



⑫ **NOUVEAU FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

④⑤ Date de publication du nouveau fascicule du brevet : **18.11.93 Bulletin 93/46**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup> : **D01C 1/00**

②① Numéro de dépôt : **87900173.3**

②② Date de dépôt : **23.12.86**

⑧⑥ Numéro de dépôt international :  
**PCT/FR86/00443**

⑧⑦ Numéro de publication internationale :  
**WO 87/04194 16.07.87 Gazette 87/15**

⑤④ **FIBRES VEGETALES LIBERIENNES MODIFIEES ET PROCEDE D'OBTENTION.**

③⑩ Priorité : **27.12.85 FR 8519526**

④③ Date de publication de la demande :  
**27.01.88 Bulletin 88/04**

④⑤ Mention de la délivrance du brevet :  
**24.10.90 Bulletin 90/43**

④⑤ Mention de la décision concernant l'opposition :  
**18.11.93 Bulletin 93/46**

⑧④ Etats contractants désignés :  
**BE CH DE GB IT LI NL**

⑤⑥ Documents cités :  
**GB-A- 388 561**  
**GB-A- 476 569**  
**US-A- 2 633 421**  
**Melliand Textilberichte 3/1968, pp. 251-254,**  
**Lambrinou "Die Faserstruktur in Leinengarnen, II. (Teil 1) Die Veränderung der Faserstruktur in Leinengarnen während ihrer Veredelung und Beanspruchung (Bleichen, Färben, Waschen)"**  
**Bull. Scient. ITF, Vol. 6, No. 21, pp. 21-43,**  
**Sotton/Monrocq "Evolution de la structure et des propriétés des fibres de lin en mèches au cours des traitements de dégommeage et d'ennoblissement, Résultats d'essais entrepris dans le cadre du Groupe de Travail No. II"**  
**Textil-Praxis 1946, pp. 122-125, Technikum Reutlingen, Rath "Chemische Fragen der Bastverarbeitung"**  
**Textil-Praxis 1947, pp. 99-102, Thoni,**  
**"Flickerbast III, III. Die Aufbereitung der Ausgangsstoffe"**  
**Technologie der Textilfasern V/1, Erste Abteilung: Der Flach, Springer Verlag 1930, pp. 122-129**

⑦③ Titulaire : **INSTITUT TEXTILE DE FRANCE**  
**35, rue des Abondances**  
**F-92100 Boulogne Billancourt (FR)**  
Titulaire : **CENTRE TECHNIQUE DE L'INDUSTRIE DES PAPIERS CARTONS ET CELLULOSE .**  
**Domaine Universitaire**  
**F-38000 Grenoble (FR)**

⑦② Inventeur : **CHAUNIS, Serge**  
**Route des Petites Riches Saint Nazaire les Eymes**  
**F-38330 Saint-Ismier (FR)**  
Inventeur : **MONZIE, Pierre**  
**16, boulevard Maréchal Leclerc**  
**F-38000 Grenoble (FR)**  
Inventeur : **PRUNIER, Jean**  
**Résidence Bossuet**  
**86, rue Croix St Loup F-77100 Meaux (FR)**  
Inventeur : **FERRARI, Marc**  
**6, rue Charles Gounod**  
**F-60830 Crépy-en-Valois (FR)**  
Inventeur : **SOTTON, Michel**  
**Domaine des Monts d'Or 15, allée des Eglantiers**  
**F-69450 Saint-Cyr-au-Mont-d'Or (FR)**  
Inventeur : **SATTA, Alain**  
**21, rue des Blés d'Or**  
**F-78180 Montigny-le-Bretonneux (FR)**

⑦④ Mandataire : **Descourtieux, Philippe et al**  
**Cabinet Beau de Loménie 158, rue de l'Université**  
**F-75340 Paris Cédex 07 (FR)**

## Description

La présente invention concerne un lin fibreux modifié, utilisable en particulier dans l'industrie textile; Elle se rapporte également à un procédé d'obtention d'un tel lin.

Dans la tige technique du lin, les fibres sont disposées en faisceaux de fibres élémentaires à la périphérie de la tige entre l'écorce et le bois. On compte trente à quarante fibres élémentaires par faisceau, associées entre elles par des ciments organiques (pectines, hémicellulose, lignine...). Dans les différents procédés, mécaniques ou chimiques, utilisés pour extraire les fibres destinées par exemple à l'industrie textile, on obtient ce que l'on appelle communément les fibres techniques qui sont des assemblages de fibres élémentaires, du fait que les ciments n'ont pas été complètement éliminés au cours des différentes phases de transformation. Ces lins fibreux, par leur constitution propre, possèdent une finesse qui est tributaire de la présence des faisceaux de fibres élémentaires et comportent encore une part importante de matières incrustantes non cellulosiques.

On a déjà essayé d'augmenter la finesse de ce lin fibreux et de diminuer sa teneur en matières non cellulosiques, par des traitements de dégomages chimiques et de blanchiment.

Effectivement par rapport au lin fibreux écri, le lin dégomé et blanchi, appelé ci-après lin blanchi, présente une finesse plus grande, mais comporte encore un nombre non négligeable de faisceaux en cours de clivage et parfois intacts; il possède également moins de matières incrustantes, comme peuvent le montrer la spectroscopie infrarouge et l'analyse enthalpique différentielle, mais il en possède encore une part importante. Mais en sens inverse, on constate que le blanchiment dégrade la structure cristalline de la cellulose.

Or on a trouvé un lin fibreux modifié tel que défini dans la revendication 1, qui, par rapport au lin actuel écri ou blanchi, présente une finesse plus grande, une quantité plus faible de matières non cellulosiques et une structure cristalline au moins aussi ordonnée.

Ce lin fibreux modifié, selon l'invention, est, après cardage et avant filature, essentiellement constitué de fibres élémentaires, avec éventuellement quelques restes de faisceaux mais en proportion négligeable par rapport à la constitution des fibres blanchies et à plus forte raison écries. De plus, en microscopie électronique en transmission, il ne possède quasiment pas de structure annulaire apparente, ladite structure annulaire étant représentative de la présence des matières incrustantes. C'est cette prépondérance des fibres élémentaires qui lui confère un indice de finesse standard nettement inférieur à celui que possèdent les autres fibres non modifiées: cet indice est inférieur à 14.6, c'est-à-dire qu'il est inférieur d'au moins quinze pour cent à l'indice de fines-

se du lin blanchi qui est de 17.2 dans l'exemple donné ultérieurement et d'au moins trente pour cent par rapport au lin écri.

Le lin fibreux modifié préféré, selon l'invention, est caractérisé par une très grande pureté de la cellulose, marquée à la fois par une faible quantité résiduelle de matières incrustantes non cellulosiques et par une structure cristalline non dégradée, voire même améliorée par le traitement qu'elle a subi. La quantité résiduelle de matières incrustantes non cellulosiques est déterminée par différentes analyses, soit directes, par exemple la mesure de la masse totale de sucres extractibles après hydrolyse ménagée et dosable par chromatographie d'échanges d'ions, soit indirectes par exemple la mesure du nombre de groupes cétone, significatif des matières incrustantes comme la lignine et les pectines, par spectroscopie infra-rouge, soit comparatives par exemple l'examen des coupes fines par microscopie électronique en transmission et l'examen de la forme des pics dits de dépolymérisation en analyse enthalpique différentielle. Les matières incrustantes non cellulosiques du lin comprennent différents composés qui, à l'hydrolyse, génèrent des sucres comme le galactose, le xylose, l'arabinose, le rhamnose, le mannose, le glucose; des pectines; la lignine.

Le lin fibreux modifié préféré, selon l'invention, a une teneur en sucres résiduels nettement plus faible que celle des lins écri et blanchis; en effet, le dosage de ces sucres par la technique de chromatographie d'échange d'ions après attaque du lin pendant quatre heures par l'acide sulfurique molaire à 105°C a fait apparaître que la masse totale des sucres extraits du lin modifié selon l'invention était inférieure à 4.25%, c'est-à-dire au moins deux fois moins importante que celle extraite du lin écri, qui est de 8.5% dans l'exemple donné ultérieurement, ou du lin blanchi. On a également remarqué qu'en ce qui concerne la masse extraite de galactose elle était inférieure à 1%, c'est-à-dire au moins trois fois moins importante dans le cas du lin modifié selon l'invention que celle extraite du lin écri, qui est de 3% dans l'exemple donné ultérieurement.

Les autres analyses, soit indirectes, soit comparatives, conduisent toutes à la conclusion que le lin modifié selon l'invention comporte globalement une plus faible quantité de matières incrustantes non cellulosiques. La valeur du support de l'absorption du groupe cétone (C=O) sur celle du groupe (CH<sub>2</sub>), en spectroscopie infrarouge, est pour le lin modifié selon l'invention nettement plus faible que celle obtenue pour le lin écri et légèrement plus faible que celle obtenue pour le lin blanchi. En microscopie électronique en transmission, les coupes fines de lin écri montrent une structure en anneaux concentriques très apparente: cette structure est légèrement affaiblie pour le lin blanchi, par contre, pour le lin modifié selon l'invention, cette structure annulaire a quasiment disparu,

seuls persistent un ou deux anneaux les plus voisins du lumen. En analyse enthalpique différentielle, le pic dit de depolymérisation a une intensité très grande dans le cas du lin modifié selon l'invention, une intensité moyenne dans le cas du lin blanchi, alors qu'elle n'est pas évaluable dans le cas du lin écreu. ceci étant dû sans doute à une superposition de différents pics.

Le lin fibreux modifié, selon l'invention, possède une structure cristalline qui n'a pas été altérée par le traitement subi, contrairement au lin blanchi. En effet, par diffractométrie des rayons X, on observe d'une part que le taux de cristallinité par rapport à un standard de cellulose amorphe est le même pour les lins écreu, blanchi et modifié selon l'invention, mais d'autre part que la taille des cristallites, mesurées selon une direction perpendiculaire au plan cristallin 002, qui diminue de plus de dix pour cent lors du blanchiment est égale ou supérieure à 5.14 nm, c'est-à-dire du même ordre voire même supérieure dans le lin modifié selon l'invention par rapport au lin écreu, selon l'exemple donné ultérieurement.

On connaît par les brevets GB-A-388561, GB-A-476-569 et US-A-4-2633421 des traitements selon lesquels on soumet une plante à fibre à l'action de la vapeur sous haute pression puis détendue à la pression atmosphérique et enfin lavée. Ces traitements connus concernent le décorticage des plantes à fibres sous forme de paille, de feuilles, d'herbe, c'est-à-dire la séparation de l'écorce ou de la partie ligneuse des fibres proprement dites. Pour obtenir un tel résultat, les pressions utilisées sont comprises entre 38 et 62 bars en une étape selon les brevets GB-A-388561 et GB-A-476569 et en deux étapes selon le brevet US-A-2633421.

Le lin modifié selon l'invention peut être obtenu par un procédé du type connu précité; de manière caractéristique la plante à fibres est un lin sous-roui préalablement teillé et l'action de la vapeur est réalisée à une pression de l'ordre de trente bars pendant une durée de l'ordre de dix secondes.

Le lin modifié selon l'invention peut être obtenu également en soumettant un lin teillé sous-roui à un premier traitement consistant en une imprégnation par une solution basique ou acide, puis à un traitement d'hydrolyse en vapeur d'eau à une pression moins haute, par exemple de l'ordre de quinze bars, pendant un temps un peu plus long, par exemple de l'ordre de quatre vingt dix secondes, suivi d'une détente brutale à la pression atmosphérique, puis à un lavage subséquent. Selon un mode particulièrement avantageux, la solution d'imprégnation du premier traitement est une solution alcaline contenant de quatre à six pour cent en poids de soude.

L'invention sera mieux comprise grâce à la description qui va être faite d'un exemple de réalisation comparative de quatre lins fibres courtes: un lin écreu, un lin blanchi et deux lins modifiés selon l'invention et des photos et courbes annexées dans lesquelles:

les figures 1 à 4 sont des photos en microscopie optique des quatre lins en question, respectivement: lin écreu (figure 1), lin blanchi (figure 2), lin modifié A (figure 3), lin modifié B (figure 4).

les figures 5 à 8 sont des photos en microscopie électronique en transmission des quatre lins, respectivement: lin écreu (figure 5), lin blanchi (figure 6), lin modifié A (figure 7), lin modifié B (figure 8).

Les figures 9 à 12 sont les courbes d'analyse enthalpique différentielle des quatre lins: lin écreu (figure 9), lin blanchi (figure 10), lin modifié A (figure 11), lin modifié B (figure 12).

Le lin écreu à fibres courtes est un lin qui, après teillage, a subi un traitement d'affinage mécanique par différents matériels du type ouvreuses fines. Ce lin écreu fibres courtes est un lin produit industriellement et commercialisé depuis plusieurs années. Il est utilisé par l'industrie textile pour la réalisation de fils contenant du lin en mélange avec des fibres synthétiques, ces fils étant toujours minoritaires en lin, avec une proportion en lin qui ne dépasse généralement pas vingt cinq pour cent.

Le lin blanchi mis en oeuvre est un lin affiné mécaniquement, comme ci-dessus, auquel on a fait subir un traitement de dégomme et de blanchiment dit quatre quarts, représentatif des produits les plus purs existant sur le marché.

Le premier lin modifié selon l'invention, appelé ci-après lin modifié A, a été obtenu à partir d'un lin teillé sous-roui, qui a été introduit dans un réacteur après avoir été coupé en longueurs de soixante dix millimètres, puis soumis à un traitement d'hydrolyse en vapeur d'eau à 30 bars de pression pendant une durée de dix seconds; à l'expiration de cette durée, l'ouverture de l'orifice d'évacuation du réacteur provoque une détente brutale sur passage de la haute pression à la pression atmosphérique et donc l'éjection par ledit orifice du lin dans un bac contenant une eau légèrement alcaline (0.4% de soude) où il est lavé, puis rincé.

Le second lin modifié selon l'invention, appelé ci-après lin modifié B, a été obtenu à partir d'un lin teillé sous-roui, qui, coupé en longueurs de 70 millimètres, a subi un premier traitement d'imprégnation par une solution alcaline contenant 4% en poids de soude. Le lin ainsi imprégné a été introduit dans le réacteur comme ci-dessus et soumis à un traitement d'hydrolyse en vapeur, d'eau à 15 bars de pression pendant quatre-vingt dix secondes. Les opérations subséquentes sont les mêmes que pour le lin modifié A.

Tous les essais comparatifs qui vont maintenant être décrits ont été réalisés à partir des matières (lin écreu, lin blanchi, lins modifiés A et B) après cardage sur une cardé classique, et avant la filature proprement dite.

## Microscopie optique

L'examen en microscopie optique du lin écreu illustré par la figure 1 (grossissement 520) montre clairement la présence d'un nombre important de faisceaux de fibres soit intacts (1) soit en cours de clivage (2) le lin blanchi (figure 2) (grossissement 325) comporte encore des faisceau en cours de clivage (2) et parfois intacts (1) Les lins modifiés A et B ne comportent presque exclusivement que ces fibres élémentaires (3) avec peut-être quelques restes de faisceaux (4) dans le cas du lin modifié A.

## Indice de finesse standard

La mesure de l'indice de finesse standard (IFS) est effectuée à partir d'un tampon de matière de masse constante, qui est comprimé dans un moule sous une pression prédéterminée. On mesure, en millimètres d'alcool propylique, la perte de charge  $\Delta H$  subie par un flux gazeux traversant un tampon ainsi moulé, et l'IFS est obtenu par l'équation suivante:

$$IFS = \frac{1000}{\Delta H}$$

Les valeurs obtenues pour les quatre lins sont respectivement de 23,2 pour le lin écreu, de 17,2 pour le lin blanchi, de 13,8 pour le lin modifié A, et de 11,3 pour le lin modifié B, avec, dans tous les essais, un coefficient de variation de 2 ou de 3%.

## Chromatographie d'échange d'ions

Le lin est d'abord attaqué pendant quatre heures par l'acide sulfurique molaire à 105°, puis l'extrait obtenu est analysé suivant la méthode d'analyse chromatographique des sucres mise au point par le laboratoire de Boulogne de l'Institut Textile de France et décrite dans le Bulletin Scientifique de l'Institut Textile de France volume 6, N° 23, troisième trimestre 1977. Cette méthode permet de calculer en pourcentage la masse totale des sucres extraits, après l'action d'hydrolysé ménagée menée par l'acide sulfurique molaire. Ces sucres sont représentatifs des hémicelluloses et pentosanes accessibles dans le lin technique. Ce sont en particulier l'arabinose, le xylose dont les liaisons glycosidiques sont les plus faibles, le galactose, le rhamnose, le mannose et le glucose. Les valeurs obtenues, quant à la masse totale de sucres extraits en pourcentage par rapport à la masse de lin analysée, sont respectivement de 8,5% pour le lin écreu, de 11% pour le lin blanchi, de 2,9% pour le lin modifié A et de 3% pour le lin modifié B.

Les valeurs obtenues, quant à la masse de galactose extraite en pourcentage par rapport à la masse de lin analysé, sont respectivement de 3,0% pour le lin écreu, de 3,5% pour le lin blanchi, de 0,4% pour le lin modifié A et de 0,6% pour le lin modifié B.

## Spectroscopie infra-rouge

L'échantillon de lin est réduit en poudre puis pastillé avec du bromure de potassium anhydre avant enregistrement de son spectre d'absorption. Dans les spectres obtenus, le pic lié à l'absorption du groupe cétone (C=O), a un nombre d'onde de 1730  $\text{cm}^{-1}$ , montre des variations selon les lins, qui peuvent être reliées à la présence en plus ou moins grande quantité de matières d'incrustation, notamment la lignine et les pectines. Pour quantifier davantage ces variations, on a calculé un indice défini comme le rapport de l'absorption (C=O) sur l'absorption (CH<sub>2</sub>).

Les valeurs de cet indice, obtenues avec les quatre lins, sont respectivement de 0,635 pour le lin écreu, de 0,639 pour le lin blanchi, de 0,344 pour le lin modifié A et de 0,264 pour le lin modifié B.

## Microscopie électronique en transmission

Le lin est traité successivement par une solution 0,1 M de périodate de sodium pendant une heure à 20°C, par une solution saturée de thiocarbonyldiazide pendant une heure à 20°C et par une solution de tétraoxyde d'osmium pendant 12 heures à 20°C. Après rinçage à l'eau et séchage, le lin est inclus dans une résine époxy et déposé en coupes fines à l'ultramicrotome avant observation sur microscope électronique.

Les photos obtenues pour les quatre lins (figures 5 à 8) permettent les constatations suivantes. Le lin écreu (figure 5) (grossissement: 11 000) présente une structure en anneaux concentriques très caractéristiques des matières incrustantes. Dans le lin blanchi (figure 6) (grossissement: 9000), on note un affaiblissement de la structure annulaire, mais qui demeure néanmoins très présente. En revanche, dans les lins modifiés A et B (figures 7 et 8) (grossissement 11 000), la structure annulaire a quasiment disparu; seuls persistent parfois un ou deux anneaux les plus voisins du lumen, c'est-à-dire du coeur de la fibre.

## Analyse enthalpique différentielle

La mesure se fait par montée en température linéaire, à raison de 20°C par minute, de 1 à 5 milligrammes de matière sous un flux d'azote et par enregistrement de la différence entre les températures du creuset contenant la matière et d'un creuset témoin. Le pic dit de dépolymérisation est significatif à la fois par la température à laquelle il se situe, et par son intensité.

La comparaison des courbes correspondant aux quatre lins fait ressortir que le lin écreu est nettement différent des autres par la forme de sa courbe, qui ne permet pas d'évaluer correctement l'intensité du pic de dépolymérisation, ceci étant vraisemblablement dû à une superposition de pics. La température du pic de dépolymérisation du lin écreu est de 375°C (figure

9).

Le lin blanchi a un pic de dépolymérisation d'une intensité moyenne, placé à une température de 369°C (fig. 10).

Le lin modifié A un pic de grande intensité, placé à 373,5°C (figure 11), et le lin modifié B a un pic d'intensité plus grande encore, placé à 378,5°C (figure 12).

#### Diffractométrie des rayons X

Le lin est coupé en segments de 80 µm, désorientés et pastilles sous une pression de 350 kg/cm<sup>2</sup>. L'enregistrement du spectre diffracté se fait dans un domaine angulaire 2θ de 10 à 40°. La mesure des aires ces pics diffractés permet d'évaluer la cristallinité de l'échantillon par rapport à un standard de cellulose amorphe.

Les valeurs obtenues sont sensiblement les mêmes pour les quatre lins, la cristallinité étant de 40% pour le lin écru et les lins modifiés A et B, et de 39% pour le lin blanchi.

Pour effectuer les mesures de tailles de cristallites, on fait diffracter une mèche de fibres et l'on mesure l'épaisseur des raies diffractées. On peut ainsi calculer l'une des dimensions moyennes de la plus petite entité cristalline du matériau. La raie choisie correspond à un angle 2θ de 22,5° et est relatif au plan cristallin 002 de la cellulose.

Les tailles des cristallites mesurées suivant une direction perpendiculaire au plan cristallin 002 sont respectivement de 5,14 nm pour le lin écru, de 4,05 nm pour le lin blanchi, de 5,45 nm pour le lin modifié A et de 6 nm pour le lin modifié B.

Le traitement de blanchiment a dégradé la structure cristalline de la cellulose, alors que le lin selon l'invention a une structure cristalline aussi, voire même plus, ordonnée que le lin écru.

Bien sûr, étant donné que la composition d'un lin est fonction des conditions climatiques qui ont permis sa croissance puis son rouissage et de sa provenance géographique, les résultats chiffrés donnés ci-dessus sont à prendre comme des ordres de grandeur, car ils pourront varier d'une année sur l'autre et d'un champ à l'autre. Néanmoins, ces chiffres montrent bien les caractéristiques du lin modifié selon l'invention par rapport à celles d'un lin écru et d'un lin traité chimiquement selon les voies traditionnelles.

Il est à souligner que la matière qui a servi de base au lin modifié selon l'invention est un lin sous-roui, par exemple un lin que l'on a prématurément ramassé dans le cas du rouissage à terre. Le lin sous-roui, transformé dans les procédés classiques, est toujours plus grossier qu'un lin normalement roui, dans la mesure où les ciments qui lient les fibres entre elles et les faisceaux entre eux n'ont pu être suffisamment dégradés par les agents bactériologiques du rouissage. C'est ainsi qu'un lin sous roui contient tou-

jours plus de matières incrustantes qu'un lin normalement roui. Il est donc remarquable qu'un lin modifié selon l'invention puisse avoir des caractéristiques aussi bonnes, partant d'un lin ayant des caractéristiques aussi médiocres.

Le lin modifié A a été mis en oeuvre en filature pour la réalisation d'un fil de lin en mélange avec des fibres synthétiques, par exemple des fibres acryliques. On a réalisé comparativement des fils de même type avec un linécru affiné mécaniquement, comme décrit dans l'exemple de réalisation ci-dessus. On observe que, pour un fil mélangé 75% acrylique/25% lin, le fil réalisé à partir du lin modifié A est plus régulier que son homologue réalisé à partir du lin écru. Par ailleurs, on a pu réaliser avec le lin modifié A un fil majoritaire en lin, ce qui n'est pas envisageable en marche industrielle avec le lin écru.

Le lin traité selon l'invention, peut être utilisé dans toutes les applications textiles classiques, notamment en mélange avec d'autres fibres naturelles ou chimiques en proportions les plus variées, mais également pour d'autres applications.

#### Revendications

1. Lin fibreux modifié en ce qu'il est constitué essentiellement de fibres élémentaires et en ce que, sa structure cristalline n'étant pas dégradée, il possède une très faible quantité de matières incrustantes, cette très faible quantité ressortant de ce que
  - a) en microscopie électronique en transmission, la structure annulaire apparente a quasiment disparu, ne persistant au plus que les deux anneaux les plus voisins du lumen, cette observation étant faite sur des coupes fines dudit lin inclus dans une résine époxy après que ledit lin ait été cardé, traité successivement par une solution 0,1 M de périodate de sodium pendant une heure à 20°C, par une solution saturée de thiocarbonyldiazide pendant une heure à 20°C et par une solution de tétraoxyde d'osmium pendant 12 heures à 20°C, rincé à l'eau et séché,
  - b) la masse totale de ses sucres, extractibles après hydrolyse ménagée et dosables par chromatographie en échange d'ions, est inférieure à 4,25%, et particulièrement celle de galactose est inférieure à 1%.
2. Lin fibreux modifié selon la revendication 1 caractérisé en ce que son indice de finesse standard est inférieur à 14,6.
3. Lin fibreux modifié selon la revendication 1 caractérisé en ce que la taille des cristallites mesurées selon une direction perpendiculaire au plan

cristallin 002 est supérieure à 5,14 nm, c'est-à-dire à la taille des cristallites du lin écreu.

4. Procédé pour la fabrication d'un lin fibreux selon la revendication 1 du type consistant à soumettre une plante à fibres à l'action de la vapeur sous haute pression, puis à détendre à la pression atmosphérique et enfin à laver, caractérisé en ce que la plante à fibres est un lin sous roui préalablement teillé, et en ce que l'action de la vapeur est réalisée à une pression de l'ordre de trente bars pendant une durée de l'ordre de dix secondes.
5. Procédé pour la fabrication d'un lin fibreux selon la revendication 1 du type consistant à soumettre une plante à fibres à l'action de la vapeur sous haute pression, puis à détendre à la pression atmosphérique et enfin à laver, caractérisé en ce que la plante à fibres est un lin sous roui préalablement teillé, en ce que le lin subit un premier traitement par imprégnation par une solution basique ou acide et en ce que le traitement d'hydrolyse a lieu à une pression de l'ordre de quinze bars pendant une durée de l'ordre de quatre vingt dix secondes.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la solution de pré-traitement est une solution contenant de 4 à 6% en poids de soude.

#### Patentansprüche

1. Flachsfasern, dadurch modifiziert, daß sie im wesentlichen aus Grundfasern bestehen und daß sie bei nicht verschlechterter kristalliner Struktur eine äußerst geringe Menge an sich ansetzenden Stoffen aufweisen, wobei diese äußerst geringe Menge daraus ersichtlich ist, daß
- a) die anscheinende Ringstruktur im Elektronenmikroskop im Durchlicht nahezu verschwunden ist, wobei höchstens die beiden dem Lumen am nächsten gelegenen Ringe fortbestehen, wobei diese Beobachtung auf feinen Schnitten des in ein Epoxydharz eingeschlossenen Flachses beruht, nachdem dieser kardiert, nacheinander eine Stunde lang bei 20 °C mit einer Lösung aus 0,1 M Natriumperjodat, eine Stunde lang bei 20 °C mit einer gesättigten Thiokarbohydrazidlösung und 12 Stunden lang bei 20 °C mit einer Osmiumtetroxidlösung behandelt, mit Wasser gespült und gereinigt wurde,
- b) die Gesamtmasse ihrer nach ausgeführter Hydrolyse extrahierbarer und durch Chromatographie mittels Ionenaustausch dosierbarer Zucker unter 4,25 % liegt, und insbesondere

die Gesamtmasse an Galaktose unter 1% liegt.

2. Modifizierte Flachsfasern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ihr Standard-Feinheitswert unter 14,6 liegt.
3. Modifizierte Flachsfasern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Größe der in einer zur Kristallebene 002 senkrechten Richtung gemessenen Kristallite über 5,14 nm, d.h. der Größe der Kristallite des rohen Flachses ist.
4. Herstellungsverfahren für Flachsfasern nach Anspruch 1, das darin besteht, eine Faserpflanze unter hohem Druck einer Dampfbehandlung zu unterziehen, dann den Druck auf den Atmosphärendruck zu senken und sie schließlich zu waschen, dadurch gekennzeichnet, daß die Faserpflanze ein vorher geschwungelter gerotteter Flachs ist und daß die Dampfbehandlung während einer Dauer von etwa zehn Sekunden bei einem Druck von etwa dreißig bar durchgeführt wird.
5. Herstellungsverfahren für Flachsfasern nach Anspruch 1, das darin besteht, eine Faserpflanze unter hohem Druck einer Dampfbehandlung zu unterziehen, dann den Druck auf den Atmosphärendruck zu senken und sie schließlich zu waschen, dadurch gekennzeichnet, daß die Faserpflanze ein vorher geschwungelter gerotteter Flachs ist, daß der Flachs durch Imprägnieren durch eine basische oder saure Lösung vorbehandelt wird, und daß die Hydrolyse-Behandlung bei einem Druck von etwa fünfzehn bar während einer Dauer von etwa neunzig Sekunden stattfindet.
6. Herstellungsverfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Vorbehandlung verwendete Lösung eine Lösung ist, die 4 bis 6 % Natriumkarbonat enthält.

#### Claims

1. Modified fibrous flax characterised in that it consists essentially of elementary fibres and in that, without its crystalline structure being degraded, it has a very small quantity of encrusting substances, this very small quantity being due to the fact that:
- a) in electron microscopy in transmission the apparent annular structure has almost disappeared, leaving at most only the two rings closest to the lumen, this observation being made on fine sections of the said flax en-

- closed in an epoxy resin after the said flax has been carded, treated successively by an 0.1 M sodium periodate solution for 1 hour at 20°C, by a saturated thiocarbonylhydrazide solution for 1 hour at 20°C, and an osmium tetroxide solution for 12 hours at 20°C, rinsed in water and dried, 5
- b) the total mass of its sugars extractable after controlled hydrolysis and analysable by ion-exchange chromatography, is less than 4.25%, and particularly that of galactose is less than 1%. 10
2. Modified fibrous flax according to claim 1, characterised in that its standard fineness index is less than 14.6. 15
3. Modified fibrous flax according to claim 1, characterised in that the size of the crystallites measured in a direction perpendicular to the crystalline plane 002 is larger than 5.14 nm, i.e. larger than the size of the crystallites of the raw flax. 20
4. A method for the production of a fibrous flax according to claim 1 of the type comprising subjecting a fibrous plant to the action of high-pressure steam, then expanding to atmospheric pressure and finally washing, characterised in that the fibrous plant is a previously scutched flax undergoing retting, and in that the action of the steam is carried out at a pressure of the order of 30 bars for a period of the order of 10 seconds. 25  
30
5. A method for the production of a fibrous flax according to claim 1, of the type comprising subjecting a fibrous plant to the action of high-pressure steam, then expanding to atmospheric pressure and finally washing, characterised in that the fibrous plant is a previously scutched flax undergoing retting, in that the flax undergoes a first treatment by impregnation by a basic or acid solution, and in that the hydrolysis is carried out at a pressure of the order of 15 bars for a period of the order of 90 seconds. 35  
40  
45
6. A method according to claim 5, characterised in that the pretreatment solution is a solution containing from 4 to 6% by weight of soda. 50

55

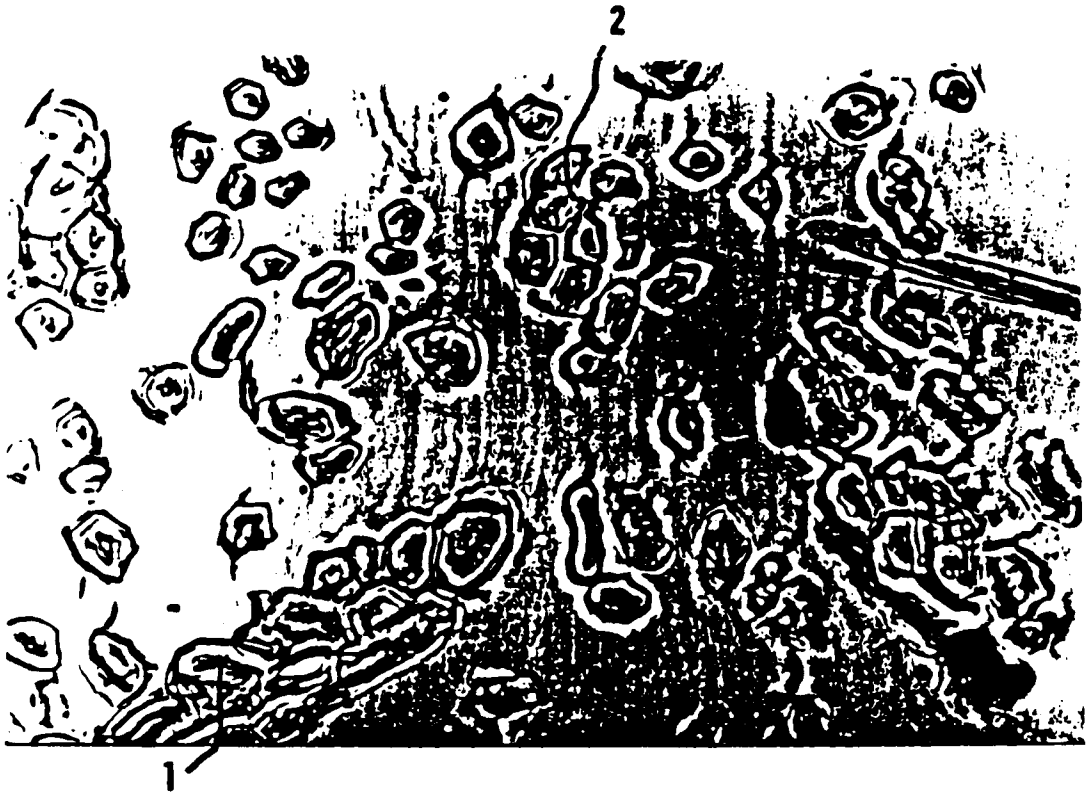


FIG. 1

FIG. 2

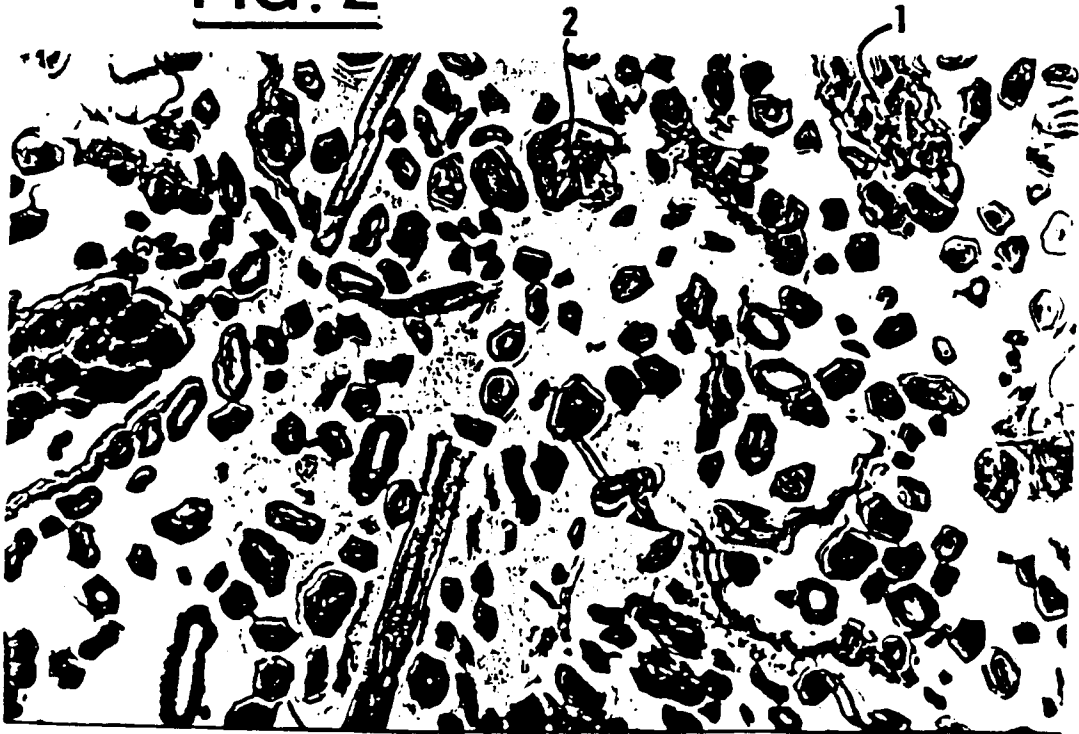


FIG. 3

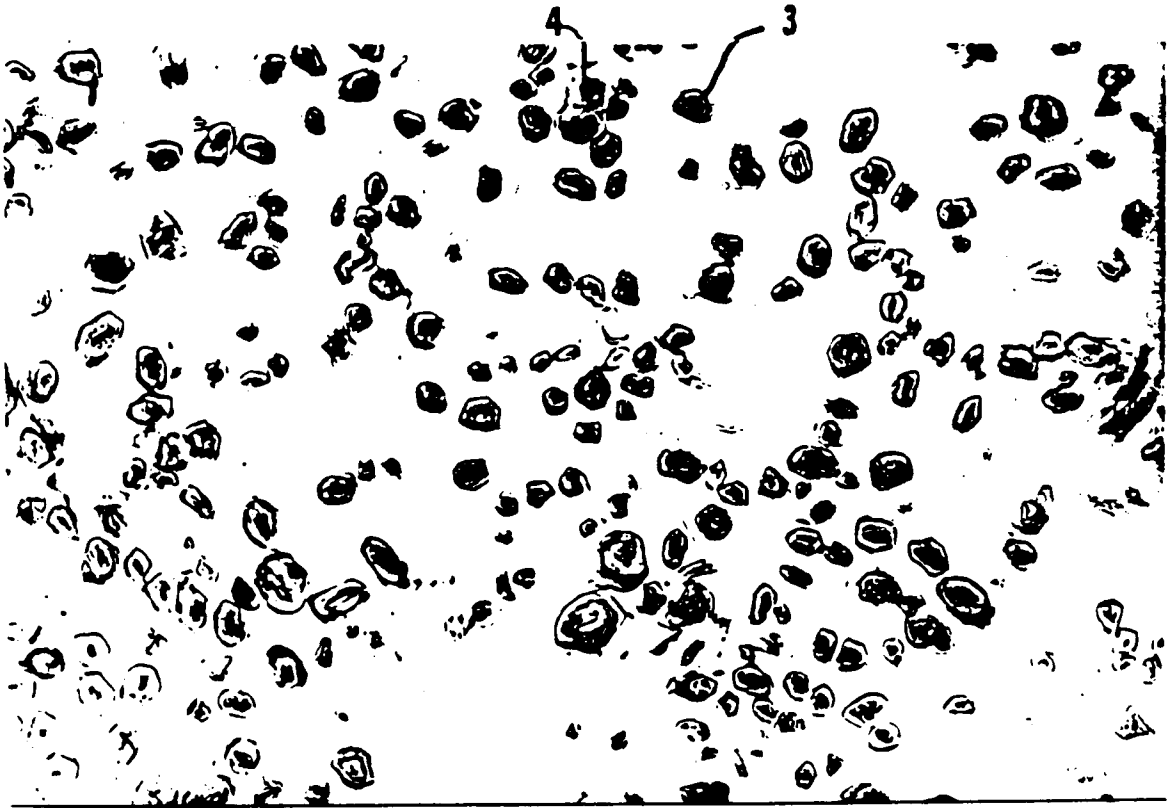
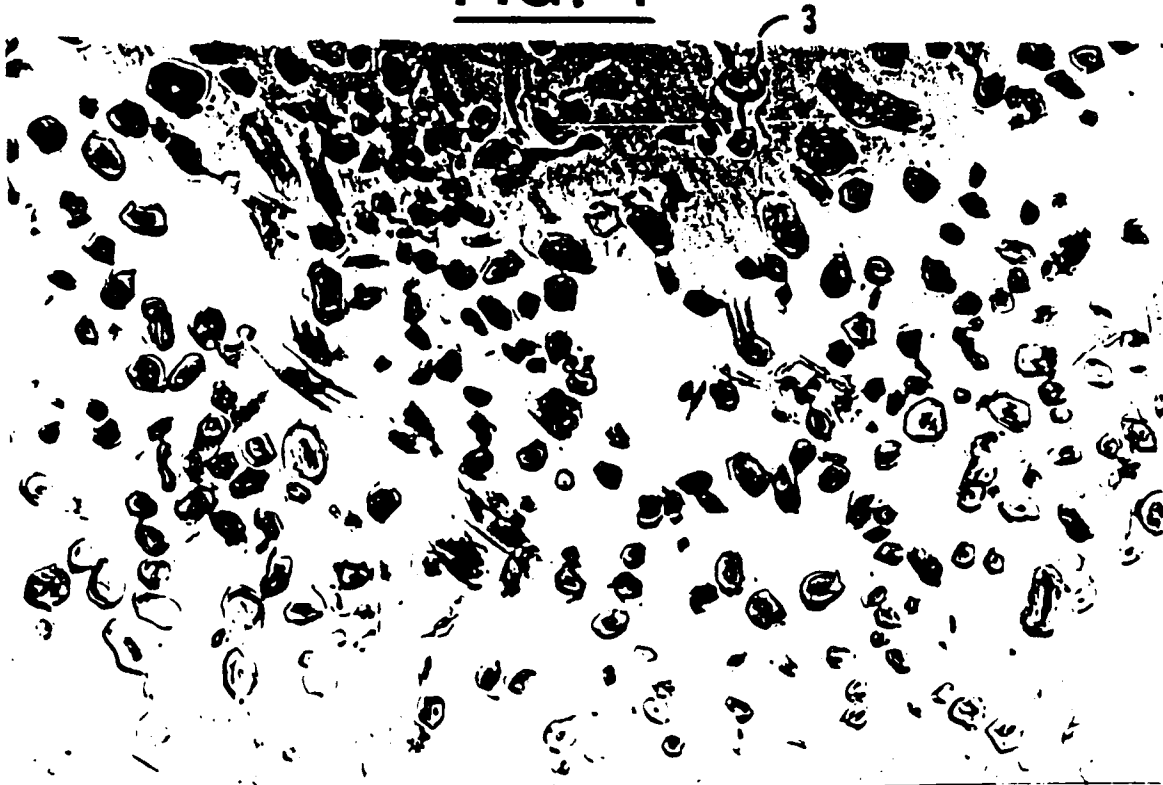


FIG. 4



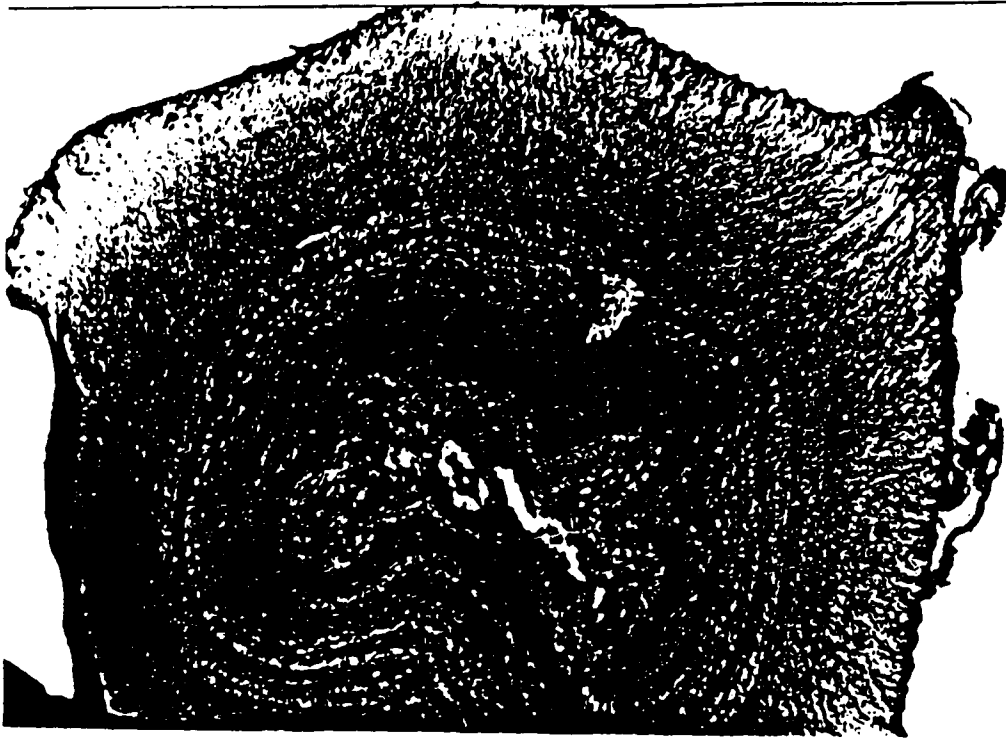


FIG. 5

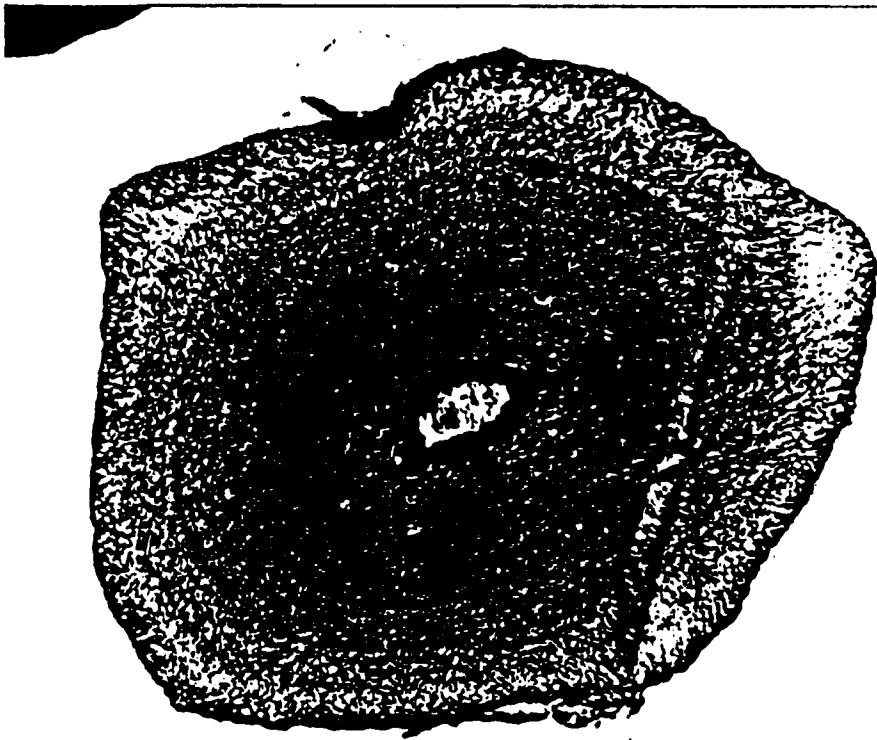


FIG. 6

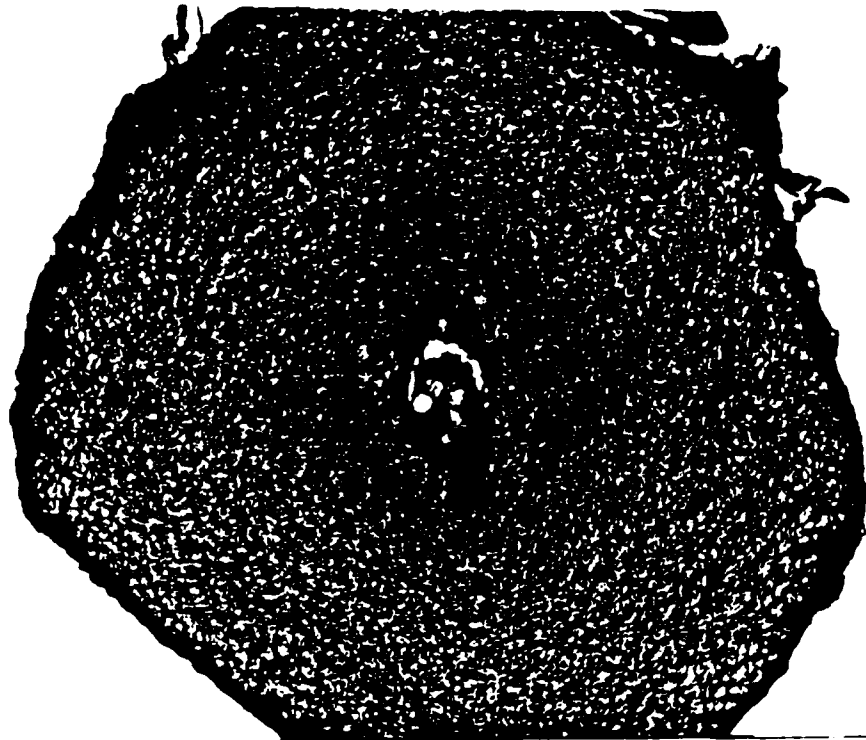


FIG. 7

FIG. 8



