses de sels tels que le chlorure de zinc, le chlorure de lithium, le chlorure de sodium et leurs mélanges, les solutions aqueuses d'urée et ses dérivés tels que la thiourée, et leurs mélanges.

- [0030] Le solvant non-aqueux non-dérivatisant peut être choisi parmi, sans être limité à, les liquides ioniques, les poly(liquides ioniques), les solvants organiques tels que l'oxyde de méthylmorpholine, le diméthylacétamide, l'ammoniaque, le diméthylsulfoxyde, les solvants eutectiques profonds, et leurs mélanges.
- [0031] Des exemples de liquides ioniques comprennent, mais ne sont pas limités à, des sels constitués d'au moins un cation organique tel que le pyridinium, le pyridazinium, le pyrimidinium, le pyrazinium, l'imidazolium, le pyrazolium, l'oxazolium, le triazolium, le thiazolium, le piperidinium, le pyrrolidinium, le quinolinium, l'isoquinolinium ou leurs dérivés, et/ou d'au moins un anion organique ou inorganique tel que les halogénures, le tétrachloroaluminate, les nitrates, l'hexafluorophosphate, le tétrafluoroborate, les sulfonates, les sulfates, les thiocyanates, le dicyanamidure, les carboxylates ou leurs dérivés, et leurs mélanges.
- [0032] Des exemples de sels de pyridinium comprennent, mais ne sont pas limités à, le chlorure d'éthyle de pyridinium.
- [0033] Des exemples de poly(liquides ioniques) comprennent, mais ne sont pas limités à, les polymères constitués d'un enchaînement de cations organiques tels que le pyridinium, le pyridazinium, le pyrimidinium, le pyrazinium, l'imidazolium, le pyrazolium, l'oxazolium, le triazolium, le thiazolium, le piperidinium, le pyrrolidinium, le quinolinium, l'isoquinolinium ou leurs dérivés, formant des sels avec des anions organiques ou inorganiques tels que les halogénures, le tétrachloroaluminate, les nitrates, l'hexafluorophosphate, le tétrafluoroborate, les sulfonates, les sulfates, les thiocyanates, le dicyanamidure, les carboxylates ou leurs dérivés, et leurs mélanges.
- [0034] Le solvant non-aqueux non-dérivatisant peut être utilisé en combinaison avec des sels tels que le chlorure de lithium.
- [0035] De préférence, le diméthylacétamide est utilisé en combinaison avec des sels tels que le chlorure de lithium.
- [0036] Par « solvant dérivatisant » on entend de préférence des solvants dans lesquels l'hydratation ou la dissolution d'un substrat a lieu en combinaison avec une dérivation covalente et induit la formation d'un dérivé du substrat, par exemple un ester, un acétal ou un éther.

- [0037] Le solvant dérivatisant peut être choisi parmi, sans être limité à, l'acide acétique et ses dérivés tels que l'acide trifluoroacétique, l'acide dichloroacétique, et leurs mélanges, l'acide formique, le peroxyde d'azote, le diméthylformamide, le paraformaldéhyde, le chlorotriméthylsilane, l'anhydride acétique et ses dérivés, l'acide nitrique et ses dérivés, et leurs mélanges.
- [0038] Des exemples de dérivés d'anhydride acétique comprennent, mais ne sont pas limités à, l'anhydride trichloroacétique.
- [0039] Des exemples de dérivés d'acide nitrique comprennent, mais ne sont pas limités à, l'anhydride nitrique.
- [0040] Des exemples de mélanges comprennent, mais ne sont pas limités à, un mélange d'hydroxyde de sodium et d'urée, un mélange d'hydroxyde de sodium et de thiourée, un mélange de chlorure de zinc et de chlorure de lithium, un mélange diméthylacétamide et de chlorure de lithium, un mélange d'ammoniaque, de chlorure de sodium et de diméthylsulfoxyde, un mélange de peroxyde d'azote et de diméthylformamide, un mélange d'acide sulfurique et d'acide formique, un mélange de paraformaldéhyde et de diméthylsulfoxyde, un mélange de chlorotriméthylsilane et de diméthylsulfoxyde, et leurs mélanges, de préférence un mélange d'hydroxyde de sodium et d'urée, un mélange d'hydroxyde de sodium et de thiourée, et leurs mélanges.
- [0041] De préférence, le mélange est un mélange aqueux d'hydroxyde de sodium et d'urée ou un mélange aqueux d'hydroxyde de sodium et de thiourée.
- [0042] Lorsque le solvant utilisé lors de l'étape (1) de traitement chimique est un solvant aqueux, la concentration des espèces en solutions est de préférence comprise entre 1 % et 25 %, de préférence entre 5 % et 20 % en poids de matière sèche par rapport au poids de la solution.
- [0043] Avantagement, cette gamme de concentration permet de suffisamment hydrater ou dissoudre la cellulose et/ou les hémicelluloses sans porter atteinte à la structure du matériau ligno-cellulosique.
- [0044] De préférence, lors de l'étape (1) de traitement chimique le rapport en poids de matériau ligno-cellulosique par rapport au poids du solvant est compris entre 0,5% et 99%, de préférence entre 1% et 50%, et encore plus préférentiellement entre 2% et 25%, ou de préférence entre 0,5% et 50%, et encore plus préférentiellement entre 0,5% et 25%.
- [0045] De préférence, le solvant utilisé lors de l'étape (1) de traitement chimique est un solvant aqueux non-dérivatisant, un solvant non-aqueux non-dérivatisant, et leurs mélanges, et encore plus préférentiellement un solvant aqueux non-dérivatisant.
- [0046] De manière surprenante et inattendue, les présents inventeurs ont trouvé que les solvants aqueux non-dérivatisants, les solvants non-aqueux non-dérivatisants, et leurs mélanges permettaient d'améliorer l'interaction entre le matériau ligno-cellulosique et

l'élément de remplissage.

- [0047] L'étape de traitement chimique peut être réalisée pendant une durée comprise entre 1 minute et 24 heures, de préférence entre 5 minutes et 15 heures, et plus préférentiellement entre 15 minutes et 6 heures.
- [0048] L'étape (1) de traitement peut être suivie d'une étape de lavage optionnelle avec un solvant permettant d'enlever les excès de réactif et/ou les résidus de réaction. Il peut être préférable de garder le matériau ligno-cellulosique tel qu'obtenu à la fin du traitement, sans étape de lavage supplémentaire.
- [0049] De préférence, le solvant utilisé lors de l'étape de lavage optionnelle est de l'eau.
- [0050] L'étape (1) de traitement et/ou l'étape de lavage optionnelle peuvent être suivies d'une étape de séchage du matériau ligno-cellulosique. Le séchage peut permettre d'éliminer le solvant utilisé pour l'étape de traitement chimique.
- [0051] Avantagement, l'étape (1) de traitement chimique du matériau ligno-cellulosique visant à hydrater et/ou dissoudre partiellement la cellulose et/ou les hémicelluloses permet d'obtenir un contact plus intime entre la cellulose et/ou les hémicelluloses et l'élément de remplissage utilisé lors de l'étape (2).
- [0052] Avantagement, l'étape (2) d'imprégnation permet de faire pénétrer l'élément de remplissage dans la paroi cellulaire du matériau ligno-cellulosique. Ceci a pour conséquence une plastification de la cellulose et/ou des hémicelluloses au niveau moléculaire. Avantagement, grâce à cette plastification, à l'issue de l'étape (2) d'imprégnation, le matériau ligno-cellulosique est rendu souple dans le sens tangentiel (parallèle aux fibres). Au cours de l'étape (2) d'imprégnation, les lumens du matériau ligno-cellulosique peuvent être laissés vides ou peuvent être remplis par le ou les éléments de remplissage.
- [0053] Un ou plusieurs éléments de remplissage peuvent être utilisés lors de cette étape (2) d'imprégnation. Cette étape d'imprégnation peut également être répétée au moins une fois avec des éléments de remplissage de même nature ou de nature différente du premier élément de remplissage. Des étapes d'imprégnations successives peuvent permettre de compléter la première imprégnation en remplissant par exemple les lumens et en apportant d'autres propriétés au matériau ligno-cellulosique.
- [0054] Par « répétée au moins une fois » on entend de préférence répétée de 1 à 10 fois, plus préférentiellement de 1 à 5 fois, et encore plus préférentiellement de 1 à 3 fois.
- [0055] L'étape (2) d'imprégnation peut être réalisée avec l'élément de remplissage seul ou via un vecteur d'imprégnation tel qu'un solvant permettant une meilleure diffusion de l'élément de remplissage au sein du matériau ligno-cellulosique. Le solvant utilisé lors de l'étape d'imprégnation peut être identique à celui utilisé lors de l'étape (1) de traitement chimique ou identique à celui utilisé lors de l'étape optionnelle de lavage.
- [0056] De préférence, le composé de remplissage est choisi pour les affinités qu'il

développe avec les éléments du matériau ligno-cellulosique de manière à apporter par exemple un effet plastifiant et/ou renforçant à ces derniers.

- [0057] Avantageusement, le composé de remplissage est un composé pouvant pénétrer dans les parois cellulaires du matériau ligno-cellulosique et présentant une affinité avec les polymères constitutifs du matériau ligno-cellulosique. De préférence, le composé de remplissage présente le plus d'interactions possibles avec la cellulose et/ou les hémicelluloses de manière à la (les) plastifier et potentiellement avec les autres éléments constitutifs du matériau ligno-cellulosique tels que la lignine qu'il peut venir plastifier également. Ainsi, tout composé capable de s'associer, de créer des interactions avec les éléments constitutifs de la paroi cellulaire du matériau ligno-cellulosique, notamment la cellulose et/ou les hémicelluloses, est préférentiel.
- [0058] Le composé de remplissage peut être choisi parmi les polymères, les pré-polymères, les monomères, les composés issus de l'hydrolyse des composés oxyraniques tel que l'éthylène glycol, des composés dérivés de l'aziridine tel que l'éthanolamine, les composés issus de la polymérisation des composés oxyraniques tel que le polyéthylène glycol, les composés issus de la polymérisation des composés dérivés de l'aziridine tel que la polyéthylèneimine, les polyols tels que le glycérol, les hydrates de carbone tel que le sorbitol, les liquides ioniques et les poly(liquides ioniques), les solvants eutectiques profonds, les polymères naturels tels que la cellulose, l'amidon et/ou le chitosan ainsi que leurs dérivés, les polymères synthétiques et leurs monomères tels que l'alcool polyvinylique ou les polyuréthanes, les polyacides carboxyliques tels que l'acide citrique, et leurs mélanges.
- [0059] Des exemples de polymères comprennent, mais ne sont pas limités à les oligomères, les polyéthers tel que le polyéthylène glycol, les polyols aliphatiques tel que l'alcool polyvinylique, les polyamines tels que la polyéthylèneimine, les polyuréthanes, les polyesters, et leurs mélanges.
- [0060] Des exemples de pré-polymères comprennent, mais ne sont pas limités à les polyesters diol, les polycarbonates diol, les polyalcadiènes diol, les résines époxy, les pré-polymères d'uréthanes, et leurs mélanges.
- [0061] Des exemples de monomères comprennent, mais ne sont pas limités à les composés oxyraniques, les composés aziridiniques, les composés méthacryliques, les composés acryliques, les époxy, les uréthanes, et leurs mélanges.
- [0062] Des exemples de liquides ioniques comprennent, mais ne sont pas limités à, des sels constitués d'au moins un cation organique tel que le pyridinium, le pyridazinium, le pyrimidinium, le pyrazinium, l'imidazolium, le pyrazolium, l'oxazolium, le triazolium, le thiazolium, le piperidinium, le pyrrolidinium, le quinolinium, l'isoquinolinium ou leurs dérivés, et/ou d'au moins un anion organique ou inorganique tel que les halogénures, le tétrachloroaluminate, les nitrates, l'hexafluorophosphate, le tétrafluoro-

roborate, les sulfonates, les sulfates, les thiocyanates, le dicyanamide, les carboxylates ou leurs dérivés, et leurs mélanges.

- [0063] Des exemples de sels de pyridinium comprennent, mais ne sont pas limités à, le chlorure d'éthyle de pyridinium.
- [0064] Des exemples de poly(liquides ioniques) comprennent, mais ne sont pas limités à, les polymères constitués d'un enchaînement de cations organiques tels que le pyridinium, le pyridazinium, le pyrimidinium, le pyrazinium, l'imidazolium, le pyrazolium, l'oxazolium, le triazolium, le thiazolium, le piperidinium, le pyrrolidinium, le quinolinium, l'isoquinolinium ou leurs dérivés, formant des sels avec des anions organiques ou inorganiques tel que les halogénures, le tétrachloroaluminate, les nitrates, l'hexafluorophosphate, le tétrafluoroborate, les sulfonates, les sulfates, les thiocyanates, le dicyanamide, les carboxylates ou leurs dérivés, et leurs mélanges.
- [0065] Des exemples de solvants eutectiques profonds comprennent, mais ne sont pas limités à, des mélanges d'un composé ammonium quaternaire avec un composé donneur de liaison hydrogène.
- [0066] Des exemples d'ammoniums quaternaires comprennent, mais ne sont pas limités à, le chlorure de choline, le chlorure de chlorcholine, les bêtaïnes, le chlorure d'ammonium, et leurs mélanges.
- [0067] Des exemples de composés donneurs de liaisons hydrogènes comprennent, mais ne sont pas limités à, les amides tels que l'urée, la thiourée, la méthylurée, la diméthylurée, l'acétamide, et leurs mélanges, des acides carboxyliques tels que l'acide malonique, l'acide malique, l'acide maléique, l'acide citrique, l'acide aconitique, et leurs mélanges, des alcools tels que le glycérol, l'éthylène glycol, le polyéthylène glycol, et leurs mélanges, les hydrates de carbone tels que le glucose, le fructose, le saccharose, les cyclodextrines, et leurs mélanges, et des mélanges de ceux-ci.
- [0068] Des exemples de dérivés de polymères naturels comprennent, mais ne sont pas limités à, la méthylcellulose, l'éthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, la carboxyméthylcellulose, l'acétate de cellulose, le nitrate de cellulose, l'amidon hydroxypropylé, l'amidon hydroxyéthylé, l'amidon cationique, l'amidon carboxyméthylé, l'amidon phosphaté, l'amidon acétylé, l'octenyl succinate d'amidon, et leurs mélanges.
- [0069] Le ratio entre le composé de remplissage et le matériau ligno-cellulosique peut varier selon les propriétés souhaitées.
- [0070] De préférence, le composé de remplissage est présent en une concentration comprise entre 1 % et 99 %, plus préférentiellement entre 15 % et 75 %, et encore plus préférentiellement entre 20 % et 60 % en poids par rapport au poids total du matériau ligno-cellulosique.
- [0071] L'étape (2) d'imprégnation peut être suivie d'une étape de séchage optionnelle. Le séchage peut être effectué à la suite de l'imprégnation dans le cas de l'utilisation d'un

- vecteur d'imprégnation et/ou pour permettre une polymérisation du composé de remplissage tel que des monomères. Le séchage peut également permettre de préparer le matériau ligno-cellulosique aux étapes ultérieures tel qu'un contre-collage optionnel.
- [0072] Avantageusement, à l'issue des étapes (1) de traitement et (2) d'imprégnation, le matériau ligno-cellulosique présente une amélioration de la souplesse en sollicitation tangentielle.
- [0073] Avantageusement, l'étape (3) de traitement mécanique permet de déstructurer la structure du matériau ligno-cellulosique et en particulier de cisailer la structure interne du matériau ligno-cellulosique afin de l'assouplir dans le sens axial (sens du fil). L'élément de remplissage imprégné et le matériau contrecollé optionnel peuvent permettre de conserver l'intégrité du matériau ligno-cellulosique. Au cours de cette étape, le réseau de liaisons hydrogènes présent au sein du matériau ligno-cellulosique peut être réorganisé avec l'élément de remplissage.
- [0074] Avantageusement, l'étape (3) de traitement mécanique impacte la flexibilité bi-axiale du matériau par microfissuration de la structure à l'échelle mésoscopique, et par rapprochement de l'élément de remplissage et de la structure par création de liaisons à l'échelle moléculaire.
- [0075] L'étape de traitement mécanique peut être choisie parmi, sans être limité à, le foulardage, le cintrage, le calandrage, la lamination, le gaufrage, le cloquage, l'émerisage, le moirage, le foulage, le sanforisage, le frappage, le palissonage, le froissage, et des combinaisons de ceux-ci, de préférence le calandrage.
- [0076] L'étape (3) de traitement mécanique peut être effectuée avant, pendant ou après l'étape optionnelle de contre-collage et avant, pendant ou après l'étape optionnelle de finition.
- [0077] Le calandrage est de préférence réalisé à l'aide d'une presse à bandes. De préférence, le diamètre des rouleaux de la presse est compris entre 50 cm et 10 mm. De préférence, le bois effectue entre 1 et 500 passages, préférentiellement entre 20 et 450 passages et plus préférentiellement entre 50 et 400 passages dans la presse à bandes. De préférence, la pression appliquée par les vérins de la presse à bande est comprise entre 0 et 20 bars, plus préférentiellement entre 1 et 15 bars, et encore plus préférentiellement entre 2 et 10 bars.
- [0078] Avantageusement, au cours du procédé de la présente invention, la structure mésoscopique interne du matériau ligno-cellulosique est fissurée de sorte à diminuer l'anisotropie naturelle du matériau ligno-cellulosique sans que cela ait de conséquence sur l'aspect externe de celui-ci. Le traitement mécanique permet un rapprochement plus prononcé de l'élément de remplissage avec la cellulose et/ou les hémicelluloses du matériau ligno-cellulosique qui a (ont) été rendue(s) plus accessible(s) grâce au traitement chimique. Avantageusement, ces deux traitements combinés ont pour

conséquence une augmentation de l'effet plastifiant de l'élément de remplissage sur le matériau ligno-cellulosique. Cette double action de fissuration et de pression permet ainsi d'obtenir des propriétés nouvelles de flexion du matériau ligno-cellulosique.

- [0079] De préférence, l'étape de traitement mécanique est distincte des tests visant à contrôler les propriétés mécaniques du matériau composite ligno-cellulosique susceptible d'être obtenu par le procédé tel que défini précédemment.
- [0080] Une partie des composants de la paroi cellulaire autres que la cellulose et/ou les hémicelluloses peuvent être extraits au cours de l'étape (1).
- [0081] De préférence, le procédé tel que défini précédemment comprend en outre une étape de délignification partielle du matériau ligno-cellulosique afin d'obtenir un matériau ligno-cellulosique partiellement délignifié.
- [0082] La quantité de lignine extraite peut être comprise entre 0,5 % et 99 %, de préférence entre 1 % et 50 %, et encore plus préférentiellement entre 5 % et 45 % par rapport au poids total de la lignine présente dans le matériau ligno-cellulosique.
- [0083] L'étape optionnelle de délignification partielle peut notamment permettre de diminuer la densité du matériau ligno-cellulosique et d'étendre la gamme des matériaux ligno-cellulosique utilisables. La diminution du taux de lignine peut également permettre au matériau ligno-cellulosique d'avoir plus d'affinité avec les éléments de remplissage ultérieurs.
- [0084] Le procédé tel que défini précédemment peut comprendre en outre au moins une étape choisie dans le groupe consistant en une étape de blanchiment du matériau ligno-cellulosique, une étape d'extraction partielle ou totale des extractibles et chromophores du matériau ligno-cellulosique, une étape d'activation des groupes hydroxyles du matériau ligno-cellulosique, une étape de substitution des groupes hydroxyles du matériau ligno-cellulosique, une étape d'oxydation du matériau ligno-cellulosique, une étape de réduction du matériau ligno-cellulosique, une étape de transformation du matériau ligno-cellulosique telle qu'une refente pour en diminuer l'épaisseur, et des combinaisons de ceux-ci.
- [0085] Ces étapes peuvent par exemple être effectuées avant, pendant ou après l'étape (1) de traitement, et/ou avant, pendant ou après l'étape (2) de lavage optionnelle après l'étape de traitement (1).
- [0086] Le procédé tel que défini précédemment peut comprendre en outre une étape de contre-collage d'un matériau, de préférence d'un matériau souple, sur le matériau ligno-cellulosique ou une étape de contre-collage dudit matériau composite ligno-cellulosique sur lui-même afin d'obtenir un matériau renforcé.
- [0087] Le matériau contre-collé peut être choisi parmi, sans être limité à, un textile, une peau non-tannée ou tannée telle que du cuir, du caoutchouc, du latex, une mousse, un autre matériau composite différent du matériau composite obtenu, et un mélange de ces

derniers.

- [0088] Cette étape de contre-collage peut être effectuée à la suite de l'étape (2) d'imprégnation (dans le cas où le procédé ne comprend pas d'étape de séchage optionnelle à la suite de l'étape (2) d'imprégnation) ou à la suite de l'étape de séchage optionnelle (dans le cas où le procédé comprend une étape de séchage optionnelle à la suite de l'étape (2) d'imprégnation).
- [0089] Lors de cette étape de contre-collage optionnelle, le matériau peut être contrecollé sur un élément souple permettant de garder la souplesse acquise lors de l'étape (2) d'imprégnation tout en apportant une amélioration de la résistance mécanique au matériau telle que la résistance à la déchirure. Cependant, le matériau ligno-cellulosique peut être utilisé sans étape de contre-collage supplémentaire, sa résistance pouvant être suffisante pour de nombreuses applications.
- [0090] Ce contre-collage optionnel peut être permanent ou temporaire selon que le matériau de renfort doit être présent ou non dans le matériau final ou qu'un recyclage du matériau soit envisagé.
- [0091] Ce contre-collage optionnel peut être effectué avant ou après l'étape optionnelle de transformation du matériau telle qu'une refente pour en diminuer l'épaisseur.
- [0092] De préférence, la colle utilisée lors de l'étape de contre-collage ne modifie pas la souplesse du matériau et peut être utilisée malgré les modifications apportées par l'étape (1) de traitement chimique et l'étape (2) d'imprégnation avec le composé de remplissage.
- [0093] Des exemples de colles pouvant être utilisées lors de cette étape de contre-collage comprennent, mais ne sont pas limités à, les colles vinyliques, les colles acryliques, les colles cyanoacrylates, les colles néoprènes, les colles époxy, les colles à base de silicone, les colles à base de polyuréthane, les colles à base de polymères naturels, les films thermocollants, et leurs mélanges.
- [0094] Le procédé tel que défini précédemment peut comprendre au moins une étape de finition comprenant le revêtement d'une ou plusieurs faces du matériau avec un agent protecteur et/ou une étape de traitement physique ou chimique d'une ou plusieurs faces du matériau.
- [0095] Des exemples d'étapes de traitement physique ou chimique comprennent, mais ne sont pas limités à, un traitement plasma, un traitement corona, la réaction de la surface du matériau avec des silanes, et leurs combinaisons.
- [0096] Avantagusement, l'étape de finition permet de protéger le matériau par un élément lui permettant de lui apporter des propriétés de surface telles que la coloration, la résistance mécanique (résistance aux rayures), la résistance aux UVs, l'hydrophobie (résistance à l'humidité). Cette étape de finition peut également permettre de limiter l'exsudation de l'élément de remplissage au cours du temps. Cette étape est optionnelle

dans le sens où la protection peut également être apporté par l'élément de remplissage utilisé lors de l'étape (2) d'imprégnation. Ainsi, cette étape de finition peut être réalisée lors de l'étape d'imprégnation par le remplissage des lumens par un polymère, par la dépose d'un vernis, par enduction ou par modification chimique de la surface du matériau ligno-cellulosique. Par exemple, pour améliorer la résistance aux UVs, des agents absorbeurs de rayonnements UVs peuvent être ajoutés lors de l'étape optionnelle de finition et/ou des agents antioxydants peuvent être présents dans l'élément de remplissage.

- [0097] Avantageusement, la finition apportée permet de conserver la souplesse apportée au matériau.
- [0098] Avantageusement, à la suite des opérations de transformations et avant ou après l'application de la finition, le bois est rendu suffisamment flexible pour subir des opérations de transformation habituellement non faisable sur le bois. Le matériau ainsi obtenu peut par exemple être refendu jusqu'à de très fines épaisseurs.
- [0099] De préférence, ledit matériau ligno-cellulosique est du bois.
- [0100] Le bois peut être du bois vert, du bois humide ou du bois sec tel que défini dans WO2017098149 (A1) ou dans WO2018224598 (A1). Par exemple le bois peut être du bois utilisé après stockage éventuel d'une durée plus ou moins longue (quelques jours à quelques années). Ce bois peut avoir été transformé après abattage, c'est-à-dire avoir été découpé, débité, raboté, libéré de son écorce, de son aubier ou de son duramen, ou être un bois d'ingénierie. Ce peut être également un bois âgé c'est-à-dire un bois ayant déjà servi comme par exemple du bois de construction. Ce bois peut provenir de diverses essences et espèces telles que celles définies dans WO2017098149 (A1) ou dans WO2018224598 (A1). Ce bois peut avoir subi un traitement physique ou chimique.
- [0101] Le matériau ligno-cellulosique peut, par exemple, être sous la forme d'une feuille, d'une planche, d'une plaque ou d'un placage de bois massif.
- [0102] Avantageusement, le procédé de la présente invention est un procédé d'obtention d'un matériau composite ligno-cellulosique présentant une flexibilité bi-axiale, de préférence à température ambiante, et encore plus préférentiellement permanente à température ambiante.
- [0103] Avantageusement, le procédé de la présente invention est un procédé d'obtention d'un matériau composite ligno-cellulosique présentant une flexibilité bi-axiale, de préférence à température ambiante, et encore plus préférentiellement permanente à température ambiante, améliorée par rapport au matériau ligno-cellulosique de départ.
- [0104] La présente invention concerne également un matériau composite ligno-cellulosique susceptible d'être obtenu par le procédé tel que défini précédemment.
- [0105] De préférence, ledit matériau tel que défini précédemment présente une flexibilité bi-

axiale.

- [0106] De préférence, ledit matériau tel que défini précédemment présente une flexibilité bi-axiale à température ambiante.
- [0107] De préférence, ledit matériau tel que défini précédemment présente une flexibilité bi-axiale permanente à température ambiante.
- [0108] De manière surprenante et inattendue, les présents inventeurs ont trouvé que le procédé tel que défini précédemment permettait d'obtenir un matériau ligno-cellulosique présentant une flexibilité bi-axiale permanente à température ambiante. En particulier, l'ensemble des étapes (1) à (3) permet d'éliminer la résistance naturelle du matériau ligno-cellulosique à la pliure sans perte de propriétés mécaniques et d'obtenir un matériau ligno-cellulosique présentant un aspect et un toucher naturel. Avantageusement, le procédé selon la présente invention est facile à mettre en œuvre.
- [0109] Par « flexibilité bi-axiale » on entend de préférence la déformation maximale qui peut être apporté au matériau avant sa déformation plastique.
- [0110] De préférence, le matériau tel que défini précédemment présente un rayon de courbure bi-axial compris entre 0,1 mm et 100 mm, de préférence entre 0,5 mm et 50 mm, et encore plus préférentiellement entre 1 mm et 10 mm.
- [0111] Ainsi, avantageusement, le matériau tel que défini précédemment présente un rayon de courbure très inférieur à celui du matériau initial, notamment dans le sens longitudinal.
- [0112] De préférence, le matériau tel que défini précédemment présente une épaisseur comprise entre 0,1 mm et 10 mm, de préférence entre 0,25 mm et 5 mm, et encore plus préférentiellement entre 0,5 mm et 2 mm.
- [0113] De préférence, le matériau tel que défini précédemment présente une résistance à la flexion répétée.
- [0114] De préférence, le matériau tel que défini précédemment présente une résistance en traction identique ou supérieure à celle du matériau ligno-cellulosique initial.
- [0115] De préférence, le matériau tel que défini précédemment présente une résistance aux frottements identique ou supérieure à celle du matériau ligno-cellulosique initial.
- [0116] De préférence, le matériau tel que défini précédemment, par exemple celui obtenu à l'issue des étapes optionnelles telles que le contre-collage et/ou obtenu à l'issue d'étapes d'imprégnation successives, présente une résistance à la déchirure améliorée par rapport au matériau ligno-cellulosique initial.
- [0117] De préférence, le matériau tel que défini précédemment, par exemple celui obtenu à l'issue de l'étape de finition, présente des propriétés de surface améliorées par rapport au matériau ligno-cellulosique initial.
- [0118] De préférence, le matériau tel que défini précédemment présente une capacité à être cousu, une capacité à être refendu, et une capacité à être paré, contrairement au

matériau ligno-cellulosique naturel.

- [0119] La présente invention concerne également un matériau composite ligno-cellulosique tel que défini précédemment en tant que tel.
- [0120] La présente invention concerne également l'utilisation du matériau tel que défini précédemment, pour la fabrication de pièces, contenants, revêtements ou surfaces.
- [0121] Le matériau tel que défini précédemment peut notamment être utilisé dans les industries utilisant des éléments souples pour l'habillement, notamment le domaine textile, le domaine du cuir, du packaging ou de l'automobile.

DESCRIPTION DES FIGURES

- [0122] [Fig.1] : Photographies du matériau obtenu. Cette figure montre la flexibilité bi-axiale (surfaces paraboloides hyperboliques - souplesse longitudinale) du matériau obtenu à l'issue de l'étape de traitement mécanique du procédé de l'exemple 1.
- [0123] [Fig.2] : Diagramme présentant le rayon de courbure tangentiel du matériau obtenu après chaque étape du procédé de l'exemple 1 comparativement au matériau initial utilisé.
- [0124] [Fig.3] : Diagramme présentant les propriétés mécaniques en traction du matériau obtenu à l'issue de l'étape d'imprégnation de l'exemple 1 comparativement au matériau initial utilisé.

EXEMPLES

Exemple 1 :

- [0125] Étape 1 : Traitement chimique
- [0126] Dans un réacteur en verre, une masse de 45 g d'hydroxyde de sodium est dissoute dans 450 g d'eau distillée tempérée à 5°C sous agitation. Après dissolution de l'hydroxyde de sodium, une masse de 5 g d'urée est dissoute dans la solution. La solution obtenue a une composition massique de 9% en hydroxyde de sodium, 1% en urée et 90% en eau.
- [0127] La température de la solution est ramenée à 10°C.
- [0128] Une feuille de placage d'érable sycomore de dimensions 150x150x0,6 mm est introduite dans le réacteur contenant la solution. Le traitement est ainsi réalisé pendant une durée de 6h à la température de 10°C.
- [0129] La feuille d'érable sycomore est ensuite extraite de ce milieu pour être placée dans un bain d'eau distillée à 35°C pendant 30 minutes. Cette opération est renouvelée 3 fois afin d'obtenir un pH neutre.
- [0130] Étape 2 : Imprégnation
- [0131] La feuille de bois traitée chimiquement est ensuite plongée dans une solution à 50% de polyéthylène glycol 400 pendant 72h à 25°C. La feuille est ensuite extraite de ce bain puis séchée à 103°C pendant 24h puis à 25°C pendant 1 semaine.

[0132] Étape 3 : Traitement mécanique

[0133] La feuille de bois imprégnée est ensuite introduite dans une presse à bande composée de 10 rouleaux de 25 cm de diamètre avec une pression de 5 bars. La feuille de bois ainsi obtenue présente une flexibilité bi-axiale et peut être déformée de façon répétée sans que la feuille ne soit rompue.

[0134] Le rayon de courbure a été mesuré par des tiges de diamètres dégressifs sur des éprouvettes rectangulaires de 100 mm par 50 mm.

[0135] La contrainte à la rupture a été mesurée par une machine de traction (Testometric X350) selon la méthode ISO 527.

[0136] Les caractéristiques du matériau obtenu sont présentées dans le tableau 1 et aux figures 1 à 3.

[0137] [Tableaux1]

Propriété	Orientation à 0°		Orientation à 90°	
	Bois initial	Bois modifié	Bois initial	Bois modifié
Rayon de courbure sans rupture de fibres	40 mm	5 mm	5 mm	Pliable en 2 sans rupture de fibres
Contrainte à la rupture	47 MPa	52 MPa	6 MPa	3 MPa

Revendications

- [Revendication 1] Procédé d'obtention d'un matériau composite ligno-cellulosique comprenant les étapes suivantes :
- une étape (1) d'hydratation partielle et/ou de dissolution partielle de la cellulose et/ou des hémicelluloses présente(s) dans le matériau ligno-cellulosique,
 - une étape (2) d'imprégnation par au moins un composé de remplissage du matériau ligno-cellulosique issu de l'étape (1), et
 - une étape (3) de mise en œuvre du matériau ligno-cellulosique issu de l'étape (2),
- ledit procédé comprenant une étape de régénération in-situ de la cellulose et/ou des hémicelluloses à l'issue de l'étape (1) et/ou lors de l'étape d'imprégnation (2).
- [Revendication 2] Procédé de fabrication d'un matériau composite ligno-cellulosique selon la revendication 1, caractérisé en ce que :
- l'étape (1) est une étape de traitement chimique d'un matériau ligno-cellulosique permettant d'hydrater et/ou de dissoudre partiellement la cellulose et/ou les hémicelluloses présente(s) dans le matériau ligno-cellulosique,
 - l'étape (2) est une étape d'imprégnation par au moins un composé de remplissage du matériau ligno-cellulosique issu de l'étape (1), et
 - l'étape (3) est une étape de mise en œuvre par traitement mécanique du matériau ligno-cellulosique issu de l'étape (2),
- ledit procédé comprenant une étape de régénération in-situ de la cellulose et/ou des hémicelluloses à l'issue de l'étape (1) et/ou lors de l'étape d'imprégnation (2).
- [Revendication 3] Procédé de fabrication d'un matériau composite ligno-cellulosique selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que :
- l'étape (1) est une étape de traitement chimique d'un matériau ligno-cellulosique à l'aide d'au moins un solvant choisi parmi les solvants aqueux non-dérivatisants, les solvants non-aqueux non-dérivatisants, les solvants dérivatisants, et leurs mélanges, permettant d'hydrater et/ou de dissoudre partiellement la cellulose et/ou les hémicelluloses présente(s) dans le matériau ligno-cellulosique,
 - l'étape (2) est une étape d'imprégnation par au moins un composé de remplissage du matériau ligno-cellulosique issu de l'étape (1) de sorte à plastifier la cellulose et/ou les hémicelluloses présente(s) dans le

matériau ligno-cellulosique, et

- l'étape (3) est une étape de mise en œuvre par traitement mécanique du matériau ligno-cellulosique issu de l'étape (2) visant à déstructurer la structure interne du matériau ligno-cellulosique, ledit procédé comprenant une étape de régénération in-situ de la cellulose et/ou des hémicelluloses à l'issue de l'étape (1) et/ou lors de l'étape d'imprégnation (2).

[Revendication 4]

Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le composé de remplissage est choisi parmi les polymères, les pré polymères, les monomères, les composés issus de l'hydrolyse des composés oxyraniques tel que l'éthylène glycol, des composés dérivés de l'aziridine tel que l'éthanolamine, les composés issus de la polymérisation des composés oxyraniques tel que le polyéthylène glycol, les composés dérivés de l'aziridine tel que la polyéthylèneimine, les polyols tels que le glycérol, les hydrates de carbone tel que le sorbitol, les liquides ioniques et les poly(liquides ioniques), les solvants eutectiques profonds, les polymères naturels tels que la cellulose, l'amidon et/ou le chitosan, les polymères synthétiques et leurs monomères tels que l'alcool polyvinylique ou les polyuréthanes, les polyacides carboxyliques tels que l'acide citrique, et leurs mélanges.

[Revendication 5]

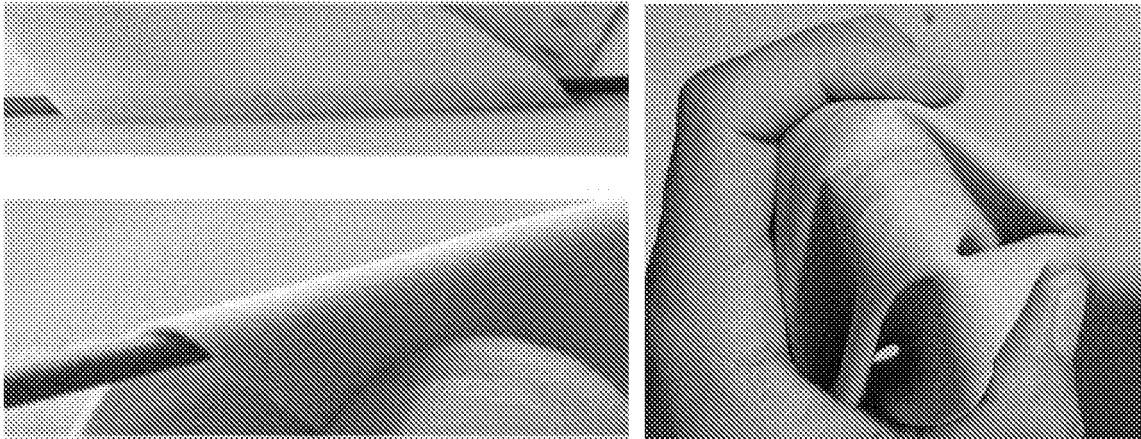
Procédé selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce que le solvant aqueux non-dérivant est choisi parmi les solutions aqueuses de complexes de métaux de transition tels que l'hydroxyde de cuprammonium, l'hydroxyde de cupriéthylènediamine et leurs mélanges, les solutions aqueuses d'hydroxydes d'ammonium tels que le l'hydroxyde de tétraéthylammonium, les solutions aqueuses d'hydroxydes alcalins tels que l'hydroxyde de sodium, les solutions aqueuses d'acides minéraux tels que l'acide sulfurique, l'acide phosphorique et leurs mélanges, les solutions aqueuses de sels tels que le chlorure de zinc, le chlorure de lithium, le chlorure de sodium et leurs mélanges, les solutions aqueuses d'urée et ses dérivés tels que la thiourée, et leurs mélanges.

[Revendication 6]

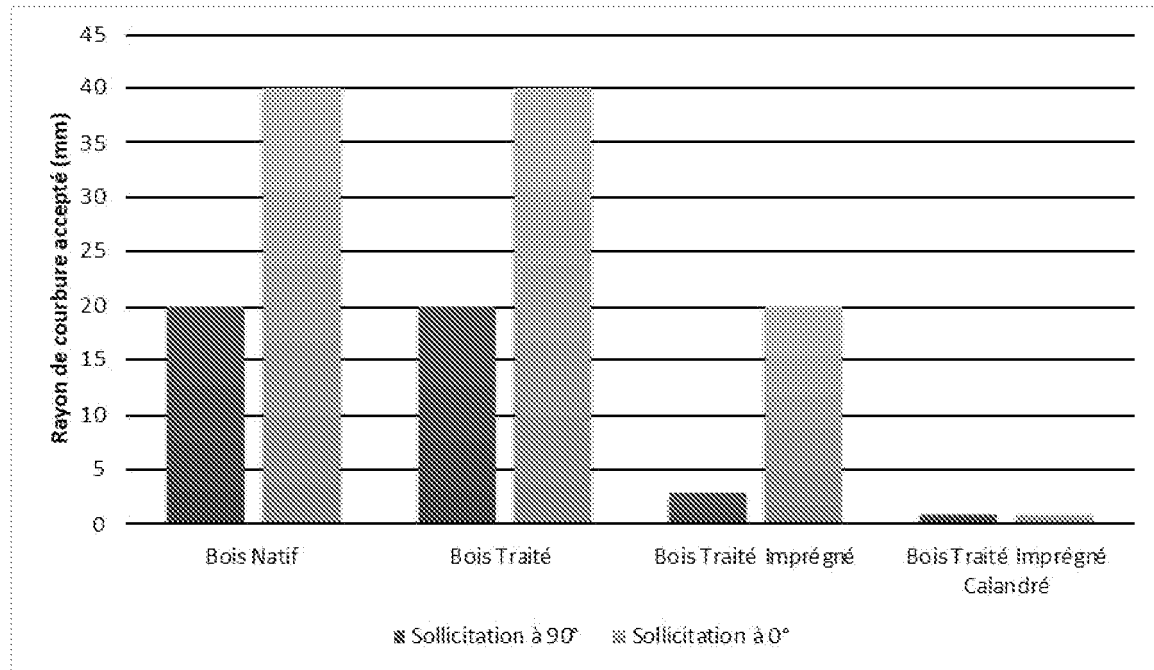
Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, caractérisé en ce que le solvant non-aqueux non-dérivant est choisi parmi les liquides ioniques, les poly(liquides ioniques), les solvants organiques tels que l'oxyde de méthylmorpholine, le diméthylacétamide, l'ammoniaque, le diméthylsulfoxyde, les solvants eutectiques profonds, et leurs mélanges.

- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 6, caractérisé en ce que l'étape de traitement mécanique est choisie parmi le foulardage, le cintrage, le calandrage, la lamination, le gaufrage, le cloquage, l'émerisage, le moirage, le foulage, le sanforisage, le frappage, le palissonage, le froissage, et des combinaisons de ceux-ci, de préférence le calandrage.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend en outre au moins une étape choisie dans le groupe consistant en une étape de blanchiment du matériau ligno-cellulosique, une étape d'extraction partielle ou totale des extractibles et chromophores du matériau ligno-cellulosique, une étape d'activation des groupes hydroxyles du matériau ligno-cellulosique, une étape de substitution des groupes hydroxyles du matériau ligno-cellulosique, une étape d'oxydation du matériau ligno-cellulosique, une étape de réduction du matériau ligno-cellulosique, une étape de transformation du matériau ligno-cellulosique, et des combinaisons de ceux-ci.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape de contre-collage d'un matériau sur le matériau ligno-cellulosique ou une étape de contre-collage dudit matériau composite ligno-cellulosique sur lui-même afin d'obtenir un matériau renforcé.
- [Revendication 10] Matériau composite ligno-cellulosique susceptible d'être obtenu par le procédé tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.
- [Revendication 11] Matériau selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il présente une flexibilité bi-axiale à température ambiante.
- [Revendication 12] Utilisation du matériau tel que défini selon la revendication 10 ou 11, pour la fabrication de pièces, contenants, revêtements ou surfaces.

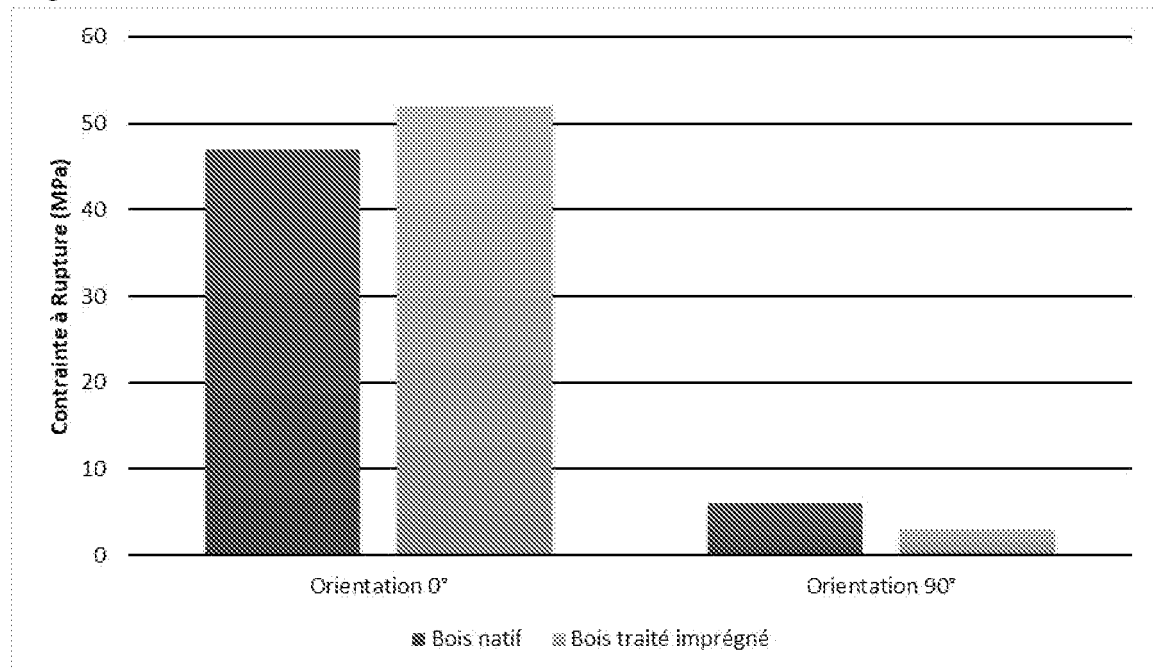
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE PARTIEL**

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

N° d'enregistrement
national

FA 909417

FR 2208245

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	CN 108 367 451 A (BOITOUZET TIMOTHEE) 3 août 2018 (2018-08-03) * alinéa [0066]; revendications 1,3,6,7,15 * -----	1-8, 10-12	C08L97/02 C08L1/02 C08L5/14 B27K3/08 B27K3/34
X	CN 105 670 026 A (INST CHEMISTRY CAS; SHANDONG HENGLIAN NEW MAT CO LTD) 15 juin 2016 (2016-06-15) * alinéa [0047]; revendications 1,2 * -----	1-4, 6, 7, 10	B27N3/00
X	AU 2020 101 565 A4 (GUANGDONG BIOENGINEERING INSTITUTE GUANGZHOU SUGARCANE INDUSTRY RES IN) 10 septembre 2020 (2020-09-10) * pages 2,3; revendication 1; figure 1 * -----	1, 2, 5, 7, 10	
X	US 2021/017675 A1 (MERCADER CÉLIA [FR] ET AL) 21 janvier 2021 (2021-01-21) * alinéa [0100]; revendications 1,5 * -----	1-3, 5, 7, 10	
X	WO 2021/247245 A1 (UNIV TEXAS TECH SYSTEM [US]) 9 décembre 2021 (2021-12-09) * revendications 1,5,16,17 * -----	1-5, 7, 10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) B27K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
29 mars 2023		Michel, Marine	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B**

Numéro de la demande

FA 909417
FR 2208245

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

1. revendications: 2-8 (complètement); 1, 10-12 (en partie)

Procédé d'obtention d'un matériau composite ligno-cellulosique comprenant (a) une étape de dissolution partielle de la cellulose et/ou des hémicelluloses, (b) une étape d'imprégnation par au moins un composé de remplissage du matériau ligno-cellulosique, (c) une étape de mise en oeuvre par traitement mécanique où l'étape de dissolution est un traitement chimique réalisé à l'aide de solvants non-dérivatisants, afin d'obtenir un matériau ligno-cellulosique souple i.e ayant une flexibilité bi-axiale permanente à température ambiante tout en conservant un aspect et un toucher naturel.

2. revendications: 9 (complètement); 1, 10-12 (en partie)

Procédé d'obtention d'un matériau composite ligno-cellulosique comprenant (a) une étape de dissolution partielle de la cellulose et/ou des hémicelluloses, (b) une étape d'imprégnation par au moins un composé de remplissage du matériau ligno-cellulosique, (c) une étape de mise en oeuvre par traitement mécanique où la matière lignocellulosique comprend des particules/fibres de bois explosées à la vapeur, afin d'obtenir un matériau ligno-cellulosique renforcé.

La première invention a été recherchée.

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2208245 FA 909417**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **29-03-2023**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 108367451	A	03-08-2018	BR 112018011430 A2	27-11-2018
			CA 3006341 A1	15-06-2017
			CN 108367451 A	03-08-2018
			CN 113442250 A	28-09-2021
			EP 3386697 A1	17-10-2018
			EP 3656520 A1	27-05-2020
			FR 3044577 A1	09-06-2017
			JP 7086850 B2	20-06-2022
			JP 2019505420 A	28-02-2019
			JP 2022069445 A	11-05-2022
			PL 3386697 T3	01-06-2020
			RU 2018124803 A	09-01-2020
			US 2018370071 A1	27-12-2018
			US 2019077040 A1	14-03-2019
			US 2022134596 A1	05-05-2022
			WO 2017098149 A1	15-06-2017

CN 105670026	A	15-06-2016	AUCUN	

AU 2020101565	A4	10-09-2020	AU 2020101565 A4	10-09-2020
			CN 110559956 A	13-12-2019

US 2021017675	A1	21-01-2021	CN 111936680 A	13-11-2020
			EP 3728711 A1	28-10-2020
			FR 3075227 A1	21-06-2019
			JP 2021507139 A	22-02-2021
			KR 20200126361 A	06-11-2020
			US 2021017675 A1	21-01-2021
			WO 2019122648 A1	27-06-2019

WO 2021247245	A1	09-12-2021	EP 4157932 A1	05-04-2023
			WO 2021247245 A1	09-12-2021
