(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
3 janvier 2014 (03.01.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/001699 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08B 15/00 (2006.01) *C08B 15/08* (2006.01)
C08B 15/02 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2013/051467

(22) Date de dépôt international :
24 juin 2013 (24.06.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1255997 25 juin 2012 (25.06.2012) FR

(71) Déposant : **INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE** [FR/FR]; 46, Avenue Félix Viallet, F-38000 Grenoble (FR).

(72) Inventeurs : **BRAS, Julien**; 15, Rue Jean Prévost, F-38000 Grenoble (FR). **BELGACEM, Naceur**; 53, Chemin des Rivollets, F-38320 Brie Et Angonnes (FR). **MISSOUM, Karim**; 14, Rue de la Libération, F-38100 Grenoble (FR).

(74) Mandataire : **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,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : PROCESS FOR MANUFACTURING A FIBRILLATED CELLULOSE POWDER SUITABLE FOR BEING DISPERSED IN AN AQUEOUS MEDIUM

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'UNE POUDRE DE CELLULOSE FIBRILLEE ADAPTEE A ETRE DISPERSEE EN MILIEU AQUEUX

(57) Abstract : The invention relates to a process for manufacturing a fibrillated cellulose powder suitable for being dispersed in an aqueous medium, comprising a step (12) of adding a monovalent salt to a fibrillated cellulose suspension, followed by a lyophilisation step (14).

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de fabrication d'une poudre de cellulose fibrillée adaptée à être dispersée en milieu aqueux, comprenant une étape d'ajout (12) d'un sel monovalent à une suspension de cellulose fibrillée suivie d'une étape de lyophilisation (14).

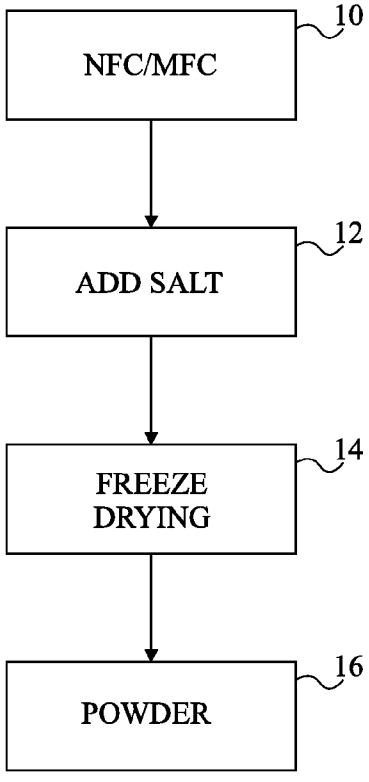


Fig 1

WO 2014/001699 A1

DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, 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, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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))*

PROCEDE DE FABRICATION D'UNE POUDRE DE CELLULOSE FIBRILLEE ADAPTEE A ETRE DISPERSEE EN MILIEU AQUEUX

Domaine de l'invention

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'une poudre de cellulose fibrillée adaptée à être dispersée en milieu aqueux. Plus particulièrement, la présente invention concerne un tel procédé permettant de former une poudre de cellulose nanofibrillée ou microfibrillée.

Exposé de l'art antérieur

La cellulose est un polymère que l'on trouve en grande quantité dans la biomasse, et notamment dans les parois des cellules végétales. Elle est constituée de chaînes de glucose liées de manière linéaire (liaison β-1,4) pour former des macromolécules qui s'agencent naturellement en microfibrilles. De nombreuses utilisations et applications de la cellulose sont connues. Outre les applications classiques telles que la fabrication de papier, de textile ou d'emballages, il a été proposé de modifier la forme de la cellulose pour d'autres applications.

Notamment, il a été proposé de transformer la cellulose en cellulose fibrillée. Lorsque les fibres présentent des diamètres nanométriques, la cellulose fibrillée est connue sous l'acronyme NFC, ou nanofibres de cellulose, de l'anglais

NanoFibrillated Cellulose ou sous l'acronyme MFC, de l'anglais MicroFibrillated Cellulose. La cellulose peut également être transformée en cristaux de cellulose, plus connus sous l'acronyme NCC (ou "whiskers"), de l'anglais NanoCristalline Cellulose.

Les fibres contenues dans la cellulose fibrillée ont typiquement une longueur comprise entre 0,5 et 2 µm et un diamètre compris entre 5 et 70 nm, et sont constituées d'un groupement de chaînes de glucose. La cellulose fibrillée est constituée de régions cristallines et de régions amorphes. Des nanocristaux de cellulose (NCC) ont, quant à eux, une longueur comprise entre 50 et 500 nm et un diamètre compris entre 5 et 10 nm.

On notera que, dans la suite de la description, le terme "cellulose fibrillée" sera utilisé indifféremment pour de la cellulose nanofibrillée ou microfibrillée.

Pour obtenir de la cellulose fibrillée (NFC ou MFC), une étape de traitement mécanique est réalisée sur un mélange de fibres de cellulose mises en suspension (pulpées), par exemple de bois. Cette étape est une désintégration mécanique des fibres de cellulose, par exemple par friction des fibres, généralement réalisée dans une machine d'homogénéisation ou de friction. Des prétraitements peuvent être réalisés avant ou après cette étape de friction, par exemple des traitements enzymatiques ou chimiques tel qu'une carboxyméthylation, en fonction de l'application finale désirée de la cellulose fibrillée.

Les cristaux de cellulose (NCC) sont quant à eux obtenus à l'aide de traitements chimiques, par exemple par hydrolyse de la cellulose avec un traitement à l'acide sulfurique.

Les cristaux de cellulose et la cellulose fibrillée présentent des propriétés bien distinctes liées à leurs différentes morphologies, dimensions et cristallinités. Notamment, les cristaux de cellulose peuvent être utilisés dans la fabrication de vernis ou dans l'anti-contrefaçon grâce à leur

organisation en cristaux liquides, ce qui n'est pas le cas des MFC.

La cellulose fibrillée se présente en suspension sous la forme d'un gel épais. Une application de ce matériau consiste à étaler ce gel puis à évaporer l'eau restante dans ce gel, ce qui permet d'obtenir des films transparents ou translucides dont les propriétés mécaniques et/ou physico-chimiques sont intéressantes. Notamment, de tels films présentent de bonnes propriétés en termes de résistance mécanique. D'autres propriétés de ces films peuvent être obtenues en modifiant le procédé de fabrication de la cellulose fibrillée (par exemple par des prétraitements).

Cependant, un inconvénient majeur de la cellulose fibrillée en suspension dans l'eau est que les gels contenant cette cellulose fibrillée n'en contiennent qu'un faible pourcentage, typiquement de 1 à 3 % en poids. Ceci rend le transport de la cellulose fibrillée particulièrement coûteux.

En outre, une fois des films en cellulose fibrillée formés, il n'est plus possible de revenir à la forme initiale en gel. En effet, lors de la formation de films, des liaisons hydrogène fortes se créent entre les parties amorphes de la cellulose. La re-dispersion de tels films dans un milieu aqueux n'est pas possible directement, même en réalisant une agitation forte de la suspension produite.

Ainsi, un besoin existe d'un procédé permettant d'obtenir de la cellulose fibrillée sous une forme facilement transportable et à moindre coût.

Il a été proposé de transformer de la cellulose fibrillée en une poudre par des procédés de greffages chimiques ou d'encapsulation de la cellulose fibrillée. Cela consiste dans le deuxième cas à sécher un gel de cellulose fibrillée après avoir introduit un produit encapsulant, soluble dans l'eau, dans la suspension. Dans le premier cas, ces procédés de greffage chimique de surface peuvent être des procédés d'estérification ou de carbanilation. Cependant, ces procédés sont particu-

lièrement complexes et coûteux à mettre en oeuvre, et la cellulose fibrillée obtenue une fois dispersée présente des caractéristiques différentes de la cellulose fibrillée initiale.

Il a également été proposé de pulvériser (en anglais "spray drying") un gel de cellulose fibrillée pour former des amas secs de cellulose fibrillée. Ces amas sont plus facilement transportables que le gel de cellulose fibrillée, mais ont l'inconvénient de ne contenir que peu des celluloses fibrillées agglomérées entre elles. En outre, une bonne dispersion de la poudre obtenue en milieu aqueux n'est actuellement pas démontrée.

Résumé

Un objet d'un mode de réalisation est de prévoir un procédé de fabrication d'une poudre de cellulose fibrillée adaptée à être dispersée en milieu aqueux.

Un objet d'un mode de réalisation est de prévoir un tel procédé permettant la formation d'une poudre qui, une fois dispersée en milieu aqueux, présente des propriétés identiques au produit initial.

Un objet d'un mode de réalisation est de prévoir un procédé peu coûteux.

Un autre objet d'un mode de réalisation est de prévoir un procédé de dispersion d'une poudre obtenue par ce procédé de fabrication.

Ainsi, un mode de réalisation de la présente invention prévoit un procédé de fabrication d'une poudre de cellulose fibrillée adaptée à être dispersée en milieu aqueux, comprenant une étape d'ajout d'un sel monovalent à une suspension de cellulose fibrillée suivie d'une étape de lyophilisation.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, l'ajout de sel monovalent est réalisé à une concentration comprise entre 5 et 20 mmol/L.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, le sel monovalent est choisi dans le groupe comprenant le

chlorure de sodium, le chlorure de potassium et le chlorure de lithium.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, la suspension de cellulose fibrillée comprend, en poids, entre 1 et 3 % de cellulose fibrillée.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, l'étape d'ajout de sel est précédée d'une étape de prétraitement de la cellulose fibrillée en suspension.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, le prétraitement de la cellulose fibrillée est un prétraitement enzymatique ou chimique, par exemple une carboxyméthylation.

Un mode de réalisation de la présente invention prévoit en outre un procédé de dispersion d'une poudre de cellulose fibrillée obtenue par le procédé de fabrication ci-dessus, comprenant une étape d'incorporation de la poudre dans un milieu aqueux suivie d'une étape d'agitation de la suspension obtenue.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, le procédé de dispersion comprend en outre une étape ultérieure de dialyse.

Brève description des dessins

Ces objets, 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 les figures jointes parmi lesquelles :

la figure 1 est un schéma sous forme de blocs illustrant des étapes d'un procédé de fabrication d'une poudre de cellulose fibrillée selon un mode de réalisation ;

la figure 2 est un schéma sous forme de blocs illustrant des étapes d'un procédé de dispersion d'une poudre formée par le procédé de la figure 1 ;

la figure 3 illustre différents résultats obtenus, notamment à l'aide du procédé de fabrication de la figure 1, en fonction du pH de la suspension initiale de cellulose fibrillée ;

la figure 4 est une vue agrandie du résultat d'une tentative de dispersion dans un milieu aqueux d'un film de cellulose fibrillée ;

les figures 5A à 5D et 6A à 6D sont des agrandissements de films de cellulose fibrillée formés à partir de poudre de cellulose fibrillée dispersée en milieu aqueux ; et

les figures 7A à 7C et 8 sont des courbes de viscosité en fonction du taux de cisaillement de différents échantillons obtenus après dispersion d'une poudre formée par le procédé de la figure 1.

Description détaillée

On prévoit ici un procédé de fabrication d'une poudre de cellulose fibrillée adaptée à être re-dispersée en milieu aqueux, la forme de poudre assurant un transport aisé et peu coûteux.

La figure 1 est un schéma sous forme de blocs illustrant un procédé de fabrication d'une poudre de cellulose fibrillée selon un mode de réalisation.

A une première étape 10, on part d'une suspension de cellulose fibrillée (NFC ou MFC) sous forme d'un gel. Une étape 12 (ADD SALT) consiste à ajouter, dans la suspension de cellulose fibrillée, un sel monovalent, par exemple du chlorure de sodium NaCl, du chlorure de potassium KCl ou encore du chlorure de lithium LiCl. Le sel est ajouté à une quantité comprise entre 5 et 20 mmol/L, par exemple à 10 mmol/L.

Une étape ultérieure 14 consiste à lyophiliser (FREEZE DRYING) le gel obtenu, c'est-à-dire à congeler la suspension obtenue et réaliser un séchage provoquant la sublimation de l'eau contenue dans le gel. Ceci permet l'obtention d'une poudre à une étape 16 (POWDER).

Avantageusement, l'ajout d'un sel dans la suspension permet de limiter la formation de liaisons hydrogène entre les chaînes de glucose constituant la cellulose fibrillée, ainsi que de limiter la formation de liaisons hydrogène fortes à partir des groupements carboxyles (COOH) qui se trouvent régulièrement

répartis sur les chaînes de glucose (impureté hémicellulose sous forme de traces). En effet, l'atome d'hydrogène des groupements carboxyles est remplacé par le cation présent dans le sel, ce qui limite la formation de liaisons pendant l'étape ultérieure de séchage par lyophilisation. Par exemple, si on utilise du chlorure de sodium comme sel, des ions Na^+ se dissolvent dans la suspension de cellulose fibrillée et s'associent avec les ions carboxylates pour former des groupements $-COO^-/Na^+$.

Avantageusement, la réalisation d'un procédé tel que décrit en figure 1 assure la formation d'une poudre de cellulose fibrillée adaptée à être dispersée en milieu aqueux pour la formation d'un gel présentant des propriétés identiques au gel initial utilisé pour la formation de la poudre. Ceci sera décrit plus en détail ci-après.

Plus particulièrement, le procédé de la figure 1 pourra être réalisé de la façon suivante : à partir d'un gel de cellulose fibrillée, on peut réaliser une dilution de ce gel par ajout d'eau distillée pour obtenir une suspension plus fluide. Après contrôle du pH, le sel est ensuite ajouté. L'étape de lyophilisation peut être réalisée par exemple à une température de -81°C.

La figure 2 est un schéma sous forme de blocs illustrant un procédé de dispersion dans un milieu aqueux d'une poudre formée par le procédé de la figure 1.

A une étape 20 (POWDER+WATER), une poudre obtenue par le procédé de la figure 1 est intégrée dans un milieu aqueux, par exemple de l'eau. On notera que le mélange obtenu pourra avoir un rapport, en poids, de 1 % de cellulose fibrillée. Une étape ultérieure 22 (MIX) consiste à agiter fortement la suspension obtenue, ce qui permet d'obtenir, à une étape 24 (NFC/MFC), un gel de cellulose fibrillée de même consistance que le gel initial.

Avantageusement, le sel ajouté dans la suspension lors de la formation de la poudre se dissout dans le milieu aqueux, ce qui assure l'obtention du gel de cellulose fibrillée. On

notera que, si on réalise un séchage classique de ce gel pour former un film de cellulose fibrillée, les molécules de sel ne perturbent pas la formation de liaisons hydrogène et de liaisons entre groupements carboxyles pour l'obtention du film.

Une variante de réalisation consiste, entre les étapes 22 et 24, à réaliser une étape 26 de dialyse (DIALYSIS) de la suspension obtenue, après l'étape d'agitation 22, pour éliminer le sel résiduel dans la suspension après dispersion. A titre d'exemple, la dialyse peut être réalisée pendant 24 heures.

La figure 3 illustre différents résultats obtenus notamment à l'aide du procédé de fabrication de la figure 1, en fonction du pH de la suspension initiale de cellulose fibrillée. Pour modifier le pH de la suspension initiale, on peut ajouter par exemple de l'hydroxyde de sodium dans cette suspension.

Plus particulièrement, la figure 3 illustre le résultat obtenu lorsque l'on cherche à disperser un film de cellulose fibrillée dans un milieu aqueux et lorsque l'on cherche à disperser une poudre de cellulose fibrillée obtenue par l'un des procédés décrits en relation avec la figure 2 dans un milieu aqueux.

Dans ces exemples, la cellulose fibrillée est obtenue à partir d'une pulpe de bois blanchie comprenant, en poids, 60 % de feuillus et 40 % de résineux.

En figure 3, un premier échantillon 10 comprend un gel de cellulose fibrillée (gel initial). Comme on peut le voir dans cette figure, le gel 10 est particulièrement visqueux, bien que comprenant un faible pourcentage de cellulose fibrillée (inférieur à 3 %).

Dans l'exemple de la figure 3, quatre échantillons 30 de poudre sont présentés, obtenus par lyophilisation d'un gel 10 présentant, respectivement, un pH de 4, 6, 8 et 10 (sans ajout de sel). La référence 32 illustre le résultat d'une tentative de dispersion des quatre échantillons de poudre 30 dans une solution aqueuse, après agitation. Comme on peut le voir, les échantillons 32 obtenus à divers pH ne se dispersent pas dans la

solution aqueuse : 30 secondes après l'agitation, un effet de sédimentation apparaît.

A partir d'une autre partie du gel 10, on réalise le procédé de la figure 1 sur des échantillons du gel 10 présentant respectivement des pH de 4, 6, 8 et 10. La référence 34 illustre le résultat obtenu après réalisation du procédé de la figure 1. On obtient une poudre, quel que soit le pH du gel de cellulose fibrillée initial. La référence 36 illustre le résultat d'une dispersion des quatre échantillons de poudre 34 dans une solution aqueuse, après agitation. Les échantillons 36 obtenus à divers pH semblent à première vue correctement se re-disperser dans la solution aqueuse, et aucun effet de sédimentation n'apparaît.

La référence 38 illustre le résultat obtenu à partir des échantillons référencés 36 après réalisation de l'étape 26 de dialyse. On remarque une conservation de la consistance de gel et aucun effet de sédimentation.

La figure 4 est une vue agrandie au microscope du résultat d'une tentative de formation d'un film de cellulose fibrillée après re-dispersion dans un milieu aqueux de la poudre de cellulose fibrillée des échantillons 30 (tentative de formation d'un film à partir des échantillons 32).

On notera que les résultats de la figure 4, des figures 5A à 5D et des figures 6A à 6D sont obtenues par microscopie à balayage (plus connue sous l'acronyme SEM, de l'anglais Scanning Electron Microscopy) intégrant un canon à émission de champ. En ce qui concerne la figure 4, l'acquisition a été réalisée avec une tension d'accélération de 3 kV pour une distance de travail de 6,4 mm. Une gouttelette de la suspension diluée a été déposée sur un substrat recouvert d'une bande de carbone et a été recouverte, après séchage, d'une couche de 2 nm d'un alliage d'or et de palladium. Pour caractériser les échantillons des figures 5A à 5D et 6A à 6D, une analyse dispersive en énergie (EDX, de l'anglais Energy dispersive X-ray Spectrometry) est couplée au microscope pour l'identification de

la distribution du sel à la surface de l'échantillon. Pour réaliser les analyses, une tension de 15 kV combinée avec un faible vide ($5,6.10^{-4}$ Torr) est utilisée. Une goutte de chaque suspension a été déposée sur un substrat recouvert d'une bande de carbone et a été séchée pour formation d'un film.

L'agrandissement de la figure 4 est réalisé sur un film formé par évaporation d'une suspension 32 de pH initial égal à 8. On voit dans cet agrandissement que le film obtenu ne contient pas de cellulose fibrillée (pas de présence de fibres), mais des agrégations de portions de film ciselées. Ceci est dû à la formation de liaisons hydrogène lors de la lyophilisation permettant de former les poudres 30, ces liaisons étant maintenues lors de la tentative de dispersion.

Les figures 5A à 5D sont des agrandissements de films de cellulose fibrillée obtenus par évaporation des échantillons de cellulose fibrillée 36 dispersés de la figure 3, en fonction du pH de la suspension initiale 10 et sans réalisation d'une étape de dialyse.

Dans ces figures, on voit bien réapparaitre les fibrilles de cellulose qui sont, pour certains échantillons, entremêlés avec des cristaux de sel (référence 40 en figure 5B et 5D).

Les fibrilles obtenues présentent des diamètres de l'ordre de 23 nm, à plus ou moins 8 nm, ce qui correspond bien à l'échantillon de base. Aucun amas ne se forme, comme dans le cas de la figure 4, ce qui prouve l'effet du sel comme bloqueur de liaisons hydrogène facilitant la re-dispersion.

On notera que la forme du film de cellulose fibrillée semble optimale pour un pH autour de 8. En effet, lorsque le pH de l'échantillon initial est égal ou inférieur à 4, aucun ion carboxylate n'est présent en surface des chaînes de glucose. Ainsi, lors de l'ajout du sel, celui-ci fait effet sur les liaisons hydrogène, mais le cation du sel ne réagit pas avec les groupements -COOH. A un pH égal à 6, quelques ions carboxylates sont présents sur la cellulose fibrillée, ce qui implique une

combinaison avec les cations du sel, et limite la formation de liaisons entre groupements carboxyles. La valeur optimale de combinaison avec le sel est obtenue à pH égal à 8, pour lequel la plupart des ions carboxylates sont disponibles.

Les figures 6A à 6D sont des agrandissements de films de cellulose fibrillée obtenus par évaporation des échantillons de cellulose fibrillée 38 dispersés de la figure 3, en fonction du pH de la suspension initiale, après réalisation d'une étape de dialyse.

On remarque de ces figures que la dialyse a permis l'élimination des différents cristaux de sel. On notera que la cellulose fibrillée conserve des dimensions proches de l'échantillon initial, c'est-à-dire des longueurs comprise entre 1 et 2 µm et un diamètre de l'ordre de 21 nm, à plus ou moins 9 nm.

Les figures 7A à 7C et 8 sont des courbes de la viscosité (en Pa.s) d'un échantillon en fonction du taux de cisaillement appliqué à l'échantillon (en s^{-1}). Ces mesures sont obtenues en utilisant un rhéomètre calibré, l'échantillon de cellulose fibrillée en suspension étant placé dans un contenant fermé évitant l'évaporation de l'eau, et donc évitant la formation de films de cellulose fibrillée.

L'idée ici est de limiter les liaisons (hydrogène et covalentes) pendant la lyophilisation, mais également de permettre la régénération de ces liaisons une fois la cellulose fibrillée en poudre re-dispersée en milieu aqueux. Des analyses rhéologiques permettent de vérifier ce point : on cherche ici à étudier la viscosité du gel obtenu qui est directement image du nombre de liaisons hydrogène formées lors de la dispersion. Plus il y a agrégation entre les fibrilles, du fait des nombreuses liaisons hydrogène, plus la viscosité en suspension est faible.

En figures 7A à 7C est illustrée la viscosité d'échantillons issus de cellulose fibrillée présentant des pH variant entre 4 et 10, en fonction du taux de cisaillement appliqué à l'échantillon. Plus particulièrement, la figure 7A

illustre la viscosité pour des échantillons 32 (obtenus après tentative de dispersion de la poudre 30), la figure 7B la viscosité pour les échantillons 36 non dialysés (obtenus après dispersion de poudre de cellulose fibrillée formée par le procédé de la figure 1) et la figure 7C la viscosité pour les échantillons 38 dialysés (obtenus après dispersion de poudre de cellulose fibrillée formée par le procédé de la figure 1).

Comme on peut le voir dans ces figures, la viscosité des échantillons 32 (figure 7A) est de l'ordre du dixième de la viscosité des échantillons 36 et 38 (figures 7B et 7C).

La figure 8 reprend une comparaison entre différents échantillons, une première courbe 50 illustrant la viscosité de l'échantillon initial 10, avant réalisation du procédé de la figure 1, une courbe 52 illustrant la viscosité d'un échantillon de cellulose fibrillée obtenu après formation d'une poudre par le procédé de la figure 1 et dispersion de cette poudre selon le procédé de la figure 2 (échantillon 36 ou 38), et une courbe 54 illustrant la même courbe pour un échantillon 32.

Dans cette figure, on remarque que les propriétés des échantillons 10 et 36/38 sont quasi identiques, tandis que la viscosité de l'échantillon 32 est bien plus faible. La viscosité du gel, et donc sa capacité à former des liaisons hydrogène, ne sont donc pas affectées par le passage par l'état de poudre.

Une diffractométrie aux rayons X (en anglais X-ray diffraction) permet également de déterminer que le procédé proposé ici permet d'obtenir un gel de cellulose fibrillée présentant des propriétés en termes de diffraction identiques au gel initial, quel que soit le pH du gel initial. En effet, par diffractométrie, on obtient que l'index de cristallinité n'est pas modifié par la présence de sel dans le gel. Ainsi, la structure cristalline n'est pas modifiée et la qualité des cristaux présents de la cellulose fibrillée est identique en fonction des échantillons.

Le procédé proposé ici permet donc l'obtention d'une poudre facilement transportable, dont les propriétés physico-

chimiques après dispersion sont identiques au produit de base. En outre, un séchage classique de la suspension obtenue après dispersion de la poudre (obtenue par le procédé proposé ici) permet l'obtention de films de cellulose fibrillée présentant les mêmes propriétés que des films de cellulose fibrillée obtenus par séchage direct de l'échantillon de base.

Ainsi, le procédé proposé ici ne modifie pas les propriétés morphologiques et structurelles de la cellulose fibrillée, comme cela est le cas avec les autres procédés connus.

Des modes de réalisation particuliers de la présente invention ont été décrits. Diverses variantes et modifications apparaîtront à l'homme de l'art. En particulier, on pourra prévoir, pendant l'étape de lyophilisation, de modifier la structure de la poudre de cellulose fibrillée pour y incorporer des éléments permettant, après dispersion en milieu aqueux, des propriétés améliorées des films de cellulose fibrillée.

En outre, bien que l'on ait parlé ici de cellulose fibrillée (NFC/MFC), on notera que le procédé proposé ici s'applique également à de la cellulose fibrillée ayant subi des prétraitements, pendant son procédé d'obtention en gel ou après ce procédé, par exemple des prétraitements enzymatiques ou chimiques tel qu'une carboxyméthylation.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une poudre de cellulose fibrillée adaptée à être dispersée en milieu aqueux, comprenant une étape d'ajout (12) d'un sel monovalent à une suspension de cellulose fibrillée suivie d'une étape de lyophilisation (14).

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'ajout de sel monovalent est réalisé à une concentration comprise entre 5 et 20 mmol/L.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le sel monovalent est choisi dans le groupe comprenant le chlorure de sodium, le chlorure de potassium et le chlorure de lithium.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel la suspension de cellulose fibrillée comprend, en poids, entre 1 et 3 % de cellulose fibrillée.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel l'étape d'ajout de sel est précédée d'une étape de prétraitement de la cellulose fibrillée en suspension.

6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel le prétraitement de la cellulose fibrillée est un prétraitement enzymatique ou chimique, par exemple une carboxyméthylation.

7. Procédé de dispersion d'une poudre de cellulose fibrillée obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, comprenant une étape d'incorporation de ladite poudre dans un milieu aqueux (20) suivie d'une étape d'agitation (22) de la suspension obtenue.

8. Procédé selon la revendication 7, comprenant en outre une étape ultérieure de dialyse (26).

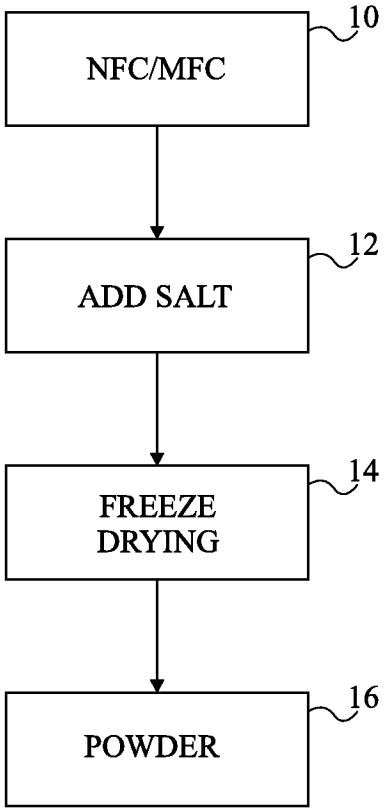


Fig 1

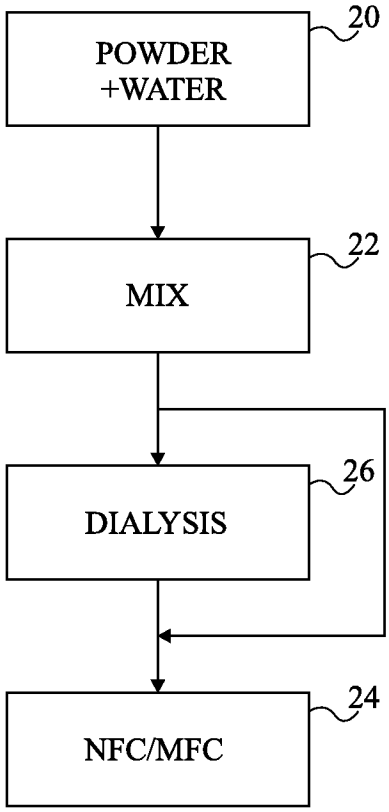


Fig 2

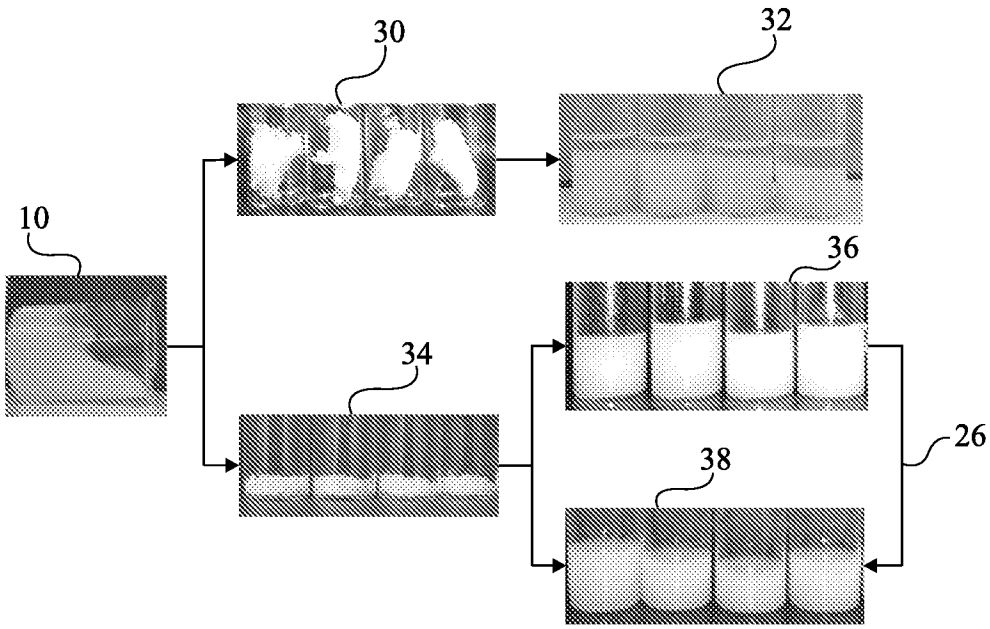


Fig 3

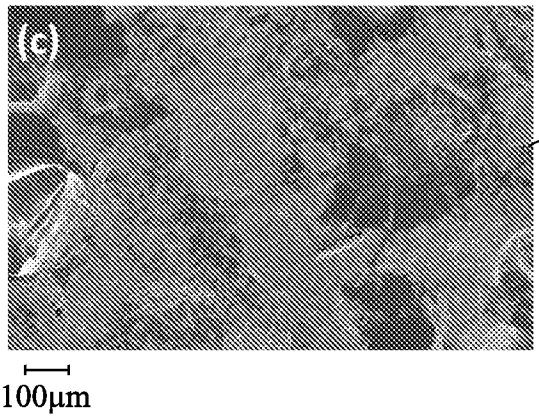


Fig 4

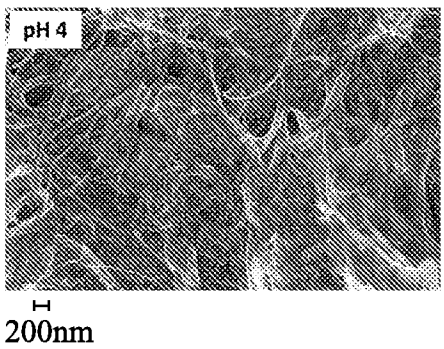


Fig 5A

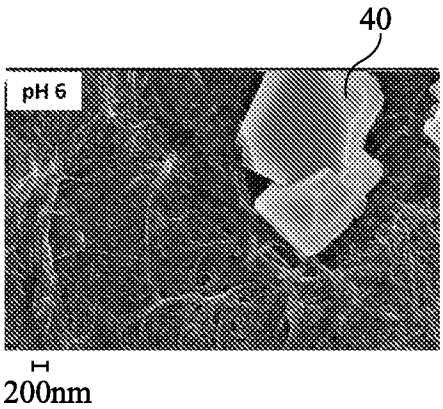


Fig 5B

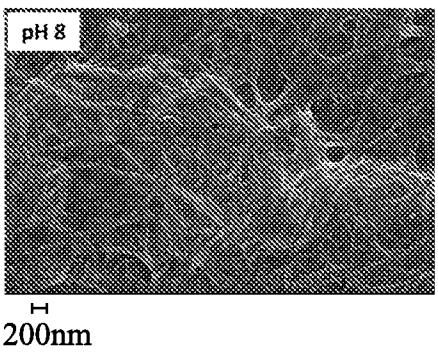


Fig 5C

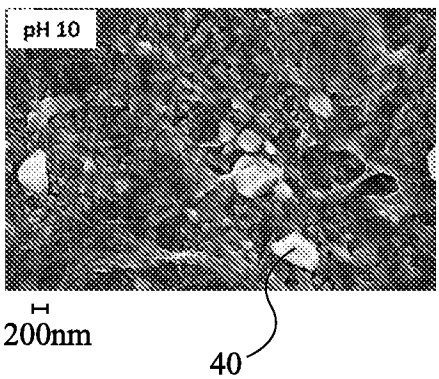


Fig 5D

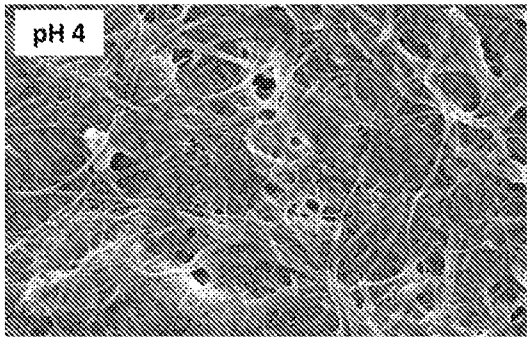


Fig 6A

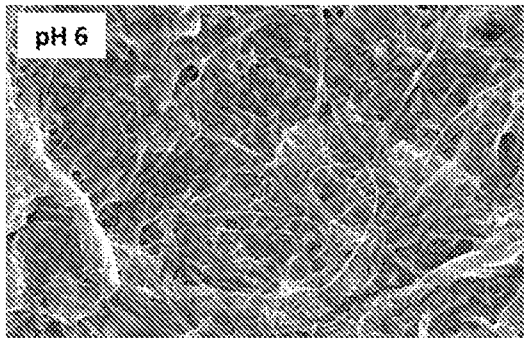


Fig 6B

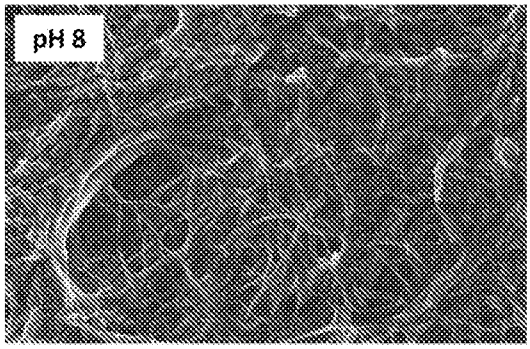


Fig 6C

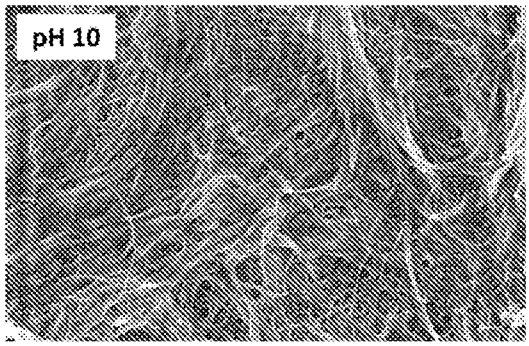


Fig 6D

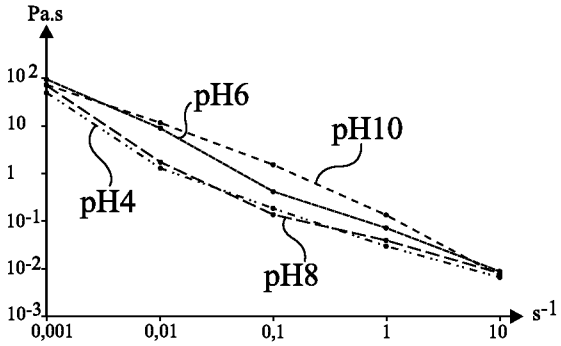


Fig 7A

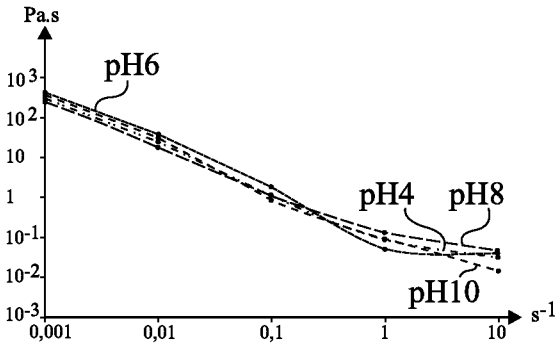


Fig 7B

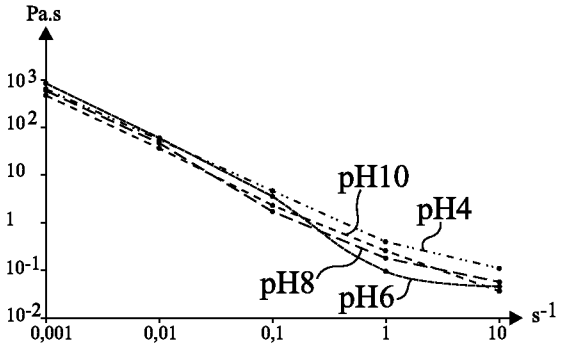


Fig 7C

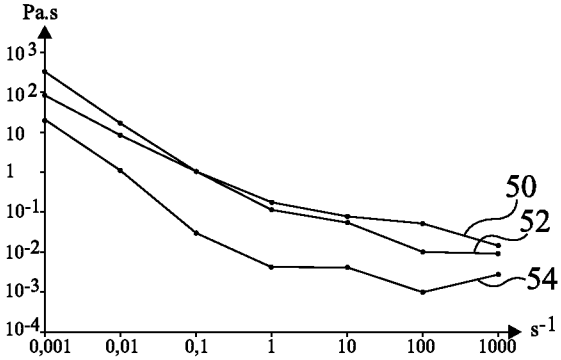


Fig 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/051467

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08B15/00 C08B15/02 C08B15/08
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)
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, BIOSIS, COMPENDEX, INSPEC, 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	US 4 481 076 A (HERRICK FRANKLIN W [US]) 6 November 1984 (1984-11-06) examples 5,6,8	1,2,7
A	WO 2010/102802 A1 (BORREGAARD IND [NO]; OEVREBOE HANS HENRIK [NO]; WICHMANN JENS-UWE [NO]) 16 September 2010 (2010-09-16) page 7; examples	1-8
A	WO 2010/066036 A1 (FPINNOVATIONS [CA]; BECK STEPHANIE [CA]; BOUCHARD JEAN [CA]; BERRY RIC) 17 June 2010 (2010-06-17) examples	1-8

☐ 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	Date of mailing of the international search report
10 September 2013	24/09/2013

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Vaccaro, Eleonora

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2013/051467

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4481076 A	06-11-1984	CA 1208631 A1	29-07-1986
		DE 3484688 D1	18-07-1991
		EP 0120471 A2	03-10-1984
		FI 841220 A	29-09-1984
		IN 160347 A1	04-07-1987
		JP S59189141 A	26-10-1984
		MX 161160 A	09-08-1990
		NO 840717 A	01-10-1984
		US 4481076 A	06-11-1984
WO 2010102802 A1	16-09-2010	CA 2754988 A1	16-09-2010
		CN 102348948 A	08-02-2012
		EP 2406567 A1	18-01-2012
		US 2012090192 A1	19-04-2012
		WO 2010102802 A1	16-09-2010
WO 2010066036 A1	17-06-2010	AU 2009326805 A1	23-06-2011
		CA 2745479 A1	17-06-2010
		CN 102245815 A	16-11-2011
		EP 2370618 A1	05-10-2011
		JP 2012511596 A	24-05-2012
		RU 2011128412 A	20-01-2013
		US 2011290149 A1	01-12-2011
		WO 2010066036 A1	17-06-2010

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2013/051467

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C08B15/00 C08B15/02 C08B15/08
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)
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, BIOSIS, COMPENDEX, INSPEC, 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	US 4 481 076 A (HERRICK FRANKLIN W [US]) 6 novembre 1984 (1984-11-06) exemples 5,6,8	1,2,7

A	WO 2010/102802 A1 (BORREGAARD IND [NO]; OEVREBOE HANS HENRIK [NO]; WICHMANN JENS-UWE [NO]) 16 septembre 2010 (2010-09-16) page 7; exemples	1-8

A	WO 2010/066036 A1 (FPINNOVATIONS [CA]; BECK STEPHANIE [CA]; BOUCHARD JEAN [CA]; BERRY RIC) 17 juin 2010 (2010-06-17) exemples	1-8

☐ 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
10 septembre 2013	24/09/2013

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Vaccaro, Eleonora

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2013/051467

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4481076 A	06-11-1984	CA 1208631 A1	29-07-1986
		DE 3484688 D1	18-07-1991
		EP 0120471 A2	03-10-1984
		FI 841220 A	29-09-1984
		IN 160347 A1	04-07-1987
		JP S59189141 A	26-10-1984
		MX 161160 A	09-08-1990
		NO 840717 A	01-10-1984
		US 4481076 A	06-11-1984
WO 2010102802 A1	16-09-2010	CA 2754988 A1	16-09-2010
		CN 102348948 A	08-02-2012
		EP 2406567 A1	18-01-2012
		US 2012090192 A1	19-04-2012
		WO 2010102802 A1	16-09-2010
WO 2010066036 A1	17-06-2010	AU 2009326805 A1	23-06-2011
		CA 2745479 A1	17-06-2010
		CN 102245815 A	16-11-2011
		EP 2370618 A1	05-10-2011
		JP 2012511596 A	24-05-2012
		RU 2011128412 A	20-01-2013
		US 2011290149 A1	01-12-2011
		WO 2010066036 A1	17-06-2010