

ROYAUME DU MAROC  
-----  
OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)  
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE  
-----



المملكة المغربية  
-----  
المكتب المغربي  
للملكية الصناعية والتجارية  
-----

## (12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication : **MA 37511 B1** (51) Cl. internationale : **C08L 5/08**

(43) Date de publication :  
**31.01.2017**

---

(21) N° Dépôt :  
**37511**

(22) Date de Dépôt :  
**11.11.2014**

(71) Demandeur(s) :  
**MASCIR (MORROCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE INNOVATION & RESEARCH), RUE MOHAMED EL JAZOULI, MADINAT AL IRFANE RABAT 10100 (MA)**

(72) Inventeur(s) :  
**ABOU EL KACEM QAISS ; BOUHFID RACHID**

(74) Mandataire :  
**ABDELHAQ AMMANI**

---

(54) Titre : **BIO NANO-COMPOSITE A BASE DE BIOPOLYMERE ET CELLULOSE NANOCRISTALLINE**

(57) Abrégé : Un matériau bio-nanocomposite biodégradable A base de biopolymère et de nanocharge extraite a partir de fibre de Doum, ayant des propriétés mécaniques et barrière intéressante.

ABRÉGÉ

Un matériau bio-nanocomposite biodégradable à base de biopolymère et de nanocharge extraite à partir de fibre de Doum, ayant des propriétés mécaniques et barrière intéressante.

2015/100 57

30 JUIN 2016

**Bio-nanocomposite à base de biopolymère et de cellulose nanocristalline**DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne un nouveau matériau bionanocomposite à base de  
5 biopolymère et de nanocharges issues de fibres de Doum. Ces bionanocomposites se  
présentent sous forme de film préparé par dépôt-évaporation.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE

Dans la dernière décennie, la recherche sur des matériaux naturels, biodégradables et non  
toxiques tels que les fibres naturelles a connu un grand essor sur tout dans le domaine  
10 industriel. ces matériaux sont caractérisés par leurs structures commune, qui peut être  
comparée à la structure des composite, y compris la lignine qui joue le rôle de la matrice qu'à  
une structure tridimensionnel complexe, des microfibrilles de cellulose semi-cristallins joue le  
rôle de renfort [1] , ainsi que les hémicelluloses qui en tant que polysaccharide amorphe joue  
le rôle de l'agent de compatibilisant entre les fibres hydrophiles et matrice partiellement  
15 hydrophobes[2].

Ces microfibrilles est composer par la succession de deux phases; une amorphe qu'est la  
lignine et l'autre cristallin qu'est la cellulose qui contient une partie amorphe et une autre  
nanocristalline [3]. L'extraction de la cellulose nanocristalline se fait par traitement des fibres  
de cellulose par hydrolyse acide pour la destruction des régions amorphes qui se caractérisent  
20 par une densité relativement faible et des liaisons hydrogènes relativement faibles par rapport  
aux zones cristallines.

Des expériences ont montré que les dimensions de ces nanofibres dépendent de la source de fibres de cellulose et les conditions de traitement en termes de temps, température, concentration de l'hydrolyse acide, par exemple, la taille du cellulose nanocristalline extraite de coton est compris entre 10 et 50 nm et entre 100 à 1000 nm de diamètre et largeur  
5 respectivement, tandis que la taille du cellulose nanocristalline extraite de sisal est comprise entre 3 et 5 nm et entre 100 et 500 nm de diamètre et largeur respectivement [4].

La cellulose nanocristalline extraite par traitement avec l'acide sulfurique des de fibres de cellulose a une charge négative dû à la présence des groupes sulfate sur la surface, qui donne une suspension colloïdale dans l'eau [5]. En outre, leur taille nanométrique donne en  
10 plus l'avantage de l'utilisation de ces matériaux pour des applications optiques [6].

La cellulose nanocristalline comme renfort dans la matrice polymère présente plusieurs avantages du fait de leur faible densité, de biodégradabilité, et une faible consommation d'énergie dans le procédé d'extraction.

#### DESCRIPTION DE L'INVENTION

15 Les fibres Doum ont été récoltées dans la région de Rabat et soumises à un prétraitement pour éliminer les impuretés et substances cireuses couvrant la surface externe de fibres.

Ces fibres ont été dispersés dans de l'eau distillée pendant 10 min et agitée pendant 2 heures à 50 °C et filtrés afin d'éliminer l'extractibles solubles dans l'eau. Cette procédure a  
20 été répétée deux fois. Le résidu a été dispersé dans une solution de NaOH à 4% et la suspension a été agitée pendant 3 heures à 100 °C, filtré et lavé avec de l'eau. Après lavage, le traitement alcalin est répété trois fois, et les fibres ont été séchées à 50 °C pendant 24 heures. Comme les lignines empêchent la séparation des fibres par hydrolyse acide, un traitement par

NaOCl<sub>2</sub> (blanchiment) était réalisé en vue de faciliter davantage l'extraction de la cellulose. Tout d'abord, on a chauffé les fibres pré-séchées entre 60 et 80 °C dans l'eau contenant 1,5% NaClO<sub>2</sub> et quelques gouttes d'acide acétique glacial. Le mélange a été agité pendant 4 heures. Après filtration de résidu et lavage avec l'eau, cette procédure a été répétée trois fois en  
5 utilisant les mêmes conditions. A la fin, les pâtes blanchies ont été traités avec l'acide sulfurique à 64% à 50°C pendant 45 min pour obtenir la cellulose nanocristalline avec des taille comprise entre 250 et 460 nm.

Les matériaux bio-nanocomposites chitosane/cellulose nanocristalline de Doum ont été préparés en solution par la méthode de dépôt évaporation dans des boîtes Pétri. Le mélange  
10 est effectué dans l'eau acidifiée à 1% d'acide acétique glacial. Après évaporation de solvant des films ont été récupérés avec d'épaisseur comprise entre 70 et 100 µm.

### RÉFÉRENCES

- 15 1. F. Zbidi, S. Sghaier, M. B. N. and M. Zidi.. *Journal of Applied Science*. (2009). 366-371
2. K. Murali Mohan Rao, K. M. R. *Composite Structures*, (2007) 77(3), 288–295.
3. King, A.. *Cellulose-Fundamental Aspects*. (2013). 250–268.
4. Peng, B. L., Dhar, N., Liu, H. L., & Tam, K. C. *The Canadian Journal of Chemical  
20 Engineering*, (2011). 89(5), 1191–1206.
5. Shafiei-Sabet, S., Hamad, W. Y., & Hatzikiriakos, S. G. *Cellulose*, (2014). 21(5), 3347–3359.

Silvério, H. A., Flauzino Neto, W. P., & Pasquini, D. *Journal of Nanomaterials*, (2013). 1–9

3

REVENDEICATIONS :

1. Un matériau bionanocomposite à base de bio-polymère et de nano-charge **caractérisé en ce que** le biopolymère est extrait à partir des carapaces des crustacé tel que le chitosane et la nanocharge est la cellulose nanocristalline extraite à partir de fibres de Doum.
2. Un matériau bionanocomposite selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la nano-charge est extraite après traitement alcalin, blanchiment puis hydrolyse.
3. Un matériau bionanocomposite selon les revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** le traitement alcalin est réalisé dans la soude à 4% pendant 3 heures à 100 °C.
4. Un matériau bionanocomposite selon les revendications de 1 à 3, **caractérisé en ce que** le blanchiment est effectué en solution de chlorite de sodium à 1.5% en présence d'acide acétique à pH 4 à 80°C pendant 4 heures.
5. Un matériau bionanocomposite selon les revendications de 1 à 4, **caractérisé en ce que** l'hydrolyse acide est réalisé en solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 64% à 50°C pendant 45 minutes.
6. Un matériau bionanocomposite selon les revendications de 1 à 5, **caractérisé en ce que** la cellulose nanocristalline de Doum est lavée plusieurs fois par l'eau distillée jusqu'au pH 5, puis recueillie par centrifugation.
7. Un matériau bionanocomposite selon les revendications de 1 à 6, **caractérisé en ce que** la matrice chitosane est mélangée avec la cellulose nanocristalline en solution acidifiée par l'acide acétique.
8. Un matériau bionanocomposite selon les revendications de 1 à 7, **caractérisé en ce que** la cellulose nanocristalline est utilisée à des pourcentages comprises entre 1 et 10%.

u

9. Un matériau bionanocomposite selon les revendications de 1 à 8, **caractérisé en ce que** le procédé utilisé est le dépôt-évaporation.
10. Un matériau bionanocomposite selon les revendications de 1 à 9, **caractérisé en ce que** le matériau se présente sous forme de film avec une épaisseur comprise entre 70 et 100 $\mu\text{m}$ .

ROYAUME DU MAROC  
\*\*\*\*\*  
OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE  
\*\*\*\*\*



المملكة المغربية  
المكتب المغربي  
للملكية الصناعية والتجارية  
\*\*\*\*\*

**RAPPORT DE RECHERCHE  
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**  
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la  
protection de la propriété industrielle)

<b>Renseignements relatifs à la demande</b>	
N° de la demande : 37511	Date de dépôt : 11/11/2014 ;
Déposant : MASCIR (MORROCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE INNOVATION & RESEARCH)	
Intitulé de l'invention : BIO NANO-COMPOSITE A BASE DE BIOPOLYMER ET CELLULOSE NANOCRISTALLINE	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents cités par l'examineur dans la partie rapport de recherche sont joints au présent document	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport	
<input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de clarté	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
<input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications dont aucune recherche significative n'a pu être effectuée	
<input type="checkbox"/> Cadre 7 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: S.BENCHEKROUN	Date d'établissement du rapport : 08/04/2015
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	



**Partie 1 : Considérations générales**

*Cadre 1 : base du présent rapport*

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description  
3 Pages
- Revendications  
10

**Partie 2 : Rapport de recherche**

**Classement de l'objet de la demande :**

CIB : C08L5/08, C09D105/08, B82Y30/00

Bases de données électroniques consultées au cours de la recherche :

EPOQUE, Orbit

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
A	WO2010073758, 01/07/2010, Tottori University	1-10
A	Mise en œuvre, caractérisation et modélisation de matériaux composites: polymère thermoplastique renforcé par des fibres de doum Mustapha MALHA, 02/03/2013	1-10

**\*Catégories spéciales de documents cités :**

-« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément  
-« Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier  
-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent  
-« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs  
-« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

**Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité***Cadre 4 : Remarques de clarté*

Les revendications 9 et 10 sont formulées comme des revendications de produit caractérisé par leur procédés d'obtentions, elles seront interprétées comme étant des revendications concernant le produit en tant que tel, et ne satisfait donc pas à l'exigence de clarté, à savoir qu'une revendication doit contenir toutes les caractéristiques techniques essentielles à la définition de l'invention.

*Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle*

Nouveauté (N)	Revendications 1-10	Oui
	Revendications aucune	Non
Activité inventive (AI)	Revendications 1-10	Oui
	Revendications aucune	Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-10	Oui
	Revendications aucune	Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : WO2010073758,

**1. Nouveauté (N) :**

Aucun des documents ci-dessus ne divulgue l'ensemble des caractéristiques techniques des revendications 1-10, d'où l'objet desdites revendications est nouveau au sens de l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

**2. Activité inventive (AI) :**

Le document D1 qui est considéré comme l'état de la technique le plus proche divulgue un procédé pour la production des nano fibres de la chitosanes à partir d'une matière issue d'un organisme tel que les carapaces de crustacés comprend une étape de traitement alcalin de la matière déprotéiniser et un traitement acide des carapaces des crustacés, et un matériau composite contenant des nano fibres de chitosanes .

La différence entre le composé de la revendication 1 et D1 est que les fibres utilisées sont extraites à partir des fibres de Doum.

L'effet technique de cette différence en ce que les fibres de doum vérifient bel et bien l'effet fibrillaire, et utilisé comme un renfort dans la matrice polymère.

Le problème que la présente invention se propose de résoudre est la production des matériaux bionanocomposite extraite à partir des nano fibres.

La solution proposée est inventive, aucun document ne décrit des matériaux bionanocomposite à base de fibre de doum

Par conséquent, l'objet des revendications 1-10 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 modifiée et complétée par la loi 23-13

**3. Possibilité d'application industrielle (PAI) :**

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible