

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **2 948 132**

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **09 55010**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : *D 06 M 15/01 (2006.01), D 06 M 13/184, 13/262*

①2

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 20.07.09.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 21.01.11 Bulletin 11/03.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS TEXTILE &  
HABILLEMENT — FR.

⑦2 Inventeur(s) : BOURGEOIS MICHEL, FAURE  
CHRISTINE et BAUMBERGER STEPHANIE.

⑦3 Titulaire(s) : INSTITUT FRANCAIS TEXTILE &  
HABILLEMENT.

⑦4 Mandataire(s) : CABINET LAURENT ET CHARRAS.

⑤4 ASSOCIATION DE PRODUITS CATIONIQUES ET ANIONIQUES NATURELS COMME LIANT POUR SUPPORT  
TEXTILE.

⑤7 La présente invention concerne l'utilisation d'un mélange d'au moins deux polymères et/ou molécules d'origine organique naturelle, l'un anionique et l'autre cationique respectivement, comme liant pour support textile, ainsi qu'un procédé de dépôt de liant basé sur un tel mélange pour réaliser un ennoblissement textile ou pour consolider un support textile.

FR 2 948 132 - A1



**ASSOCIATION DE PRODUITS CATIONIQUES ET ANIONIQUES NATURELS  
COMME LIANT POUR SUPPORT TEXTILE**

**DOMAINE TECHNIQUE**

5

La présente invention a trait à une association de produits organiques, tous issus de ressources naturelles et renouvelables, pour laquelle des propriétés de liant pour supports textiles ont été mises en évidence.

10 Plus précisément, dans le cadre de la présente invention, le liant est la combinaison de polymères et/ou de molécules, au moins l'un cationique et l'autre anionique.

Grâce à un procédé relativement simple, ces polymères et/ou molécules peuvent servir de liant chimique pour tout type de support textile, quelles que soient la structure et la nature  
15 des fibres textiles mises en œuvre dans le support.

**ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE**

L'industrie textile se définit comme englobant l'ensemble du processus en partant des  
20 fibres jusqu'au produit fini. Dans ce domaine technique, on définit deux grands secteurs d'activité, à savoir la filière fibres longues (par exemple la laine) et la filière fibres courtes (par exemple le coton).

Un support textile -ou structure textile- est défini comme un assemblage de fibres textiles,  
25 quelle que soit la technique d'assemblage mise en œuvre. On distingue le non tissé dans lequel les fibres sont assemblées de manière aléatoire, le tissé dans lequel les fibres sont un entrecroisement de fils de chaîne et de fils de trame, et le tricot où les fibres sont entrelacées en mailles. Le textile non tissé se distingue du papier par la longueur supérieure de ses fibres (5 mm environ) et surtout par l'absence de liaisons hydrogène  
30 entre les fibres.

En d'autres termes, un non tissé est une feuille manufacturée, constituée de voiles ou de nappes de fibres orientées directionnellement ou au hasard, liées par friction et/ou cohésion et/ou adhésion, à l'exclusion du papier et des produits obtenus par tissage,  
35 tricotage, tuftage, couturage incorporant des fils ou filaments de liage ou feutrés par foulage humide, qu'ils soient ou non aiguilletés.

Le domaine du textile englobe également les matériaux composites. Un matériau composite est un assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles, mais ayant une bonne compatibilité, constituant ainsi un nouveau matériau qui possède des propriétés que les éléments seuls ne possèdent pas. Cette possibilité explique l'utilisation croissante des matériaux composites dans différents secteurs industriels. Néanmoins, la description exacte d'un composite dépend du domaine d'utilisation et des performances mécaniques attendues.

De manière générale, un matériau composite est constitué d'une ossature fibreuse, appelée renfort, qui assure la tenue mécanique et d'une protection, appelée matrice, qui est généralement une matière plastique (résine thermoplastique ou thermodurcissable) et qui assure la cohésion de la structure et la retransmission des efforts vers le renfort fibreux. Il existe aujourd'hui un grand nombre de matériaux composites que l'on classe typiquement en trois familles, en fonction de la nature de la matrice :

- 15 - les composites à matrices organiques (CMO) qui constituent, de loin, les volumes les plus importants aujourd'hui à l'échelle industrielle ;
- les composites à matrices céramiques (CMC) réservés aux applications de très haute technicité et travaillant à haute température comme le spatial, le nucléaire et le militaire, ainsi que le freinage (freins céramique) ;
- 20 - les composites à matrices métalliques (CMM).

Le renfort est le squelette supportant les efforts mécaniques. Il peut se présenter sous de nombreuses formes : fibres courtes (mat) ou fibres continues (tissus ou textures multidirectionnelles) en fonction de l'application envisagée. Les fibres possèdent généralement une bonne résistance à la traction mais une résistance à la compression faible. Parmi les fibres les plus employées, on peut citer les fibres de verre, les fibres de carbone, les fibres d'aramide, les fibres de carbure de silicium. Pour les composites naturels, un intérêt croissant est porté aux fibres végétales, comme le chanvre ou le lin. Ces fibres ont de bonnes propriétés mécaniques pour un prix modeste, et sont particulièrement écologiques puisque ce sont des produits naturels.

La résine reste synthétique (fibres ou poudres de polyoléfine thermofusible ; polyamide, ...). Beaucoup de composites sont aussi à base de polymères thermodurcissables, ce qui les rend difficilement recyclables. Ces solutions technologiques vont donc à l'encontre du développement durable.

Dans le domaine du textile, on peut en outre citer les tresses, cordes et les structures évoquées précédemment (non tissés, tissus ou tricots) qui présentent une structure en trois dimensions (3D).

- 5 De manière générale, les fibres mises en œuvre dans le domaine du textile peuvent être d'origines naturelle, synthétique ou artificielle. Une autre classification des fibres les divise en fibres organiques et minérales, respectivement :
- fibres minérales, telles que fibres de verre et amiante ;
  - fibres organiques :
- 10     • d'origine naturelle animale (telles que la soie ou la laine) ou végétale (telles que le coton, le lin ou le chanvre) ;
- d'origine synthétiques (polyamide, polyester, ...)
  - d'origine artificielle (viscose, acétate de cellulose).
- 15 Les supports textiles trouvent de nombreuses applications, notamment dans les domaines suivants :
- l'habillement, l'ameublement ;
  - le transport (automobile, aérien, ferroviaire), plus précisément pour la garniture de l'habitacle ou pour l'élaboration de panneaux pour la carrosserie ;
- 20 - la fabrication de panneaux pour le bâtiment ;
- le moulage d'éléments de conditionnement et de transport ;
  - l'agrotexile, à savoir la fabrication de matériaux souples destinés par exemple à la revégétalisation des sols ou à la lutte contre l'érosion ;
  - ...
- 25
- Dans l'industrie textile, d'une façon générale, un liant (ou résine) est défini comme un produit (liquide ou solide) qui assemble des éléments sur les fibres constituant le textile : par exemple, immobilisation de poudre sur fibres, de fibres sur fibres, de molécules sur fibres, de microcapsules sur fibres, ... . Ainsi, les liants sont utilisés pour les procédés
- 30 d'ennoblissement textiles, tels que :
- impressions ou teintures à base de pigments ;
  - enduction sur textile ;
  - immobilisation de microcapsules sur fibres ;
  - immobilisation d'actifs biocides (antimicrobiens, anti-insectes, ...) sur fibres ;
- 35 - immobilisation de molécules odorantes sur fibres.

Pour ces applications, les liants commerciaux utilisés sont les liants acryliques, polyuréthane ou PVC.

5 Par ailleurs, dans l'industrie des non tissés en particulier, les fibres sont cardées et transformées en nappe. La nappe est consolidée par différentes techniques :

- soit thermiquement, par ajout d'un liant (en poudre ou en fibres) qui fond et colle les fibres entre elles ;
- soit par aiguilletage (liage mécanique) ;
- soit par ajout d'un liant chimique (ou adhésif) qui colle les fibres entre elles
- 10 (imprégnation chimique) ;
- soit en utilisant une combinaison de plusieurs de ces techniques.

Dans l'industrie des non tissés, le liage le plus répandu pour consolider les nappes de fibres fait appel à des produits commerciaux issus de la chimie du pétrole, tels que les

15 poudres de polypropylène ou les fibres bicomposantes dont un des composants fond à une température modérée et les résines (par exemple les résines époxy).

Bien sûr, d'un point de vue environnemental, ces solutions pour le liage, basées sur des ressources pétrolières, sont considérées comme peu satisfaisantes.

20

Ainsi, il a été envisagé de créer des structures liées chimiquement mais d'origine naturelle et biodégradable. Dans la littérature, deux grandes catégories de solutions techniques d'origine végétale ont été rapportées :

- les thermoplastiques, disponibles sous forme de poudre, telles que l'amidon modifié
- 25 par une fonctionnalisation chimique, ou encore l'acide polylactique (PLA pour Poly-lactic Acid) ou les Polyhydroxyalkanoates (PHA) qui sont des molécules entièrement synthétiques mais à base de matières premières végétales ;
- les thermodurcissables, telles que les huiles végétales époxydées.

30 Toutefois, la mise en œuvre de ces liants nécessite la dépose des poudres, des fibres bicomposantes, ou la projection ou l'imprégnation des résines sur le support textile, et le chauffage du support à une température élevée.

Il existe donc un besoin évident d'identifier de nouvelles solutions techniques utilisables

35 pour le traitement des structures textiles par des liants, notamment pour un ennoblissement textile ou un liage chimique de non tissés, ne présentant pas les inconvénients de celles de l'art antérieur mentionnées ci-dessus.

**EXPOSE DE L'INVENTION**

Ainsi, la présente invention porte sur un liant pour structures textiles caractérisé par le fait que ce liant est exclusivement d'origine organique naturelle.

5

Dans le cadre de l'invention, une structure ou un support textile est défini comme ci-dessus, à savoir un agencement de fibres textiles, quel que soit le procédé de fabrication de la structure (surfaces textiles tissées, tricotées, non tissées, tressées, ..., qu'elles soient 2D ou 3D) et quelle que soit la nature des fibres textiles.

10

Par ailleurs, une fonction liante satisfaisante est définie comme :

- une consolidation mécanique du support textile, et/ou
- une immobilisation d'éléments (poudre, molécules, microcapsules) sur les fibres constituant le textile.

15

De manière avantageuse, cette fonction liante perdure dans le temps et résiste à différents facteurs, notamment à l'eau et/ou à des détergents, et à l'abrasion. Différents tests sont connus de l'homme du métier pour tester ces propriétés, notamment :

20

- la norme de lavage dans le domaine des articles d'habillement = Méthode de lavage et de séchage domestique NF EN 26330 ;
- la norme pour évaluer la résistance aux frottements de textiles = Norme NF EN ISO 105-X12 (test au crockmeter).

25

De manière caractéristique selon l'invention, le liant est d'origine organique naturelle, en d'autres termes issu de ressources renouvelables, préférentiellement d'origine végétale.

Plus précisément, le liant selon l'invention se caractérise par la présence d'au moins deux polymères et/ou molécules d'origine naturelle, l'un anionique et l'autre cationique respectivement.

30

Le terme « d'origine organique » indique que les polymères et/ou molécules contiennent du carbone.

35

Les termes « d'origine végétale » ou « issu de ressources renouvelables » indiquent que les polymères et/ou molécules peuvent, à l'état naturel, se présenter sous forme anionique ou cationique, ou bien peuvent être faiblement modifiés, notamment de manière à greffer ces fonctions ioniques.

De manière avantageuse, il s'agit de la combinaison de polymères cationiques et anioniques. Toutefois, une alternative possible à la mise en œuvre de polymères anioniques est l'utilisation de molécules anioniques.

- 5 Dans le cadre de l'invention, on entend par « polymère » une macromolécule composée de monomères de faible masse moléculaire, liés entre eux en chaîne ou en réseau.

Avantageusement, les polymères anioniques ou cationiques mis en œuvre possèdent des masses molaires comprises entre  $10^3$  et  $10^6$  Da. Typiquement, les polymères présentent  
10 une masse moléculaire de l'ordre de  $10^3$  à  $10^5$  Da pour les lignosulfonates anioniques et  $3 \cdot 10^4$  à  $10^5$  Da pour les amidons cationiques.

Grâce à leur structure en réseau et aux liaisons ioniques intermoléculaires s'établissant entre les charges négatives de l'anion et les charges positives du cation, les polymères de  
15 haut poids moléculaire entrant dans la composition du liant ont donc pour fonction de rigidifier le support textile, d'assembler par collage les fibres entre elles et/ou d'immobiliser des éléments (poudre, molécules, microcapsules) sur les fibres constituant le textile. Ils jouent ainsi parfaitement leur rôle de liant pour supports textiles.

- 20 Il peut être envisagé qu'un même polymère soit à la fois porteur de la fonction anionique et cationique, ce qui est notamment le cas de protéines telles que l'albumine ou le collagène dans des conditions proches de leur point isoélectrique. Toutefois, les liaisons intramoléculaires étant moins fortes que les liaisons intermoléculaires, de tels polymères sont avantageusement utilisés sous forme anionique ou cationique, en association avec un  
25 polymère et/ou une molécule porteur de la charge complémentaire.

Concernant le polymère cationique, il s'agit avantageusement d'un dérivé de l'amidon, en particulier fonctionnalisé par des fonctions ammonium quaternaire. L'amidon est un  
30 glucide complexe constituant principal des céréales et de la pomme de terre.

De tels dérivés cationiques d'amidon sont disponibles dans le commerce, notamment :

- Celquat H100<sup>®</sup> ou polyquaternium 4 (National Starch), un copolymère hydroxyéthyl cellulose diméthyl diallylammonium chlorure (cationique) (n° CAS : 92183-41-0) ;
- 35 - Celquat L200<sup>®</sup> (National Starch) ou polyquaternium 4, un polymère cationique cellulosique ;

- Celquat SC240C<sup>®</sup> (National Starch) ou polyquaternium-10 (n° CAS : 53568-66-4), un hydroxyéthyl cellulose éthoxylé et quaternisé ;
  - C\*Bond HR 05949<sup>®</sup> (Cargill Industrial Starches), un amidon cationique ayant un taux d'azote de 0,1 % en matière sèche (n° CAS : 56780-58-6) ;
  - 5 - Cationamyl 9865<sup>®</sup> (AGRANA STÄRKE GMBH), un amidon de pomme de terre ayant un taux d'azote de 0,27 - 0,32 % (n° CAS : 56780-58-6) ;
  - VECTOR SC 20157<sup>®</sup> (ROQUETTE), un polymère cationique issu d'amidon (n° CAS 56780 58 6).
- 10 De manière privilégiée, le polymère anionique est un dérivé de la lignine chargé négativement. La lignine correspond à un groupe de composés trouvés principalement dans les parois pectocellulosiques de certaines cellules végétales, notamment le bois. Un dérivé privilégié de la lignine est le lignosulfonate (n° CAS : 8062-15-5), résultant de la production de pâte à l'aide de bisulfite et porteur de fonctions anioniques sulfonate.
- 15 Ainsi, le lignosulfonate de calcium (n° CAS : 8061-52-7), le lignosulfonate de sodium (n° CAS : 8061-51-6), le lignosulfonate de potassium (n° CAS : 37314-65-1), et le lignosulfonate d'ammonium (n° CAS : 8061-53-8) peuvent être mis en œuvre dans le cadre de la présente invention.
- 20 Certains de ces polymères sont disponibles dans le commerce, notamment les lignosulfonates de sodium suivants :
- Arbo N18<sup>®</sup> (TEMBEC), de masse molaire supérieure à 30 000, avec un degré de sulfonation élevé (16 % de soufre), résistant à des températures de 250°C sans perdre son pouvoir tensio-actif et dispersant ;
  - 25 - REAX 81A<sup>®</sup> (Mead Westvaco), de degré de sulfonation moyen, avec 5 % de soufre environ ;
  - REAX 85A<sup>®</sup> (Mead Westvaco), de faible degré de sulfonation, et de haut poids moléculaire ;
  - Diwatex XP-9<sup>®</sup> (Borregaard LignoTech), de faible degré de sulfonation, avec 3,5%
  - 30 de soufre environ ;
  - Ultrazine Na<sup>®</sup> (Borregaard LignoTech), de haut poids moléculaire ;
  - Lignosol SD 60<sup>®</sup> (Borregaard LignoTech).

35 Alternativement, d'autres types de polymères anioniques peuvent être mis en œuvre, tels que de l'alginate de sodium issu d'algues, de l'oxyde de cellulose issu de l'oxydation de la cellulose ou de l'amidon anionique issu de la modification chimique de l'amidon natif.

En outre, la « composante » anionique du liant selon l'invention peut être une molécule anionique d'origine naturelle, présentant avantageusement une masse molaire comprise entre 100 et 1000 Da. De manière privilégiée, il s'agit d'un sel d'acide gras soluble issu de produits naturels aussi bien d'origine végétale qu'animale. A titre d'exemple, une telle molécule anionique peut être de l'oléate de sodium ou du laurylsulfate de sodium.

Il apparaît que la présente invention n'est pas limitée à l'association d'un polymère ou molécule anionique et d'un polymère cationique, mais qu'un ou plusieurs polymères et/ou molécules anioniques peuvent être associés à un ou plusieurs polymères cationiques, la condition essentielle dans le cadre de l'invention étant que l'ensemble de ces polymères et/ou molécules soit d'origine naturelle.

Des combinaisons particulièrement privilégiées dans le cadre de l'invention ont pu être définies :

- 15 - Arbo N18<sup>®</sup> + VECTOR SC 20157<sup>®</sup>;
- Arbo N18<sup>®</sup> + C\*Bond HR 05949<sup>®</sup>;
- Arbo N18<sup>®</sup> + Cationamyl 9865<sup>®</sup>;
- Arbo N18<sup>®</sup> + Cationamyl 9865<sup>®</sup> + C\*Bond HR 05949<sup>®</sup>;
- Arbo N18<sup>®</sup> + Celquat H100<sup>®</sup>;
- 20 - Oléate de sodium + VECTOR SC 20157<sup>®</sup>;
- Laurylsulfate de sodium + VECTOR SC 20157<sup>®</sup>;
- Oléate de sodium + C\*Bond HR 05949<sup>®</sup>.

Afin d'optimiser la fonction liante, les meilleurs rapports massiques polymères et/ou molécule anioniques / polymères cationiques, notamment amidon cationique / ligno-sulfonate de sodium sont compris entre 1/10 et 10/1, avantageusement entre 20/80 et 80/20.

Il est à noter que le rapport idéal n'est pas le rapport stoechiométrique (nombre de cations/nombre d'anions = 1). D'une façon inattendue, ce rapport est compris dans une large plage autour de 1, ce qui permet d'obtenir des liants dotés de viscosité et d'aspect différents : émulsions ou suspensions fluides, précipités cristallins, huiles, gommages ou gels. Cette plage de travail autour de 1 est probablement liée à la structure spatiale des produits mis en œuvre, leur déformabilité en solution aqueuse et l'encombrement stérique autour des charges ioniques qui vont s'associer.

Selon une autre caractéristique privilégiée de l'invention, notamment en raison des applications visées telles que l'agrotextile, les polymères et/ou molécules constitutifs du liant sont avantageusement biodégradables. On entend par « biodégradable » le fait que, par l'action des microorganismes en conditions aérobies, la décomposition d'un composé organique en CO<sub>2</sub>, eau et sels minéraux fournit une nouvelle biomasse. Un produit est dit biodégradable s'il peut être décomposé par des organismes vivants du milieu biologique (sol, eau douce, eau salée, compost, boue activée, ...). La biodégradation se traduit par une simplification progressive de la structure chimique du composé organique : coupure des chaînes du polymère et obtention d'oligomères de faibles masses moléculaires disponibles pour la synthèse de constituants cellulaires (biomasse).

Une des méthodes de mesure de la biodégradation de textiles est la norme NF EN ISO 11721-1 (juin 2001) : Détermination de la résistance aux microorganismes des textiles contenant de la cellulose – Essais d'enfouissement - Partie 1 : Evaluation d'un traitement d'imputrescibilité. Cette norme est utilisée aussi bien pour montrer la résistance d'un textile aux germes du sol que pour mesurer sa biodégradation.

Ainsi, à la connaissance du Déposant, c'est la première fois qu'un mélange de polymères et/ou molécules anioniques et cationiques, d'origine exclusivement naturelle, est proposé pour son utilisation comme liant pour supports textiles.

L'invention concerne également un procédé de dépôt d'un liant tel que défini précédemment sur un support textile. Ceci peut être réalisé pour l'ennoblissement textile, à savoir l'assemblage d'éléments sur les fibres constituant le textile (immobilisation de poudre sur fibres, de fibres sur fibres, de molécules sur fibres, de microcapsules sur fibres,...) ou pour la consolidation d'un support textile non tissé.

Plus précisément, un tel procédé comprend les étapes suivantes :

- application, sur le support textile, d'un mélange contenant :
  - au moins deux polymères et/ou molécules d'origine naturelle, l'un anionique et l'autre cationique respectivement;
  - au moins un solvant ;
- élimination d'au moins solvant.

Dans des modes privilégiés de réalisation de l'invention, les polymères et/ou molécules anioniques et cationiques d'origine naturelle sont définis comme précédemment.

Pour être appliqués sur le support textile, les polymères et/ou molécules anioniques et cationiques sont avantageusement formulés en milieu liquide, à l'aide d'au moins un solvant. On obtient ainsi une solution vraie ou colloïdale. Avantageusement, le mélange se trouve sous la forme d'une solution.

5

Selon un mode de réalisation privilégié, le solvant est de l'eau, éventuellement additionné d'un alcool. L'alcool peut aussi bien être un alcool léger (défini comme ayant au plus 3 atomes de carbone), ou un alcool lourd (défini comme ayant au moins 4 atomes de carbone), éventuellement en mélange.

10

Un alcool léger privilégié est l'éthanol. Un exemple d'alcool lourd avantageux est le glycérol (Téb = 290°C), issu de la saponification de matières grasses animales ou végétales. Le glycérol est aussi un sous-produit de la trans-estérification d'huiles végétales lors de la production d'esters méthyliques d'huiles végétales qui servent de carburants sous la dénomination de biodiesel ou diester.

15

Bien évidemment, la dispersion des polymères et/ou molécules cationiques et anioniques dans le solvant dépend de la nature respective de ces polymères et/ou molécules et du solvant, mais également de la concentration en polymères et/ou molécules et du rapport massique entre les polymères et/ou molécules en présence.

20

Si ces paramètres peuvent être déterminés au cas par cas par l'homme du métier, il a été mis en évidence, dans le cadre de la présente invention, que les polymères et/ou molécules constitutifs du liant représentent avantageusement au plus 20% en poids du mélange. Il s'agit ici du rapport massique entre la matière sèche du liant et la matière totale du mélange (liant + solvant notamment).

25

Par ailleurs et comme déjà mentionné, le rapport massique entre polymères et/ou molécules anioniques et cationiques, respectivement, est avantageusement compris entre

30

Préférentiellement, l'application du mélange sur le support textile est réalisée par pulvérisation, en pratique à l'aide d'un dispositif équipé d'une ou plusieurs buses permettant la projection du mélange sous forme de gouttelettes. Alternativement, ce dépôt peut être réalisé par les deux autres techniques classiquement utilisées dans le domaine du textile, à savoir par foulardage ou par immersion en plein bain.

35

Alternativement, ce dépôt peut être réalisé par pulvérisation à l'aide de mélanges distincts en solution dans un solvant, ou à l'état solide. Ainsi, chaque polymère et/ou molécule peut être déposé de manière indépendante.

- 5 De manière adaptée, l'application est réalisée selon un rapport massique entre la matière sèche du mélange liant et les fibres du support textile compris entre 0,1 et 20 %, idéalement entre 2% et 5 %.

10 Dans le cadre de la pulvérisation qui nécessite des solutions relativement fluides, il s'avère que la concentration et le rapport entre les polymères et/ou molécules ioniques sont particulièrement critiques pour obtenir un mélange final pulvérisable : En effet, il a été observé qu'en cas de sur- ou sous-dosage de l'un de ces polymères ou molécules, on obtient des produits non solubles, non manipulables avec formation de poudre, de gel, de gomme ou épaissement excessif de la solution.

15

L'étape suivante consiste à fixer ou à activer le liant sur le support textile. Dans le cadre de la présente invention, ceci est réalisé par simple élimination partielle ou totale de tout ou partie des solvants en présence.

- 20 En pratique, l'élimination est réalisée par simple séchage à une température adaptée aux fibres et aux produits. La gamme de température privilégiée est entre 100 et 120°C. Dans le cas où le solvant est de l'eau, ce séchage peut aussi être réalisé à température ambiante. Toutefois et pour augmenter la vitesse d'élimination, il est possible de disposer le textile traité dans une étuve, entre deux plaques chauffées d'une presse ou dans une rame de séchage. La mise en œuvre de températures modérées dans le traitement du textile constitue une différence notable, avec l'art antérieur qui imposait le chauffage du support à une température élevée, supérieure à 150°C.

30 La technique d'application par pulvérisation présente l'avantage de diminuer la quantité de solvant en présence et surtout de faciliter son élimination en raison de sa dispersion en gouttelettes.

35 Selon ce procédé, il doit donc être trouvé un compromis au niveau de la concentration des polymères et/ou molécules, permettant d'une part la pulvérisation (et donc une concentration limitée) et d'autre part une élimination rapide du solvant (et donc avantageusement une concentration élevée).

Dans un mode de réalisation particulier et comme déjà évoqué, le mélange d'au moins deux polymères et/ou molécules anionique et cationique, respectivement, est réalisé *in situ*, c'est-à-dire directement sur le support textile. En pratique, ceci peut être réalisé en formulant chaque type de polymères et/ou molécules ioniques dans un solvant et en pulvérisant chaque solution soit de manière consécutive, soit simultanément mais à partir de buses distinctes.

#### **EXEMPLES DE REALISATION**

10 L'invention et les avantages qui en découlent ressortiront mieux des exemples de réalisation qui suivent, à l'appui des figures annexées. Ces exemples ne sont cependant en aucun cas limitatifs.

#### **LEGENDES DES FIGURES**

15

La figure 1 illustre, en essais industriels, l'influence de différents mélanges de pulvérisation sur les propriétés mécaniques d'un non tissé roui de 600 g/m<sup>2</sup> en sens production (A) ou en sens travers (B).

20 La figure 2 illustre, en essais de laboratoire, l'influence de différents mélanges de pulvérisation sur les propriétés mécaniques d'un non tissé roui calandré en sens production (A) ou en sens travers (B).

La figure 3 illustre, en essais de laboratoire, l'influence de différents mélanges de pulvérisation sur les propriétés mécaniques d'un non tissé non roui calandré en sens production (A) ou en sens travers (B).

25 La figure 4 illustre, en essais de laboratoire, l'influence de différents mélanges de pulvérisation sur les propriétés mécaniques d'un non tissé roui non calandré en sens production (A) ou en sens travers (B).

30 La figure 5 illustre, en essais de laboratoire, l'influence de différents mélanges de pulvérisation sur les propriétés mécaniques d'un non tissé non roui non calandré en sens production (A) ou en sens travers (B).

#### 1/ PROTOCOLE GENERAL DE PREPARATION DU MELANGE :

35 Le protocole général d'obtention d'un liant à base de lignosulfonate de sodium et d'amidon cationique dans l'eau est le suivant :

Le lignosulfonate Arbo N18<sup>®</sup> (polymère anionique), se présentant sous forme solide, est solubilisé dans l'eau froide ou éventuellement tiédie à 40°C pour accélérer la dissolution.

- 5 L'amidon cationique, C\*Bond HR 05949<sup>®</sup>, Cationamyl 9865<sup>®</sup> ou Celquat H100<sup>®</sup> se présentant sous forme de solides en poudre, est solubilisé dans l'eau à 95°C (pour accélérer la dissolution), en utilisant un agitateur puissant du type Ultra Turrax<sup>®</sup> à 6000 tr/min jusqu'à ce que la solution soit translucide, tout en maintenant la température à environ 95°C.
- 10 Les deux solutions sont mélangées en versant la solution de lignosulfonate Arbo N18<sup>®</sup> dans la solution d'amidon cationique. Le milieu liquide s'épaissit puis se fluidifie et peut devenir un mélange de gomme dans l'eau selon les rapports massiques amidon cationique/lignosulfonate.

15 2/ MELANGE D'UN ANIONIQUE ET D'UN CATIONIQUE :

Différentes combinaisons entre le lignosulfonate Arbo N18<sup>®</sup> (polymère anionique) et un amidon cationique ont été obtenues à des concentrations faibles (1 % environ) ou moyennes (5 % environ) :

- 20 Arbo N18<sup>®</sup> (N18) + Cationamyl 9865<sup>®</sup> (C98)  
 Arbo N18<sup>®</sup> (N18) + Celquat H100<sup>®</sup> (H100)  
 Arbo N18<sup>®</sup> (N18) + Vector SC 20157<sup>®</sup> (Vector)

- 25 Le tableau 1 ci-dessous résume les différents essais effectués et indique les pourcentages des constituants du liant en matière sèche :

Composition	N18	H100	C98	Vector	Matière sèche totale
Cationamyl 9865 <sup>®</sup> / Arbo N18 <sup>®</sup>	1,36 %		4,32 %		5,70 %
Celquat H100 <sup>®</sup> / Arbo N18 <sup>®</sup>	0,25 %	0,80 %			1,05 %
Vector SC 20157 <sup>®</sup> / Arbo N18 <sup>®</sup>	0,36 %			0,71 %	1,07 %

Tous ces liants sont pulvérisables à température ambiante.

30 3/ MELANGE D'UN ANIONIQUE ET D'UN CATIONIQUE A FORTE CONCENTRATION :

Un mélange entre le lignosulfonate Arbo N18<sup>®</sup> (polymère anionique) et un amidon cationique a été obtenu à forte concentration (10 %) :

Arbo N18<sup>®</sup> (N18) + Cationamyl 9865<sup>®</sup> (C98)

Le tableau 2 ci-dessous résume l'essai effectué et indique les pourcentages des constituants du liant, en matière sèche :

5

Composition	N18	C98	Matière sèche totale
Cationamyl 9865 <sup>®</sup> / Arbo N18 <sup>®</sup>	2,39 %	7,58 %	10,0 %

Ce liant est pulvérisable à température ambiante.

4/ MELANGE D'UN ANIONIQUE ET DE DEUX CATIONIQUES :

10

Différentes combinaisons entre le lignosulfonate Arbo N18<sup>®</sup> (polymère anionique) et deux amidons cationiques ont été obtenues à moyenne (5 % environ) et forte concentration (10 %) :

Arbo N18<sup>®</sup> (N18) + Cationamyl 9865<sup>®</sup> (C98) 1/3 + C\*Bond HR 05949<sup>®</sup> (HR) 2/3

15 Arbo N18<sup>®</sup> (N18) + Cationamyl 9865<sup>®</sup> (C98) 2/3 + C\*Bond HR 05949<sup>®</sup> (HR) 1/3

Le tableau 3 ci-dessous résume les différents essais effectués et indique les pourcentages des constituants du liant, en matière sèche :

Composition	N18	C98	HR	Matière sèche totale
C Bond HR 05949 <sup>®</sup> 2/3 + Cationamyl 9865 <sup>®</sup> 1/3 / Arbo N18 <sup>®</sup>	1,10 %	1,16 %	2,62 %	4,90 %
C Bond HR 05949 <sup>®</sup> 1/3 + Cationamyl 9865 <sup>®</sup> 2/3 / Arbo N18 <sup>®</sup>	1,22 %	2,57 %	1,46 %	5,20 %
C Bond HR 05949 <sup>®</sup> 2/3 + Cationamyl 9865 <sup>®</sup> 1/3 / Arbo N18 <sup>®</sup>	2,25 %	2,37 %	5,35 %	10,0 %

20 Tous ces liants sont pulvérisables à température ambiante.

5/ MISE EN ŒUVRE INDUSTRIELLE DES MELANGES :

25 Cet exemple décrit des essais industriels portant sur des pulvérisations de liants à base de lignosulfonate et d'amidon cationique sur des non tissés de chanvre. Les conditions d'élimination de l'eau et les propriétés du support renforcé (notamment la résistance mécanique) sont indiquées.

Les supports fibreux utilisés pour les traitements de pulvérisation sont des non tissés de fibres de chanvre aiguilleté. Les non tissés témoins sont des non tissés de chanvre aiguilletés bruts, ayant subi le même traitement (chauffage/calandrage) que les non tissés pulvérisés.

5

Les liants sont pulvérisés à l'aide d'un pulvérisateur manuel (type pistolet pour ajout de liquides fluides) sur chaque face de l'échantillon à un taux d'environ 2% en matière sèche. La vitesse d'avance du non tissé dans le four et la température sont réglées afin de sécher l'échantillon dans de bonnes conditions, sans décomposition (120°C pendant 45 secondes).

10

Les essais industriels sont effectués avec les liants 3, 1' et 2' de concentration moyenne (5 % environ).

15 Le tableau 4 ci-dessous résume les essais effectués et indique les pourcentages des constituants du liant en matière sèche :

N°	Composition	N18	C98	HR	Matière sèche totale
<b>1</b>	Cationamyl 9865 <sup>®</sup> / Arbo N18 <sup>®</sup>	1,36 %	4,32 %		5,7 %
<b>1'</b>	Cationamyl 9865 <sup>®</sup> / Arbo N18 <sup>®</sup>	1,60 %	5,20 %		6,80 %
<b>2</b>	C Bond HR 05949 <sup>®</sup> + Cationamyl 9865 <sup>®</sup> / Arbo N18 <sup>®</sup>	1,10 %	1,16 %	2,62 %	4,9 %
<b>2'</b>	C Bond HR 05949 <sup>®</sup> + Cationamyl 9865 <sup>®</sup> / Arbo N18 <sup>®</sup>	1,43 %	1,4 %	3,9 %	6,7 %
<b>3</b>	C Bond HR 05949 <sup>®</sup> + Cationamyl 9865 <sup>®</sup> / Arbo N18 <sup>®</sup>	1,22 %	2,57 %	1,46 %	5,2 %

20 Les liants 3, 1' et 2' ont été utilisés dans le présent exemple 5. Les liants 1, 2 et 3 ont été utilisés dans l'exemple 6 suivant.

Le non tissé imprégné et séché est calandré (ou non) en sortie du four, à 90°C pour ne pas altérer le non tissé.

25 Pour caractériser l'efficacité des différents liants, des essais de traction ont été réalisés sur les différents échantillons réalisés industriellement.

Conditions expérimentales :

- Taille des éprouvettes : 5×20 cm (une éprouvette dans le sens production et une éprouvette dans le sens travers) ;
- Paramètres de l'essai : vitesse de traction 50 mm/mn ;
- 5 - Ecart initial entre les mors : 100 mm.

Pour chaque liant pulvérisé, les résultats sont exprimés en

- Résistance maximale réversible à la traction ( $F_m$ ) ;
- Allongement maximum réversible à la traction ( $\epsilon_m$ ) ;
- 10 - Résistance à la rupture ( $F_r$ ) ;
- Allongement à la rupture ( $\epsilon_r$ ),  
en sens production et en sens travers.

15 Ces résultats, exprimés en termes de gain ( $\Delta$  en %) par rapport au non tissé non pulvérisé, sont présentés à la figure 1.

Les échantillons de 600 g/m<sup>2</sup> ainsi obtenus ont été étudiés et comparés. Les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- Le liant 1' (un anionique + un cationique) est le moins efficace ;
- 20 - Le liant 2' (un anionique + deux cationiques avec  $[HR] > [C98]$ ) améliore toutes les propriétés du non tissé, alors que le liant 3 (solution 3 = un anionique + deux cationiques avec  $[HR] < [C98]$ ) n'améliore que les propriétés dans le sens allongement ;
- De plus, le liant 2' est pulvérisé à 1,8 % (en matière sèche), contre 2,4 % et 2,5%
- 25 pour les autres liants 3 et 1', respectivement (Figure 1).

6/ ESSAIS COMPLEMENTAIRES EN LABORATOIRE :

30 Ces essais en laboratoire ont permis de préparer des échantillons comparables entre eux et comparables aux échantillons industriels de l'exemple 5, et ainsi de confirmer les résultats industriels. Les conditions d'élimination de l'eau, les propriétés du support renforcé (notamment la résistance mécanique) sont indiquées.

35 Les pulvérisations ont été effectuées sur les mêmes non tissés de chanvre aiguilleté de 600 g/cm<sup>2</sup>, rouis ou non, utilisés dans l'exemple 5.

Les liants sont pulvérisés à l'aide d'un pulvérisateur manuel (type pistolet pour ajout de produit fluide) sur chaque face de l'échantillon. La vitesse d'avance du non-tissé dans le four et la température sont réglées afin de sécher l'échantillon dans de bonnes conditions (120°C pendant 45 secondes). Les échantillons sont calandrés ou non à 90°C afin de ne pas altérer le non tissé.

Les liants 1, 2 et 3 (cf. tableau 4) sont pulvérisés sur chaque face à 2 % (+/- 0,1 %) au total en matière sèche par rapport à la masse de fibres.

10 Les essais de traction sont effectués sur ces échantillons dans des conditions similaires à ceux de l'exemple 5.

Les résultats, présentés aux figures 2 à 5, sont exprimés en :

- Résistance maximale réversible à la traction ( $F_m$ ), notée  $R_{max}$  ;
- 15 - Allongement maximum réversible à la traction ( $\epsilon_m$ ).

Les figures montrent la modification en % des caractéristiques mécaniques apportées par le liant par rapport aux supports témoins (non tissés bruts calandrés ou non).

20 D'une manière générale, la résistance maximale  $F_m$  ( $R_{max}$  sur les figures) est nettement améliorée (de 30 à 120 %).

L'allongement maximum réversible à la traction correspondant ( $\epsilon_m$ ) est peu modifié ou négatif.

25

Si l'on considère le  $\Delta F_m$  ( $R_{max}$ ), dans les deux sens machine et travers, on observe que :

- Le liant 3 est le plus adapté pour l'échantillon calandré-roui ;
- Le liant 2 est le plus adapté pour l'échantillon calandré-non roui ;
- 30 - Le liant 2 est le plus adapté pour l'échantillon non calandré-roui ;
- Le liant 3 est le plus adapté pour l'échantillon non calandré-non roui.

#### 7/ MODIFICATION DU SOLVANT :

35 Un mélange entre le lignosulfonate Arbo N18<sup>®</sup> (polymère anionique) et un amidon cationique (Vector SC 20157<sup>®</sup>) a été effectué à une concentration faible (1 % environ), en présence d'un alcool lourd.

Ainsi, un alcool lourd, en l'occurrence du glycérol, est ajouté dans la formulation de liant à hauteur de 1 % par rapport aux matières sèches. Le glycérol est placé dans la solution de Vector SC 20157<sup>®</sup>. La solution Vector SC 20157<sup>®</sup> + Glycérol est alors ajoutée dans le lignosulfonate :

- 5 Arbo N18<sup>®</sup> (N18) + Vector SC 20157<sup>®</sup> (Vector) + Glycérol

Le tableau 5 résume l'essai effectué et indique les pourcentages des constituants du liant, en matière sèche:

Composition	N18	Vector	Glycérol	Matière sèche totale
Vector SC 20157 <sup>®</sup> / Arbo N18 <sup>®</sup>	0,36 %	0,71%	0,01 %	1,08 %

10

Le liant est pulvérisable à température ambiante. L'échantillon obtenu est plus souple au toucher.

#### 8/ RESISTANCE AUX LAVAGES ET AUX FROTTEMENTS :

15

Des essais de résistance aux lavages et aux frottements d'un liant appliqué sur tissu de coton ont été réalisés.

20 Le liant dont la composition est indiquée dans le tableau 6 ci-dessous est appliqué par enduction sur un tissu de coton de 130 g/m<sup>2</sup>.

Composition	N18	Vector	Matière sèche totale
Vector SC 20157 <sup>®</sup> / Arbo N18 <sup>®</sup>	0,36 %	0,71 %	1,07 %

Le tissu est séché dans un four à 120°C pendant 45 secondes.

#### 25 A - Essai de résistance aux lavages :

Une éprouvette du tissu préparé ci-dessus est lavée. Le tissu est lavé 2 fois à 40°C en présence de lessive ECE sans perborate selon la norme NF EN 26330.

30 En sortie de lavages, l'échantillon est séché. Une faible partie du liant placé en excès sur le coton a été éliminé aux lavages. La majorité du liant est restée sur le tissu après lavages. Le liant placé sur coton par enduction est résistant après 2 lavages.

B - Essai de résistance aux frottements :

Le test est réalisé sur une éprouvette du tissu préparé ci-dessus selon la norme NF EN ISO 105-X12 (test au crockmeter).

5

Le liant ne doit pas générer de poudre lors des diverses manipulations du textile (à la fabrication, au stockage, à la pose ou pendant l'utilisation). Afin de vérifier cette propriété, un essai de résistance à l'abrasion est fait au crockmeter. Le support abrasif est du coton.

10

L'éprouvette est fixée sur la partie cylindrique de l'appareil puis déposée sur le support en coton abrasif. On actionne ensuite la manivelle. Sous l'effet du poids, il y a friction entre l'éprouvette et le support en coton abrasif blanc (Essais effectués avec 150 allers-retours rapides).

15

Aucune trace de liant, qui est de couleur marron, n'est observée sur le support abrasif blanc ; l'éprouvette de tissu enduit est intacte. Les résultats sont satisfaisants, le liant placé sur coton par enduction est résistant après 150 allers-retours.

20 9/ ESSAIS DE BIODEGRADATION EN TERRE :

Une des méthodes de mesure de la biodégradation de textiles est la norme NF EN ISO 11721-1 (juin 2001) : Détermination de la résistance aux microorganismes des textiles contenant de la cellulose – Essais d'enfouissement - Partie 1 : Evaluation d'un traitement d'imputrescibilité.

25

Le liant dont la composition est indiquée dans le tableau 7 ci-dessous est appliqué par pulvérisation sur un tissu de coton blanc de 130 g/m<sup>2</sup>. Le taux d'imprégnation est de 8,0 % en matière sèche.

30

Composition	N18	Vector	Matière sèche totale
Vector SC 20157 <sup>®</sup> / Arbo N18 <sup>®</sup>	0,36 %	0,71 %	1,07 %

Le tissu est séché dans un four à 120°C pendant 45 secondes.

Le tissu traité ainsi que le tissu non traité sont enfouis en terre pendant 8 et 15 jours.

35 Les tissus sont sortis de terre, nettoyés et pesés.

Les observations sont indiquées dans le tableau 8 :

Echantillons	Variation de masse après 8 jours d'enfouissement	Variation de masse après 15 jours d'enfouissement	Commentaires à 15 jours
Coton traité	- 5,1 % par rapport à la masse de tissu traité de départ	- 7,4 % par rapport à la masse de tissu traité de départ	Le liant est très dégradé. Le coton est peu dégradé.
Coton non traité	- 3,9 % par rapport à la masse de tissu non traité de départ	- 10,7 % par rapport à la masse de tissu non traité de départ	Le coton est très dégradé.

- Après 15 jours d'enfouissement, le liant placé sur le coton s'est dégradé en grande partie dans la terre, dans les conditions du test. Le coton traité s'est peu dégradé : le coton commence à se dégrader lorsque la totalité du liant a disparu après 15 jours. Le liant s'est comporté comme un agent retardateur de biodégradation. En revanche, le coton non traité a commencé à se dégrader (10 % de perte de poids).
- 10 Il apparaît clairement que la solution technique proposée dans le cadre de l'invention présente de nombreux avantages, notamment :
- solution économique (chauffage uniquement pour sécher, et non pour fondre ni polymériser) et écologique avec l'absence d'utilisation de produits issus du pétrole et la possibilité d'utilisation exclusive de matières premières végétales, préparées dans l'eau ;
  - 15 - maintien de la biodégradation du produit textile final : l'ajout du liant selon l'invention n'inhibe pas la chaîne naturelle de biodégradation en terre, de formation d'humus et de biomasse ;
  - procédé aisé : application du liant par simple pulvérisation ou enduction, suivie
  - 20 d'un séchage ;
  - performances mécaniques conformes aux attentes, notamment lorsque le textile est un non tissé ;
  - fixation solide du liant aux fibres prévenant son élimination par la pluie (cas des agrotextiles), par l'humidité (cas d'utilisation dans le transport) ou par la lessive
  - 25 (cas des textiles pour habillement et ameublement).

**REVENDICATIONS**

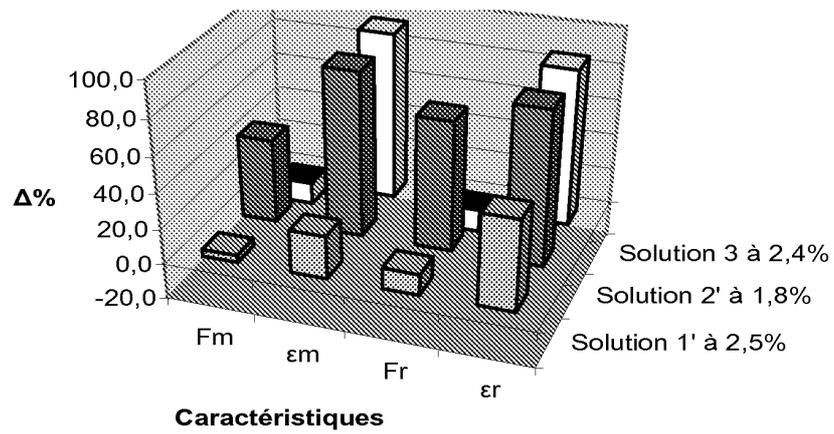
- 5      **1.** Utilisation d'un mélange d'au moins deux polymères et/ou molécules d'origine organique naturelle, l'un anionique et l'autre cationique respectivement, comme liant pour support textile.
- 2.** Utilisation selon la revendication 1, *caractérisée* en ce que les polymères et/ou molécules d'origine naturelle sont biodégradables.
- 10    **3.** Utilisation selon la revendication 1 ou 2, *caractérisée* en ce que le polymère anionique est un dérivé de lignine, avantageusement du lignosulfonate, et encore plus avantageusement du lignosulfonate de sodium.
- 4.** Utilisation selon la revendication 1 ou 2, *caractérisée* en ce que la molécule anionique est un sel d'acide gras, avantageusement un oléate ou un laurylsulfate.
- 15    **5.** Utilisation selon l'une des revendications précédentes, *caractérisée* en ce que le polymère cationique est un dérivé d'amidon.
- 6.** Utilisation selon l'une des revendications précédentes, *caractérisée* en ce que le rapport massique entre polymères et/ou molécules anioniques et cationiques est compris entre entre 1/10 et 10/1, avantageusement entre 20/80 et 80/20.
- 20    **7.** Procédé de dépôt d'un liant sur un support textile comprenant les étapes suivantes :
- 25    - application, sur le support textile, d'un mélange contenant :
- au moins deux polymères et/ou molécules d'origine organique naturelle, l'un anionique et l'autre cationique respectivement;
  - au moins un solvant ;
- élimination d'au moins un solvant.
- 30    **8.** Procédé selon la revendication 7, *caractérisé* en ce que les polymères et/ou molécules d'origine naturelle sont biodégradables.
- 9.** Procédé selon la revendication 7 ou 8, *caractérisé* en ce que le polymère anionique est un dérivé de lignine, avantageusement du lignosulfonate.
- 35

10. Procédé selon la revendication 7 ou 8, *caractérisé* en ce que la molécule anionique est un sel d'acide gras, avantageusement un oléate ou un laurylsulfate.
- 5 11. Procédé selon l'une des revendications 7 à 10, *caractérisé* en ce que le polymère cationique est un dérivé d'amidon.
12. Procédé selon l'une des revendications 7 à 11, *caractérisé* en ce que le rapport massique entre polymères et/ou molécules anioniques et cationiques est compris entre 1/10 et 10/1, avantageusement entre 20/80 et 80/20.
- 10 13. Procédé selon l'une des revendications 7 à 12 *caractérisé* en ce que le mélange se présente sous la forme d'une solution.
14. Procédé selon l'une des revendications 7 à 13 *caractérisé* en ce que le solvant est un solvant aqueux.
- 15 15. Procédé selon la revendication 14 *caractérisé* en ce que le solvant est constitué d'eau.
- 20 16. Procédé selon la revendication 14 *caractérisé* en ce que le solvant est constitué d'eau additionnée d'au moins un alcool.
17. Procédé selon l'une des revendications 7 à 16 *caractérisé* en ce que les polymères et/ou molécules représentent au plus 20 % en poids du mélange en matière sèche.
- 25 18. Procédé selon l'une des revendications 7 à 17 *caractérisé* en ce que l'application du mélange sur le support textile est réalisée par pulvérisation.
19. Procédé selon l'une des revendications 7 à 18 *caractérisé* en ce que l'application est réalisée selon un rapport massique entre la matière sèche du mélange et les fibres du support textile compris entre 0,1 et 20%, avantageusement entre 2 et 5%.
- 30 20. Procédé selon l'une des revendications 7 à 19 *caractérisé* en ce que l'élimination du solvant est réalisée par séchage, avantageusement à une température comprise entre 100 et 120°C.
- 35

- 21.** Procédé selon l'une des revendications 7 à 20 *caractérisé* en ce que les polymères et/ou molécules anioniques et cationiques sont appliqués sur le support textile à l'aide de mélanges distincts, avantageusement en solution dans un solvant ou à l'état solide.

1 / 5

A/



B/

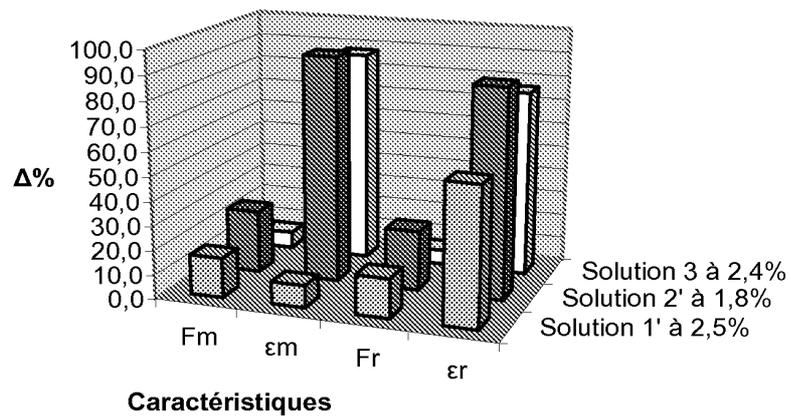
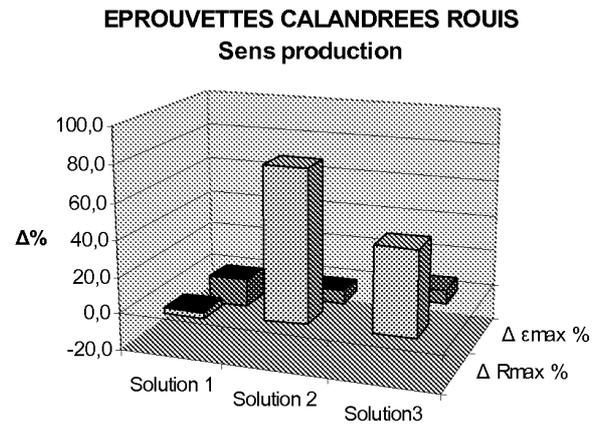


Figure 1

2 / 5

A/



B/

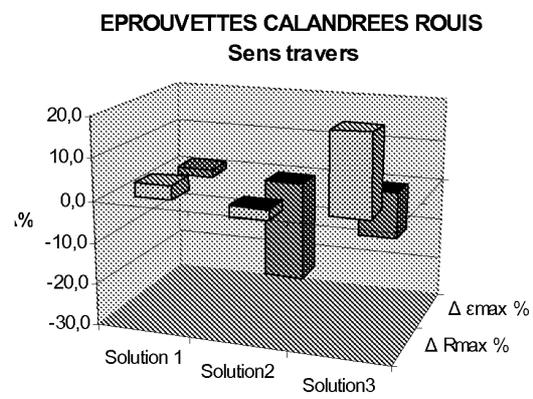
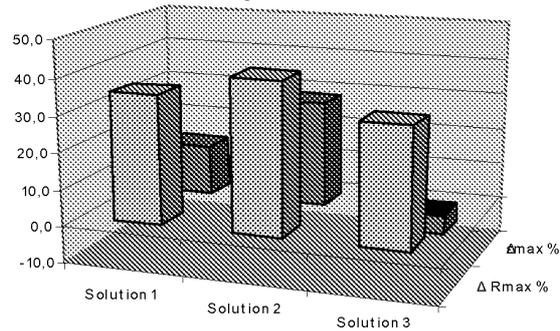


Figure 2

3 / 5

A/

**EPROUVETTES CALANDREES NON  
ROUI**  
**Sens production**



B/

**EPROUVETTES CALANDREES NON  
ROUIES**  
**Sens travers**

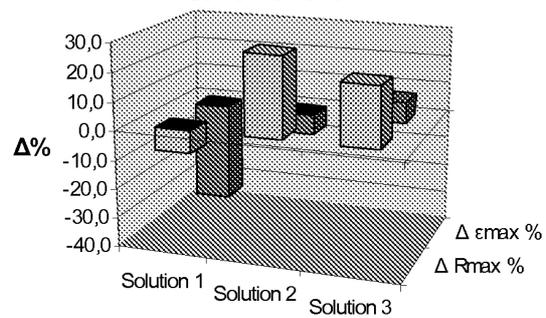
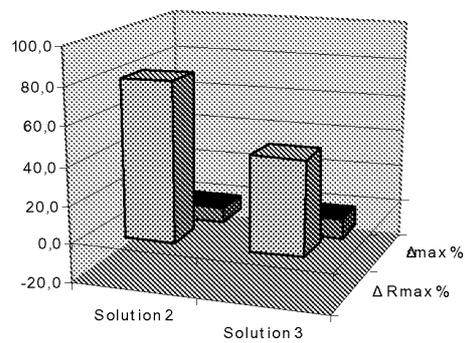


Figure 3

4 / 5

A/

**EPROUVETTES NON CALANDREES  
ROUIES  
Sens production**



B/

**EPROUVETTES NON CALENDREES  
ROUIES  
Sens travers**

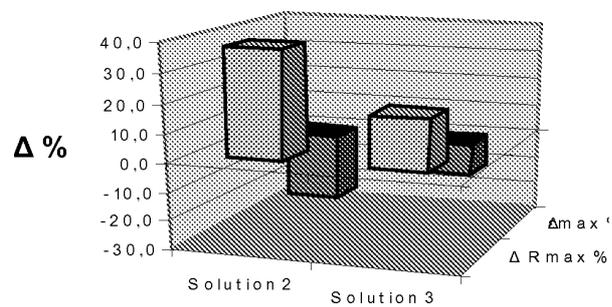
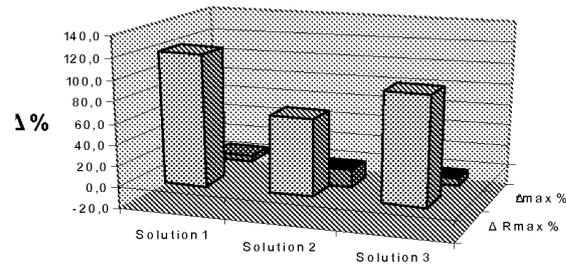


Figure 4

5 / 5

A/

**EPROUVETTES NON CALENDREES  
NON ROUIES  
Sens travers**



B/

**EPROUVETTES NON CALENDREES  
NON ROUIES  
Sens production**

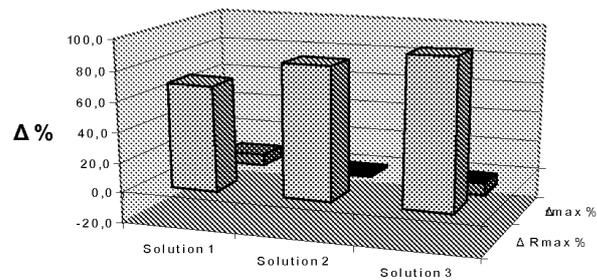


Figure 5



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

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

FA 725190  
FR 0955010

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X A	EP 0 451 554 A1 (NAT STARCH CHEM INVEST [US]) 16 octobre 1991 (1991-10-16) * page 2, ligne 55 - page 3, ligne 26; revendications 1-7 * * page 4, ligne 49 - page 5, ligne 4 * -----	1-2,4-5  3,6-21	D06M15/01 D06M13/184 D06M13/262
X A	DE 10 2007 036394 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 5 février 2009 (2009-02-05)  * alinéa [0152] * * alinéa [0030]; revendications 1-18; exemple 1 * -----	1-2,4, 7-8,10, 14-15, 17,19-20 3,5-6,9, 11-13, 16,18,21	
Y	ZHU Z ET AL: "ADHESION, FIL, AND ANTI-FLOCCULATION BEHAVIOR OF AMPHOTERIC STARCH FOR WARP SIZING" AATCC REVIEW, AATCC, RES.TRIANGLE, NC, US, vol. 8, no. 4, 1 avril 2008 (2008-04-01), pages 38-43, XP001514826 ISSN: 1532-8813 * le document en entier * -----	1-21	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	WO 01/34091 A2 (CBD TECHNOLOGIES LTD [IL]; YISSUM RES DEV CO [IL]; LEVY ILAN [IL]; NUS) 17 mai 2001 (2001-05-17) * page 1, ligne 1 - page 3, ligne 13 * -----	1-21	C08K C08L D04H D06M D21H
Y	BAUMBERGER S., LAPIERRE C., MONTIES B., LOURDIN D., COLONNA P.: "Preparation and properties of thermally moulded and cast lignosulfates-starch blends" INDUSTRIAL CROPS AND PRODUCTS, vol. 6, 1997, pages 253-258, XP002563210 * le document en entier * -----	1-21	
	-/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
15 janvier 2010		Okunowski, Joachim	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
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	



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

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

FA 725190  
FR 0955010

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	ASKVIK K.M., HETLESAETHER S., SJÖBLOM J., STENIUS P.: COLLOIDS AND SURFACES A: PHYSICOCHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS, vol. 182, 2001, pages 175-189, XP002563211 * le document en entier * -----	1-21	
A	EP 0 601 311 A1 (RUETGERSWERKE AG [DE] BAKELITE AG [DE]) 15 juin 1994 (1994-06-15) * revendications 1-7; exemples 1-20 * -----	1-21	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		15 janvier 2010	Okunowski, Joachim
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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	
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			

1  
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0955010 FA 725190**

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 15-01-2010  
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
EP 0451554 A1	16-10-1991	CA 2038868 A1	11-10-1991
		DE 69104529 D1	17-11-1994
		DE 69104529 T2	23-02-1995
		US 5565062 A	15-10-1996
-----			
DE 102007036394 A1	05-02-2009	WO 2009016060 A1	05-02-2009
-----			
WO 0134091 A2	17-05-2001	AU 769461 B2	29-01-2004
		AU 1172901 A	06-06-2001
		AU 776069 B2	26-08-2004
		AU 7943100 A	06-06-2001
		AU 2004201766 A1	20-05-2004
		BR 0015519 A	15-06-2004
		BR 0015520 A	20-07-2004
		CA 2390568 A1	17-05-2001
		CA 2390639 A1	17-05-2001
		CN 1433473 A	30-07-2003
		EP 1230374 A2	14-08-2002
		WO 0134902 A2	17-05-2001
		JP 2004504803 T	19-02-2004
		JP 2003533173 T	11-11-2003
US 2005257905 A1	24-11-2005		
-----			
EP 0601311 A1	15-06-1994	AT 156173 T	15-08-1997
		CA 2108242 A1	13-04-1994
		DE 4241513 A1	16-06-1994
		ES 2055683 T1	01-09-1994
		GR 94300038 T1	29-07-1994
		JP 6256665 A	13-09-1994
		MX 9307622 A1	30-06-1994
		US 5373070 A	13-12-1994
-----			