



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08L 1/32, A23L 1/00, A61K 7/00, C11D 3/00, C04B 24/00 // (C08L 1/02, 1:28)	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/02486						
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/01290</p> <p>(22) Date de dépôt international: 11 juillet 1997 (11.07.97)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité:</p> <table border="0"> <tr> <td>96/09061</td> <td>15 juillet 1996 (15.07.96)</td> <td>FR</td> </tr> <tr> <td>96/11986</td> <td>27 septembre 1996 (27.09.96)</td> <td>FR</td> </tr> </table> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): CANTIANI, Robert [FR/FR]; 22, rue Rousselle, F-92800 Puteaux (FR). GUERIN, Gilles [FR/FR]; 17, avenue Edouard Detaille, F-95600 Eaubonne (FR). SENECHAL, Alain [FR/FR]; 95, rue de Paris, F-94220 Charenton (FR). VINCENT, Isabelle [FR/FR]; Appartement 32, 131, avenue Aristide Briand, F-27000 Evreux (FR). BENCHIMOL, Joël [FR/FR]; Rue de la petite Notre-Dame, F-27800 Francqueville (FR).</p> <p>(74) Mandataire: FABRE, Madeleine-France; Rhône-Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).</p>		96/09061	15 juillet 1996 (15.07.96)	FR	96/11986	27 septembre 1996 (27.09.96)	FR	<p>(43) Date de publication internationale: 22 janvier 1998 (22.01.98)</p> <p>(81) Etats désignés: AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU, IL, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, brevet ARIPO (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée</p> <p><i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i></p>
96/09061	15 juillet 1996 (15.07.96)	FR						
96/11986	27 septembre 1996 (27.09.96)	FR						

(54) Title: ADDITIVATION OF CELLULOSE NANOFIBRILS WITH CARBOXYL CELLULOSE WITH LOW DEGREE OF SUBSTITUTION

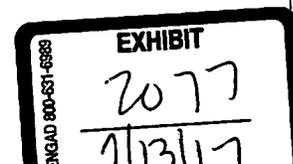
(54) Titre: ADDITIVATION DE NANOFIBRILLES DE CELLULOSE AVEC DE LA CELLULOSE CARBOXYLÉE A BAS DEGRÉ DE SUBSTITUTION

(57) Abstract

The invention concerns compositions containing essentially amorphous cellulose nanofibrils, carboxyl cellulose with a degree of substitution not more than 0.95 as additive, and optionally at least one co-additive, the content in additive and optional co-additive being less than 30 wt.% relative to the weight of nanofibrils and additive and optional co-additive. The invention also concerns a method for preparing such compositions, consisting in adding to a substantially amorphous nanofibril suspension, the additive and optionally the co-additive(s), then in drying the suspension thus additivated. The resulting compositions are easily redispersable and preserve all their rheological properties.

(57) Abrégé

La présente invention a pour objet des compositions comprenant des nanofibrilles de cellulose essentiellement amorphes, de la cellulose carboxylée présentant un degré de substitution inférieur ou égal à 0,95 en tant qu'additif, et éventuellement au moins un co-additif, la teneur en additif et en co-additif éventuel étant inférieure ou égale à 30 % en poids par rapport au poids de nanofibrilles et d'additif et de co-additif éventuel. Elle a de même pour objet un procédé de préparation de telles compositions, consistant à ajouter à une suspension de nanofibrilles essentiellement amorphes, l'additif et éventuellement le ou les co-additifs, puis à sécher la suspension ainsi additivée. Les compositions ainsi obtenues sont facilement redispersables et conservent leurs propriétés rhéologiques initiales.



UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Bésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun			PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LJ	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

ADDITIVATION DE NANOFIBRILLES DE CELLULOSE AVEC DE LA CELLULOSE CARBOXYLEE A BAS DEGRE DE SUBSTITUTION

5 La présente invention a pour objet des compositions comprenant des nanofibrilles de cellulose essentiellement amorphes, de la cellulose carboxylée en tant qu'additif, et éventuellement des co-additifs, ainsi que leur procédé de préparation.

Elle concerne des suspensions obtenues à partir de telles compositions.

10 Les microfibrilles et les nanofibrilles de cellulose sont des composés bien connus qui trouvent leurs utilisations comme additif modifiant la texture des milieux dans lesquels elles sont introduites. Dans le cas des milieux fluides, elles modifient leur viscosité voire leur profil rhéologique.

15 Cependant, il existe un problème avec les microfibrilles et les nanofibrilles de cellulose. En effet, elles sont obtenues sous la forme d'une suspension aqueuse, dont la teneur en matières sèches est relativement faible, de l'ordre de 1 à 5 % en poids environ. Le développement de ces produits sous une telle présentation n'est donc pas rentable économiquement, tant sur le plan du stockage que du transport, par exemple. On a donc pensé de manière évidente à les présenter sous une forme sèche. Malheureusement, lorsque les suspensions de microfibrilles ou de nanofibrilles de cellulose sont séchées, il se crée des liaisons hydrogène très fortes entre les fibrilles qui rendent nécessaires la mise en oeuvre de moyens très cisailants pour redisperser ces fibrilles, lorsqu'il est possible de les remettre en suspension.

20 On a tenté de proposer des solutions au problème de séchage des microfibrilles de cellulose. Ainsi, des additifs ont été introduits lors de la préparation de suspensions de microfibrilles, et plus particulièrement au moment de l'homogénéisation.

25 Par exemple, dans le brevet américain US 4 481 076, il est proposé de sécher des microfibrilles de cellulose issues de pâte de bois en présence d'additif. Les teneurs les plus favorables à une bonne redispersion après séchage, et donc à un bon niveau de viscosité de la suspension, sont de l'ordre de 50 à 100 % en poids par rapport aux microfibrilles sèches. Comme on peut le constater, les quantités d'additifs introduites sont très importantes. Par ailleurs, ces méthodes ne donnent pas entièrement satisfaction, même s'il est a priori possible de redisperser ces microfibrilles séchées. Les moyens mis en oeuvre pour la redispersion sont en effet toujours très cisailants.

30 Dans la demande internationale WO 95/02966, il est décrit l'additivation de cellulose microcristalline avec de la gomme xanthane ou de la carboxyméthylcellulose, avec des teneurs inférieures à 33% en poids par rapport au poids de cellulose microcristalline. Cependant, les conditions de mise en suspension de la cellulose séchée sont très fortement cisailantes, car elles sont faites dans les conditions

classiques d'agitation de formulations destinées à des applications dans le domaine de l'alimentaire. Les microfibrilles séchées ne peuvent donc pas être considérées comme facilement redispersables.

5 L'enseignement apporté par l'art antérieur sur la redispersion des microfibrilles de cellulose microcristalline, et notamment celles issues de la pâte de bois, ne peut pas être transposé aux nanofibrilles de cellulose, issues de cellules à parois primaires.

10 Tout d'abord, les microfibrilles de cellulose issues du bois, proviennent de parois secondaires. Cela signifie qu'elles ont un taux de cristallinité supérieur à 70 %. Lors de l'étape d'homogénéisation des microfibrilles issues du bois, on constate, non pas un désenchevêtrement des fibres comme c'est le cas lors de l'étape d'homogénéisation des nanofibrilles de cellulose issues de parois primaires, mais une cassure de ces fibrilles. Par conséquent, les microfibrilles de cellulose issues de parois secondaires, n'ont pas les caractéristiques des fibrilles amorphes mais, au contraire ont les caractéristiques de microfibrilles microcristallines.

15 Par ailleurs, les morphologies des microfibrilles et des nanofibrilles sont différentes. En effet, les microfibrilles microcristallines, par exemple issues de cellulose à parois secondaires, comme la pâte de bois, se présentent classiquement sous la forme d'agrégats de quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres, constitués de fibrilles élémentaires, qui ne peuvent pas être désenchevêtrées, lors de
20 l'étape d'homogénéisation. En ce qui concerne les nanofibrilles de cellulose issues de cellules à parois primaires, elles présentent un diamètre d'au plus quelques nanomètres et ont l'aspect de filaments.

Il est relativement bien établi que la difficulté de redisperser des microfibrilles ou des nanofibrilles de cellulose est liée à l'existence de nombreuses liaisons hydrogène
25 entre les fibrilles, créées lors du séchage. Or le nombre des liaisons hydrogène par unité de poids de cellulose, est directement relié à la morphologie desdites microfibrilles ou nanofibrilles, et plus précisément, proportionnel à leur surface spécifique ; plus elle est élevée et plus le nombre de liaisons hydrogène par unité de poids de cellulose est important. Etant donné la morphologie particulière des nanofibrilles de cellulose issues,
30 de cellules à parois primaires, la surface spécifique de ces dernières est beaucoup plus élevée que celle des microfibrilles. L'homme de l'art se serait donc attendu, logiquement, à rencontrer des difficultés accrues pour redisperser des nanofibrilles de cellulose.

35 Ainsi, étant donné l'état de la technique présenté ci-dessus, il était prévisible que des quantités d'additif plus élevées que celles mises en oeuvre pour les microfibrilles seraient nécessaires pour obtenir une bonne redispersion des nanofibrilles séchées.

Or, la présente invention a montré, contre toute attente, que des quantités d'additif relativement faibles étaient suffisantes pour permettre une bonne redispersion des

nanofibrilles séchées, et cela sans qu'il soit nécessaire de mettre en oeuvre des conditions très fortement cisailantes. En outre, il a été trouvé de façon surprenante que des quantités de l'ordre de celles préconisées dans l'art antérieur, présentaient des inconvénients importants pour la conservation des propriétés rhéologiques des nanofibrilles.

Ceci provient de la différence de comportement entre les microfibrilles cristallines, par exemple les microfibrilles de cellulose issues de parois secondaires, et les nanofibrilles issues de cellules à parois primaires.

En effet, les microfibrilles microcristallines non additivées, ne sont pas dispersables en milieu aqueux ; elles décanent immédiatement après arrêt de l'agitation, même en mettant en oeuvre des moyens d'agitation très cisailants. De plus, elles ne confèrent pas de propriétés rhéologiques rhéofluidifiantes.

Par contre, les nanofibrilles issues de parois primaires présentent un caractère dispersable en milieux aqueux. Elles apportent, en outre, un profil rhéologique bien spécifique, de type rhéofluidifiant, au milieu dans lequel elle sont introduites.

Or d'une manière générale, le séchage altère non seulement la capacité à la redispersion des nanofibrilles séchées et leur viscosité mais également, leur profil rhéologique. Ainsi, de grandes quantités d'additifs du type de celles mises en oeuvre habituellement pour redisperser des microfibrilles microcristallines, comme celles issues du bois, c'est-à-dire autant d'additif que de microfibrilles, ne donnent pas de bons résultats en ce qui concerne le profil rhéologique rhéofluidifiant des nanofibrilles de cellulose issues de parois primaires : le profil devient plus newtonien, c'est-à-dire moins rhéofluidifiant.

Comme on peut le constater, les conséquences du séchage des nanofibrilles de cellulose essentiellement amorphes sur la redispersion de ces fibrilles ainsi que leurs propriétés rhéologiques (viscosité à faible et fort cisaillement, profil rhéologique) ne peut être résolu de manière satisfaisante en se basant sur les connaissances apportées par l'additivation de microfibrilles microcristallines, par exemple de microfibrilles issues de cellules à parois secondaires.

La présente invention apporte donc une solution simple et efficace à ces problèmes.

Ces buts et d'autres sont atteints par la présente invention qui a pour premier objet une composition comprenant des nanofibrilles de cellulose essentiellement amorphes, de la cellulose carboxylée présentant un degré de substitution inférieur ou égal à 0,95 en tant qu'additif, et éventuellement au moins un co-additif, la teneur en additif et en co-additif éventuel étant inférieure ou égale à 30 % en poids par rapport au poids de nanofibrilles et d'additif et de co-additif éventuel.

Explore Litigation Insights

Docket Alarm provides insights to develop a more informed litigation strategy and the peace of mind of knowing you're on top of things.

Real-Time Litigation Alerts



Keep your litigation team up-to-date with **real-time alerts** and advanced team management tools built for the enterprise, all while greatly reducing PACER spend.

Our comprehensive service means we can handle Federal, State, and Administrative courts across the country.

Advanced Docket Research



With over 230 million records, Docket Alarm's cloud-native docket research platform finds what other services can't. Coverage includes Federal, State, plus PTAB, TTAB, ITC and NLRB decisions, all in one place.

Identify arguments that have been successful in the past with full text, pinpoint searching. Link to case law cited within any court document via Fastcase.

Analytics At Your Fingertips



Learn what happened the last time a particular judge, opposing counsel or company faced cases similar to yours.

Advanced out-of-the-box PTAB and TTAB analytics are always at your fingertips.

API

Docket Alarm offers a powerful API (application programming interface) to developers that want to integrate case filings into their apps.

LAW FIRMS

Build custom dashboards for your attorneys and clients with live data direct from the court.

Automate many repetitive legal tasks like conflict checks, document management, and marketing.

FINANCIAL INSTITUTIONS

Litigation and bankruptcy checks for companies and debtors.

E-DISCOVERY AND LEGAL VENDORS

Sync your system to PACER to automate legal marketing.