

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



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

## (12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication :  
**MA 38764 A1**

(51) Cl. internationale :  
**C08L 101/12**

(43) Date de publication :  
**31.07.2017**

---

(21) N° Dépôt :  
**38764**

(22) Date de Dépôt :  
**31.12.2015**

(71) Demandeur(s) :  
**MASCIR (MOROCCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE INNOVATION & RESEARCH), RUE MOHAMED ELJAZOULI, MADINAT ALIRFANE, Rabat, 10100 RABAT 10100 (MA)**

(72) Inventeur(s) :  
**BOUHFID Rachid ; QAISS ABOU EL KACEM ; Mekhzoum Mohamed El Mehdi ; Fardioui Meriam**

(74) Mandataire :  
**ABDELHAQ AMMANI**

---

(54) Titre : **Élaboration de bionanocomposites hybrides à base d'argile modifiée et de cellulose nanocristalline**

(57) Abrégé : La présente invention concerne la fabrication de biofilms à base de biomatériaux ; notamment l'argile modifiée, fibre naturelle et les polymères. Ces biomatériaux préparés présentent des améliorations remarquables en termes de propriétés mécaniques et barrières sont susceptibles d'être utilisés pour des applications comme l'emballage alimentaire.

**Élaboration de bionanocomposites hybrides à base d'argile modifiée et de cellulose  
nanocristalline**

5

**Abrégé :**

La présente invention concerne la fabrication de biofilms à base de biomatériaux ;  
notamment l'argile modifiée, fibre naturelle et les polymères. Ces biomatériaux préparés  
10 présentent des améliorations remarquables en termes de propriétés mécaniques et  
barrières sont susceptibles d'être utilisés pour des applications comme l'emballage  
alimentaire.

## Élaboration de bionanocomposites hybrides à base d'argile modifiée et de cellulose nanocristalline

### 5 DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne la fabrication de biofilms à base de biomatériaux ; notamment l'argile modifiée, fibre naturelle et les polymères. Ces biomatériaux préparés présentent des améliorations remarquables en termes de propriétés mécaniques et barrières sont susceptibles d'être utilisés pour des applications comme l'emballage alimentaire.

### ÉTAT DE LA TECHNIQUE

Afin de résoudre les problèmes engendrés par les déchets plastiques, de nombreuses tentatives ont été faites pour obtenir un matériau respectueux de l'environnement [1–3]. La plupart des recherches à ce sujet sont axées sur la substitution des matières plastiques à base de pétrole par des matières renouvelables et biodégradables. Ces matériaux sont souvent formulés avec des sources de biopolymères naturels, tels que l'amidon, la cellulose, la chitine ou des polymères synthétiques biodégradables, à savoir, la polycaprolactone, l'acide polylactique capables de former une matrice cohérente et continue [4–6]. Toutefois, la partie la plus difficile de cette approche est d'obtenir des biomatériaux avec des propriétés similaires ou supérieures à celles des produits entièrement synthétiques [7]. Dans ce cas, des biopolymères tels que le chitosane, etc., sont prises en considération [8].

Récemment, les nanocomposites à base de biopolymères ont remplacé ceux qui sont à base de polymères synthétiques pour diverses applications. Cela est souvent en raison du comportement biocompatible et biodégradable de polymères naturels [9]. L'incorporation de nanorenforts à l'intérieur de la matrice de chitosane a été démontrée comme une stratégie efficace pour remédier aux inconvénients classiques de biopolymère [10]. En outre, les nanocomposites à base de chitosane sont potentiellement fonctionnel dans un certain nombre de domaines, tels que la médecine, la cosmétique, la biotechnologie, l'industrie

alimentaire, l'agriculture, la protection de l'environnement, l'industrie du papier et le textile [11]. Selon la nature et la fonctionnalité de surface des nanocharges, les nanocomposites à base de chitosane pourraient présenter des propriétés structurelles et fonctionnelles intéressantes [12–14]. De plus, plusieurs études ont rapporté l'utilisation de chitosane

5 provenant de différentes sources pour but de préparer des bionanocomposites avec différentes propriétés [15–17]. Par exemple, le chitosane a été comparé avec d'autres films à base de biopolymères utilisés comme matériaux d'emballage et les résultats obtenus ont montré que le chitosane a plus d'avantages en raison de son activité antibactérienne et son aptitude à la chélation [18,19]. Cependant, c'est propriétés mécanique et barrière devrait

10 être améliorée [20]. En conséquence, l'amélioration des propriétés des films à base de chitosane a été obtenue par le développement de bionanocomposites obtenus par addition d'un plastifiant et divers types d'agents de nano renforcement à la matrice biopolymère [21–24]. Actuellement, l'ajout de phyllosilicates en particulier la montmorillonite (MMT) dans le chitosane a été largement étudiée [25,26]. Il a été montré que la structure de

15 chitosane/MMT nanocomposites et leur stabilité thermique sont fortement affectées par la méthode utilisée « casting ». Par ailleurs, la cellulose nanocristalline (NCC) de diverses sources telles que le coton, les algues, les bactéries et la ramie et le bois ont commencé à avoir la vedette comme matériaux de renforcement dans les nanocomposites en raison de leur faible coût, haute disponibilité, renouvelable, dimensions nanométriques, grande

20 surface, une morphologie unique, faible densité et une bonne réponse au stress mécanique [28,29]. À cet égard, plusieurs articles sur les nanocomposites à base de chitosane renforcé par des NCCs ont été publiés dans la littérature [30,31]. Certes, plus la taille des particules de la charge est petite, mieux est l'interaction entre la matrice et la charge. Dans cette perspective, nous avons utilisé la cellulose nanocristalline (NCC) et une gamme de

25 montmorillonite modifiées telles que Cloisite 20A, Cloisite 30B et un nouveau organo-montmorillonite modifiée ayant des propriétés fluorescentes MMT-HD, comme nanorenforts hybrides, afin d'élaborer des bio-films de haute performance. Au mieux de notre connaissance, il n'y a pas des travaux portant explicitement sur l'effet combiné de la OMMT et NCC sur les propriétés finales de chitosane.

DESCRIPTION DE L'INVENTION**Brève description des figures :**

**Figure 1.** Spectre IR de HD, MMT-HD et la MMT-Na

**Figure 2.** Spectre IR des fibres après chaque traitement chimique

5 **Figure 3.** Spectre IR du bionanocomposites hybrides Cs/MMT-HD:NCC

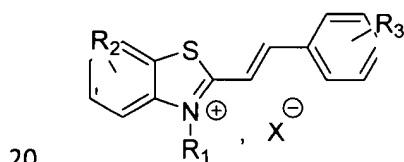
**Figure 4.** Module de Young de (a) Cs/ Cloisite 20A:NCC; (b) Cs/ Cloisite 30B:NCC et (c) Cs / MMT-HD:NCC bionanocomposites hybrides

**Figure 5.** Le taux de transmission de la vapeur d'eau des bio-films

10 **Description détaillée de l'invention :**

La gamme des montmorillonites utilisées, sont des produits commerciaux telles que la MMT-Na (Cloisite Na<sup>+</sup>), Cloisite 20A et Cloisite 30B Southern Clay Products, avec une distance interfolaire de 1.17, 2.6 et 1.83 nm. Tandis que les celluloses nanocristallines NCCs ont été extraites à partir de fibres de coco par traitements chimiques.

15 Le but de la présente invention est de préparer un nouveau matériau bionanocomposite hybrides à base de produits naturels (argile, fibres de coco et biopolymère) et de molécule fluorescent. Dans cette contribution, nous avons synthétisé une nouvelle molécule dérivée de benzothiazole, connues pour leurs propriétés fluorescentes de formule :



Où

R<sub>1</sub> : C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> avec n=1-20; C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>OH avec n=1-4; ou C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>-SO<sub>3</sub>H avec n=1-4;

R<sub>2</sub> : H, Cl, CH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, CN, SO<sub>3</sub>H, Br, NH<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub>H;

$R_3$  : H, Cl, CH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, CN, SO<sub>3</sub>H, Br, NH<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub>H;

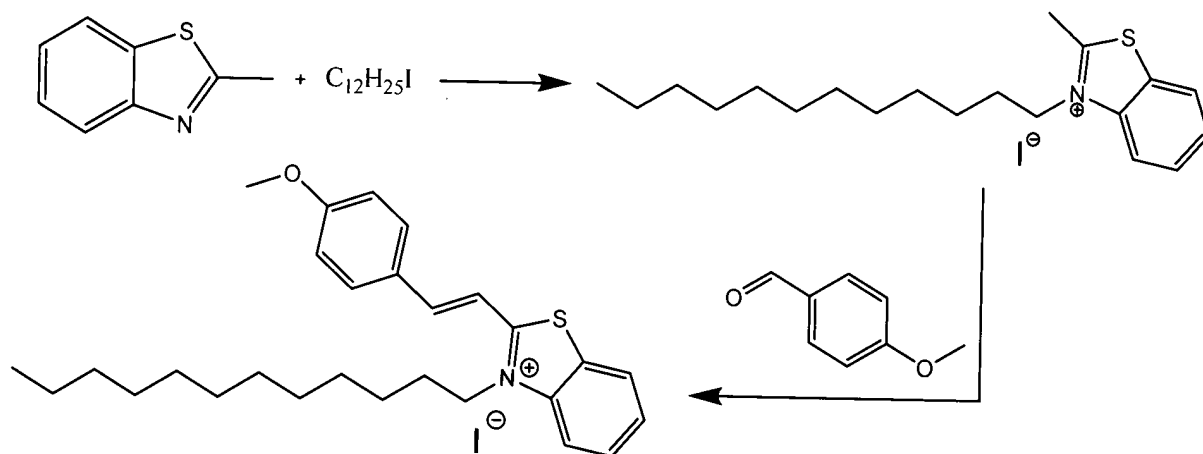
Selon des variantes de l'invention, les radicaux  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et X sont :

$R_1 = C_{12}H_{25}$ ,  $R_2 = OCH_3$ ,  $R_3 = H$  et  $X^- = I^-$

Le *E*-3-dodécyl-2-(4-méthoxystyryl) benzothiazol-3-ium est nouveau hémicyanine  
5 composé d'un donneur d'électrons *p*-anisaldehyde et un accepteur d'électrons qui dans ce  
cas est une espèce de benzothiazolium portant n-dodécyl chaînes ( $n = 12$ ) où la substitution  
de la chaîne alkyle hydrophobe sur l'atome d'azote hétérocyclique du benzothiazole. Ce  
composé appelé «push-pull» système a été synthétisé en deux étapes à partir de 2-  
méthylbenzothiazole, le 1-iodododecane, et *p*-anisaldehyde [32]. Pour la synthèse du  
10 colorant benzothiazolium hémicyanine, la voie de la réaction est présentée dans le  
Schéma 1.

Le sel quaternaire de 3-dodécyl-2-méthylbenzothiazole-3-ium a été synthétisé par  
reflux dans l'acétonitrile. Le produit brut solide a été obtenu par évaporation du solvant et  
lavage à l'éther diéthylique. Une étape clé dans la synthèse est la condensation de *N*-  
15 alkylbenzothiazolium avec un benzaldéhyde aromatique substitué. Par conséquent, le *E*-3-  
dodécyl-2-(4-méthoxystyryl) benzothiazol-3-ium a été obtenu lors de la réaction du sel de  
benzothiazolium avec *p*-anisaldehyde dans le méthanol en présence de pyridine comme  
catalyseur. Le méthanol a été choisi comme un solvant approprié raison de sa bonne  
solvatation des réactifs.

20 Une voie générale pour la synthèse du colorant préparé est représentée dans le schéma 1



**Scheme1.** Synthèse de 2-méthylbenzothiazolium-hémicyanine

### 5 Exemple de préparation de surfactant

La synthèse du colorant hémicyanine a été effectuée en deux étapes. Tout d'abord, le 3-dodécyl-2-méthylbenzothiazole-3-ium a été préparé comme indiqué précédemment [33,34]. Dans un ballon de 200 ml équipé d'un condenseur, un mélange de 2-méthylbenzothiazole (2,86 ml; 22.60 mmol) et 1-iodododecane (12.25 ml; 42.20 mmol) dans de l'acétonitrile (25 ml) a été chauffé au reflux pendant 24h. Après élimination par évaporation d'acétonitrile, l'éther diéthylique a été ajouté au résidu. Le sel de benzothiazolium formé a été recueilli par filtration, lavé plusieurs fois à l'éther diéthylique et séché sous vide pour donner le sel pur (4.5 g, 76.8%).

10 Ensuite, le sel de benzothiazolium (1.5 g, 4.71mmol) obtenu est condensé avec *p*-anisaldéhyde (1.94 g, 14.13mmol) dans le méthanol (30 ml) par réaction d'aldo-condensation en présence d'une quantité catalytique de pyridine (0.4 ml) [35–37]. Le mélange a été agité dans un bain d'huile au reflux pendant 18 h. Le mélange réactionnel a été refroidi à température ambiante et le précipité résultant a été filtré, lavé avec de l'éther diéthylique et séché sous vide, le produit final obtenu a été purifié par recristallisation dans du méthanol pour donner l'hémicyanine pur avec un

15 rendement de 93%. La structure de colorant a été élucidée sur la base des données spectroscopique IR, RMN<sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C.

20

Après avoir synthétisé le surfactant souhaité, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de l'argile organophile, en utilisant le colorant précédemment préparé.

Les argiles sont des minerais hydrophiles qui, par un traitement chimique peuvent être rendues organophiles, susceptibles d'être compatibles avec les polymères organiques conventionnels.

Nous avons utilisé l'échange cationique comme méthode de modification organophile. La substitution est réalisée dans un mélange eau/éthanol (2:1) ; car le gonflement de l'argile facilite l'insertion des ions benzothiazolium au sein des galeries interfoliaires (Schéma 2). Après filtration de la suspension et séchage de l'argile, la présence des ions benzothiazolium à la surface des feuillets, des particules primaires, et des agrégats, confère à l'argile un caractère organophile. De plus, leur intercalation entre les plaquettes entraîne une augmentation de la distance interfoliaire ceci est due à la longue chaîne de carbone C<sub>12</sub>.

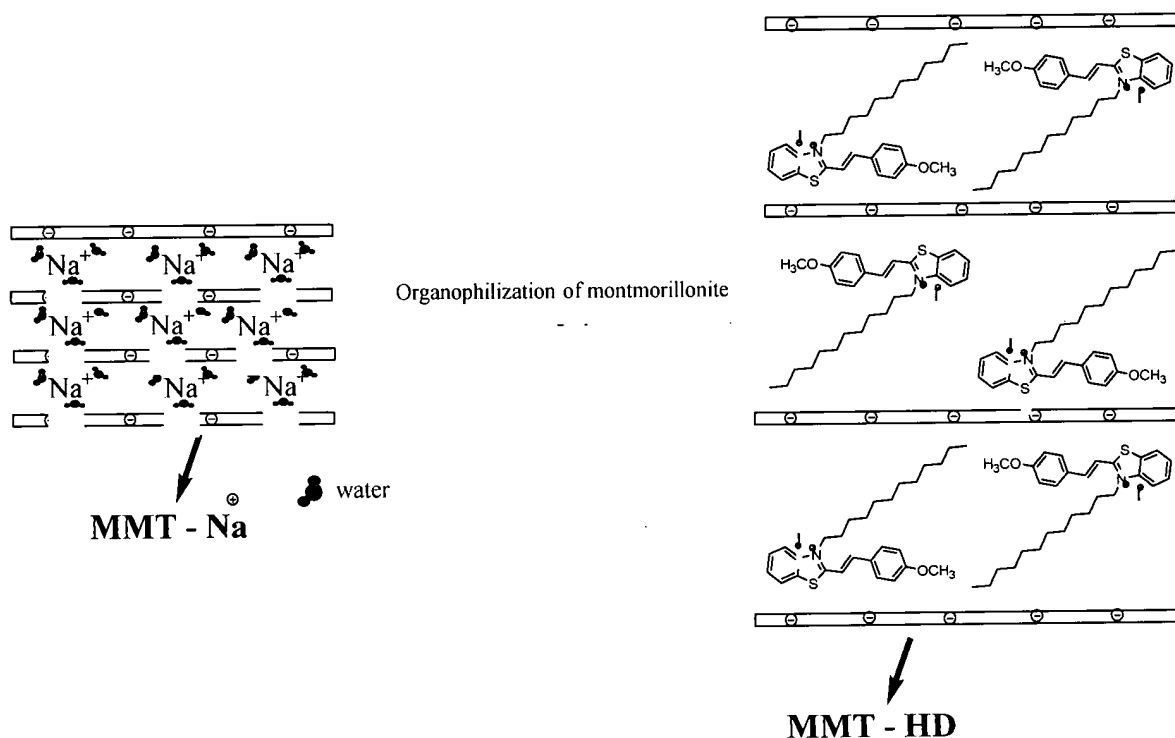


Schéma 2. Réaction d'échange cationique.



La caractérisation de l'échantillon issu du traitement organophile de l'argile, a été réalisée en faisant appel à différentes techniques: la diffraction de rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

## 5 Exemple de préparation d'argile modifiée

Dans un ballon de 500 ml contenant un barreau magnétique, 1.5g de montmorillonite sodique est dispersée dans 150 ml d'une solution eau/éthanol (2:1) sous agitation vigoureuse. La suspension a été chauffée à 80°C, après 5 heures d'agitation une solution de colorant (2 CEC) dans l'éthanol a été ajoutée au mélange. L'agitation a été poursuivie pendant 24 h à 80°C. L'argile organique (MMT-HD) a été isolée par centrifugation, lavé par un mélange eau-éthanol (1: 1), puis par l'éthanol (5 fois) et séché à 80 °C pendant une nuit avant d'être broyée et utilisée.

Les spectres IR permettent de mettre en évidence la présence de certaines bandes de vibration caractéristiques des fonctions propres aux argiles, ainsi que celle de la matière organique par l'apparition des différentes bandes d'absorption correspondant aux colorants benzothiazolium.

Dans le spectre de la MMT modifiée, on note, en particulier, la présence des bandes caractéristiques de la MMT-Na (bande de vibration de valence de OH pour Al(OH) vers 3625 3370 et 1627  $\text{cm}^{-1}$ ; des bandes de déformation des groupements Al-O-Si et Si-O-Si vers 1118 980 et 925  $\text{cm}^{-1}$ , ainsi que les bandes caractéristiques du surfactant intercalé : bandes de vibration de valence du groupement (CH<sub>2</sub>) et (CH<sub>3</sub>) de la long chaîne vers 2927  $\text{cm}^{-1}$  et 2852  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 1). L'analyse par spectroscopie IRTF a permis de confirmer la présence de benzothiazolium dans l'argile modifiée par échange cationique.

## 25 Préparation de cellulose nanocristalline

Après avoir préparé l'argile organophile, les NCCs ont été extraites à partir de fibres de coco par les traitements chimiques tels que le traitement alcalin, le procédé de

blanchiment, l'hydrolyse et le traitement de dialyse. Dans ce cas, la spectroscopie IR a été effectuée pour confirmer la suppression de des composants amorphes des fibres de coco par les traitements chimiques effectués.

L'analyse spectroscopique FTIR des fibres brutes et chimiquement traitée à base de coco sont présentés dans le Figure 2. Comme il est bien connu, la cellulose, les hémicelluloses et la lignine sont les principaux constituants des fibres naturelles. Tous les spectres ont présenté une large bande dans la région de  $3400$  à  $3300\text{ cm}^{-1}$ , ce qui indique la libre vibration de valence du groupe OH dans les molécules de cellulose, tandis que la bande comprise entre  $2900$  et  $2928\text{ cm}^{-1}$  indique les groupements aliphatiques CH saturé associé avec des groupes méthylène dans la cellulose [38]. Les groupes fonctionnels importants de lignine comprennent les carbonyles, les groupes hydroxyle du phénol, des cycles aromatiques, et des groupes méthoxyle. Le pic à  $1722\text{ cm}^{-1}$  est affectée à la liaison C = O d'étirement du groupe carbonyle de la lignine et des hémicelluloses et le pic à  $1460\text{ cm}^{-1}$  reflétait la C-C = C groupes vibration de la lignine, on remarque que l'intensité de ces pics diminué après traitement alcalin et totalement disparu après le traitement blanchi ce qui indique l'élimination totale de la lignine et l'hémicellulose [39]. De plus, le pic observé dans tous les spectres à  $1040\text{ cm}^{-1}$  est due à la vibration du groupe C-O-C, en revanche l'augmentation de l'intensité de cette bande a montré une augmentation de la cristallinité des fibres après chaque traitement chimique

20

### **Préparation et caractérisation des bio-films hybrides**

Les propriétés structurales, barrière, et mécaniques des matériaux bionanocomposite finales dépendent fortement de la teneur, la distribution/dispersion de la nanocharge dans la matrice, et l'adhérence interfaciale. Dans cette étude, l'adhérence entre les nanocharges hybrides (OMMT/NCC) et le chitosane a été atteint par l'ajout de glycérol comme plastifiant. Les échantillons de bionanocomposite sous forme de films ont été produits en utilisant le procédé « casting ». Dans ce cas, la solution de chitosane est préparée en utilisant une solution d'acide acétique à 1%. 0,7 g de chitosane a été dissous dans 40 ml de solution d'acide acétique (1%). Le mélange a été agité à  $50\text{ °C}$  pendant 3 h pour l'homogénéisation. Après la dissolution du chitosane, la solution a été filtrée pour enlever la

30

mousse et les impuretés non dissoutes. Ensuite, 5% de glycérol comme plastifiant a été ajouté à la solution acide de chitosane. Initialement, la montmorillonite organophile modifiée par le colorant préparé précédemment MMT-HD à différents pourcentages (1, 2, 3, 4 et 5% en poids) a été dispersée vigoureusement sous agitation dans 10 ml d'eau-éthanol (1: 1). Après 1 h, la suspension a été traitée avec un homogénéisateur à double cylindre pendant 1 min, ensuite avec un homogénéisateur ultrasonique pendant 4 min [40]. Il convient de noter que pour les deux argiles commerciaux Cloisite 20A et Cloisite 30B, la même procédure pour la dispersion comme décrit ci-dessus a été suivie afin d'améliorer la dispersion des nanoplaquettes OMMT. Ensuite, la dispersion de nanoplaquettes OMMT a été ajoutée à une concentration de 0 à 5 % en poids à la solution acide de chitosane. D'autre part, une suspension de NCC (0,04 % en poids) a été traitée par ultrasons pendant 30 minutes dans un bain d'eau, puis ajoutée à la solution de chitosane-argile suivie d'une homogénéisation pendant 2h à température ambiante d'abord par agitation mécanique sur un agitateur magnétique puis par agitation ultrasonique. La solution a été dégazée, puis coulée sur une boîte de Pétri et on laisse évaporer à température ambiante. Deux films de contrôle de référence comme simples ont également été préparés avec du chitosane / glycérol et uniquement avec le chitosane.

Une fois que les bio-films ont été préparés. Une caractérisation approfondie a été effectuée en utilisant différentes techniques de caractérisation. L'analyse spectroscopique FTIR a été réalisée afin de mieux comprendre l'effet de la NCC et du OMMT sur la structure des nanocomposites de chitosane. Lorsque les composés sont mélangés, les interactions chimiques et les liaisons physiques reflètent les changements des pics spectraux. Figure 3 montre les spectres FTIR de chitosane et du bionanocomposite hybrides Cs/MMT-HD:NCC contenant (0:5, 3:2, 5:0% en poids), respectivement. On note que tous les films contiennent du glycérol. Tous les spectres présentent les deux bandes caractéristiques des groupes amide à 1644 et 1568  $\text{cm}^{-1}$  attribuées respectivement à C=O et NH correspondant à la structure de chitosane. Pour Cs/MMT-HD:NCC (0:5%), en raison de l'incorporation de 5% de la NCC à la matrice de chitosane, certaines différences peuvent être observées dans les spectres FTIR du film de chitosane Cs. Un pic est apparu à 3368  $\text{cm}^{-1}$  pourraient être attribuées aux vibrations OH en raison de la liaison hydrogène intramoléculaire, qui n'a pas été présente dans le film de chitosane. De plus l'intensité de la bande 3368  $\text{cm}^{-1}$  a été

augmenté suggérant l'apparition d'une liaison hydrogène entre le chitosane et NCC. En outre, il y avait une augmentation drastique de l'intensité des bandes d'absorption à 1064 et 1025  $\text{cm}^{-1}$  en raison de l'incorporation de la NCC [41]. Comme indiqué précédemment, le MMT a été modifié avec succès par colorant hémicyanine, l'apparition des bandes caractéristiques de colorant hémicyanine dans les bionanocomposite hybrides contenant (5: 0, 3: 2.% en poids) confirme l'existence d'une certaine interaction entre le chitosane et l'argile organophile. À cet égard, le glycérol peut agir en déplaçant et en libérant l'acide acétique liée à partir des molécules de chitosane, résultant en chitosane liaison hydrogène glycérol et une formation d'une liaison hydrogène entre le chitosane et l'argile organophile impliquant les groupes amide du chitosane.

Un des objectifs essentiels de la combinaison de la cellulose nanocristalline et de la nano-argile est l'amélioration des propriétés mécaniques du système OMMT/NCC en remplaçant progressivement le NCC par les nano-argiles. L'effet de la teneur en silicates nanocharge sur le comportement mécanique dynamique des nanocomposites est représenté sur la Figure 4. On peut en conclure que pour tous les nanocomposites le module complexe augmente avec une augmentation de nanocharge, en particulier à des teneurs en argile supérieure à 2 et 3% en poids, suivie d'une diminution marquée. Le comportement mécanique dynamique des matériaux nanocomposites hybrides est lié aux propriétés des composants, la morphologie du système, et de la nature de l'interface entre les différents nanocharges et la matrice de polymère. À faible teneur de la charge argile, l'amélioration des propriétés est attribuée aux points de percolation inférieurs créés par le ratio d'aspect élevé de nanoargiles, la diminution de ce module en augmentant le poids peut être attribuée à la formation de tactoïdes d'argile agglomérées. Le tableau 1 présente le module complexe de Cs-0/5 et C-3/2 et C-2/3 pour chaque série de nanocomposites hybrides dans les conditions de quasi-statique (0.15Hz). Comme on peut constater à partir du le tableau 1, l'amélioration des propriétés mécaniques est maximum pour les hybrides nano-composites à base de Cloisite 20A. En conclusion, la modification chimique de la matière de remplissage joue un rôle fondamental sur les propriétés mécaniques des nanocomposites.

**Table 1:** le module complexe des bio-films hydrides Cs-0/5, Cs-3/2 et Cs-2/3 dans les conditions de quasi-statique (0.15Hz).

Nanocomposites	Complex modulus (MPa)	Complex modulus(MPa)	Complex modulus (MPa)
	<b>Cs-0/5</b>	<b>Cs-3/2</b>	<b>Cs-2/3</b>
<b>Cs/Cloisite20A:NCC</b>	1117	1945	1864
<b>Cs/Cloisite30B:NCC</b>		1286	1075
<b>Cs/MMT-HD:NCC</b>		1207	1156

5 Le taux de transmission de la vapeur d'eau des films de chitosane incorporé avec différentes concentrations d'argile et de cellulose nanocristalline examinées à 25 °C est montré dans la Figure 5. Les propriétés de barrière à la vapeur d'eau ont été significativement améliorées par l'incorporation de nanoargiles dans les films. Les résultats ont montré que le minimum de MVTR est situé 2 % en poids d'argile (correspondant à 3 % en poids de NCC). D'autre part,

10 en remarque une réduction de la MVTR du bionanocomposites hybrides préparée Cs / MMT-HD:NCC, Cs/Cloisite 20A:NCC, Cs/Cloisite 30B:NCC en comparaison avec à un film de chitosane pur est environ 17.3% à 42.1% et 37.2%, respectivement. La diminution de la MVTR des films nanocomposites est due à la présence de couches de silicate imperméables à la vapeur d'eau avec des grandes rapports d'aspect et une bonne dispersions dans la

15 matrice de polymère à faible teneur en poids [42], une formation de liaison hydrogène par une force dipôle-dipôle entre la matrice et les groupes hydroxyle du NCC avec une amélioration conséquente de la cohésion de la matrice de biopolymère[43].

#### REFERENCES

- 20 [1] C.J. Weber, V. Haugaard, R. Festersen, G. Bertelsen, Production and applications of biobased packaging materials for the food industry Production and applications of

biobased packaging materials for the food industry, (2010) 37–41.

- [2] V. Siracusa, P. Rocculi, S. Romani, M.D. Rosa, Biodegradable polymers for food packaging: a review, *Trends Food Sci. Technol.* 19 (2008) 634–643.
- [3] P. Bordes, E. Pollet, L. Avérous, Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems, *Prog. Polym. Sci.* 34 (2009) 125–155.
- 5 [4] S. Kalia, A. Dufresne, B.M. Cherian, B.S. Kaith, L. Avérous, J. Njuguna, et al., Cellulose-based bio- and nanocomposites: A review, *Int. J. Polym. Sci.* 2011 (2011).
- [5] K. Cieśła, S. Salmieri, M. Lacroix, Gamma-irradiation influence on the structure and properties of calcium caseinate-whey protein isolate based films. Part 2. Influence of polysaccharide addition and radiation treatment on the structure and functional properties of the films., *J. Agric. Food Chem.* 54 (2006) 8899–8908.
- 10 [6] C. Le Tien, M. Letendre, P. Ispas-Szabo, M. a. Mateescu, G. Delmas-Patterson, H.L. Yu, et al., Development of biodegradable films from whey proteins by cross-linking and entrapment in cellulose, *J. Agric. Food Chem.* 48 (2000) 5566–5575.
- 15 [7] S.H. Othman, Bio-nanocomposite Materials for Food Packaging Applications: Types of Biopolymer and Nano-sized Filler, *Agric. Agric. Sci. Procedia.* 2 (2014) 296–303.
- [8] S.C.M. Fernandes, C.S.R. Freire, A.J.D. Silvestre, C. Pascoal Neto, A. Gandini, L. a. Berglund, et al., Transparent chitosan films reinforced with a high content of nanofibrillated cellulose, *Carbohydr. Polym.* 81 (2010) 394–401.
- 20 [9] D. Verma, K.S. Katti, D.R. Katti, B. Mohanty, Mechanical response and multilevel structure of biomimetic hydroxyapatite/polygalacturonic/chitosan nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. C.* 28 (2008) 399–405.
- [10] D. Depan, A.P. Kumar, R.P. Singh, Cell proliferation and controlled drug release studies of nanohybrids based on chitosan-g-lactic acid and montmorillonite, *Acta Biomater.* 5 (2009) 93–100.
- 25 [11] S. Hua, H. Yang, W. Wang, A. Wang, Controlled release of ofloxacin from chitosan-montmorillonite hydrogel, *Appl. Clay Sci.* 50 (2010) 112–117.
- [12] A. Pal, K. Esumi, Photochemical Synthesis of Biopolymer Coated Au<sub>core</sub>-Ag<sub>shell</sub> Type Bimetallic

- Nanoparticles, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 7 (2007) 2110–2115.
- [13] S. Wang, L. Chen, Y. Tong, Structure-property relationship in chitosan-based biopolymer/montmorillonite nanocomposites, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 44 (2006) 686–696.
- 5 [14] X. Chen, W. Wang, Z. Song, J. Wang, Chitosan/carbon nanotube composites for the isolation of hemoglobin in the presence of abundant proteins, *Anal. Methods.* 3 (2011) 1769.
- [15] C. Jo, J.W. Lee, K.H. Lee, M.W. Byun, Quality properties of pork sausage prepared with water-soluble chitosan oligomer, *Meat Sci.* 59 (2001) 369–375.
- 10 [16] M.R. de Moura, F. a. Aouada, R.J. Avena-Bustillos, T.H. McHugh, J.M. Krochta, L.H.C. Mattoso, Improved barrier and mechanical properties of novel hydroxypropyl methylcellulose edible films with chitosan/tripolyphosphate nanoparticles, *J. Food Eng.* 92 (2009) 448–453.
- [17] Y. Xu, X. Ren, M. a. Hanna, Chitosan/clay nanocomposite film preparation and  
15 characterization, *J. Appl. Polym. Sci.* 99 (2006) 1684–1691. doi:10.1002/app.22664.
- [18] F. Chen, Z. Shi, K.G. Neoh, E.T. Kang, Antioxidant and antibacterial activities of eugenol and carvacrol-grafted chitosan nanoparticles, *Biotechnol. Bioeng.* 104 (2009) 30–39.
- [19] M.H. Casimiro, M.H. Gil, J.P. Leal, Suitability of gamma irradiated chitosan based membranes as matrix in drug release system, *Int. J. Pharm.* 395 (2010) 142–146.
- 20 [20] P. Kolhe, R.M. Kannan, Improvement in ductility of chitosan through blending and copolymerization with PEG: FTIR investigation of molecular interactions, *Biomacromolecules.* 4 (2003) 173–180.
- [21] M.S. Rao, S.R. Kanatt, S.P. Chawla, a. Sharma, Chitosan and guar gum composite films: Preparation, physical, mechanical and antimicrobial properties, *Carbohydr. Polym.* 82 (2010) 1243–1247.
- 25 [22] L. Sánchez-González, C. González-Martínez, A. Chiralt, M. Cháfer, Physical and antimicrobial properties of chitosan-tea tree essential oil composite films, *J. Food Eng.* 98 (2010) 443–452.
- [23] U. Siripatrawan, B.R. Harte, Physical properties and antioxidant activity of an active

film from chitosan incorporated with green tea extract, *Food Hydrocoll.* 24 (2010) 770–775.

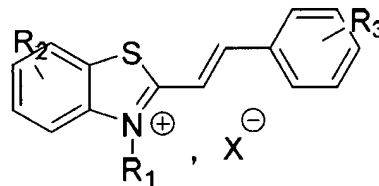
- [24] N.P. Hong, X.G. Chen, Y. Li, Y.Z. Hui, Characterization and ornidazole release in vitro of a novel composite film prepared with chitosan/poly(vinyl alcohol)/alginate, *J. Biomed. Mater. Res. - Part A.* 85 (2008) 566–572.
- [25] M. V. Dias, N. de F.F. Soares, S. V. Borges, M.M. de Sousa, C.A. Nunes, I.R.N. de Oliveira, et al., Use of allyl isothiocyanate and carbon nanotubes in an antimicrobial film to package shredded, cooked chicken meat, *Food Chem.* 141 (2013) 3160–3166.
- [26] C. Silvestre, D. Duraccio, S. Cimmino, Food packaging based on polymer nanomaterials, *Prog. Polym. Sci.* 36 (2011) 1766–1782.
- [27] E. Günister, D. Pestreli, C.H. Ünlü, O. Atici, N. Güngör, Synthesis and characterization of chitosan-MMT biocomposite systems, *Carbohydr. Polym.* 67 (2007) 358–365.
- [28] W.I. Park, M. Kang, H.S. Kim, H.J. Jin, Electrospinning of poly(ethylene oxide) with bacterial cellulose whiskers, *Macromol. Symp.* 249-250 (2007) 289–294.
- [29] J.O. Zoppe, M.S. Peresin, Y. Habibi, R.A. Venditti, O.J. Rojas, Reinforcing Poly( $\epsilon$ -caprolactone) Nanofibers with Cellulose Nanocrystals, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 1 (2009) 1996–2004.
- [30] H.M.C. Azeredo, L.H.C. Mattoso, R.J. Avena-Bustillos, G.C. Filho, M.L. Munford, D. Wood, et al., Nanocellulose Reinforced Chitosan Composite Films as Affected by Nanofiller Loading and Plasticizer Content, *J. Food Sci.* 75 (2010) N1–N7.
- [31] D. Klemm, D. Schumann, F. Kramer, N. Heßler, D. Koth, B. Sultanova, Nanocellulose Materials - Different Cellulose, Different Functionality, *Macromol. Symp.* 280 (2009) 60–71.
- [32] S. Tatay, P. Gaviña, E. Coronado, E. Palomares, Optical mercury sensing using a benzothiazolium hemicyanine dye, *Org. Lett.* 8 (2006) 3857–3860.
- [33] a. C. Pardal, S.S. Ramos, P.F. Santos, L. V. Reis, P. Almeida, Synthesis and spectroscopic characterisation of N-alkyl quaternary ammonium salts typical precursors of cyanines, *Molecules.* 7 (2002) 320–330.
- [34] S. Das, K.G. Thomas, R. Ramanathan, M. V George, Photochemistry of Squaraine Dyes.



6. Solvent Hydrogen Bonding Effects on the Photophysical Properties of Bis(benzothiazoly1idene)squaraines, 8 (1993) 13625–13628.
- [35] O. a. Fedorova, Y. V. Federov, A.I. Vedernikov, S.P. Gromov, O. V. Yescheulova, M. V. Alfimov, et al., Thiacycrown ether substituted styryl dyes: Synthesis, complex formation and multiphotochromic properties, *J. Phys. Chem. A.* 106 (2002) 6213–6222.
- [36] Y.-S. Chen, C. Li, Z.-H. Zeng, W.-B. Wang, X.-S. Wang, B.-W. Zhang, Efficient electron injection due to a special adsorbing group's combination of carboxyl and hydroxyl: dye-sensitized solar cells based on new hemicyanine dyes, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 1654.
- [37] M.C. Basheer, S. Alex, K. George Thomas, C.H. Suresh, S. Das, A squaraine-based chemosensor for Hg<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup>, *Tetrahedron.* 62 (2006) 605–610.
- [38] N.A. Rosli, I. Ahmad, I. Abdullah, solation and Characterization of Cellulose Nanocrystals from *Agave angustifolia* Fibre, *J. Bioresour.* 8 (2013) 1893–1908.
- [39] H. Kargarzadeh, I. Ahmad, I. Abdullah, A. Dufresne, S.Y. Zainudin, R.M. Sheltami, Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers, *Cellulose.* 19 (2012) 855–866.
- [40] R. Shinoda, T. Saito, Y. Okita, A. Isogai, Relationship between length and degree of polymerization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils, *Biomacromolecules.* 13 (2012) 842–849.
- [41] R.A. Khan, S. Salmieri, D. Dussault, J. Uribe-Calderon, M.R. Kamal, A. Safrany, et al., Production and Properties of Nanocellulose-Reinforced Methylcellulose-Based Biodegradable Films, *J. Agric. Food Chem.* 58 (2010) 7878–7885.
- [42] M. Alboofetileh, M. Rezaei, H. Hosseini, M. Abdollahi, Effect of montmorillonite clay and biopolymer concentration on the physical and mechanical properties of alginate nanocomposite films, *J. Food Eng.* 117 (2013) 26–33.
- [43] F. Rafieian, J. Simonsen, The effect of carboxylated nanocrystalline cellulose on the mechanical, thermal and barrier properties of cysteine cross-linked gliadin nanocomposite, *Cellulose.* 22 (2015) 1175–1188.

**Revendications.**

1. Matériau bionanocomposite hybride à base de biopolymère **caractérisé en ce que** les nanocharges sont une combinaison de la cellulose nanocristalline et de l'argile organophile.
2. Matériau bionanocomposite hybride à base de biopolymère selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** le biopolymère est choisi parmi : chitosane, cellulose, carboxyméthylcellulose, alginate, polylactide
3. Matériau bionanocomposite hybride à base de biopolymère selon les revendications 1 et 2 **caractérisé en ce que** la cellulose nanocristalline est extraite à partir des fibres naturelles par hydrolyse acide.
4. Matériau bionanocomposite hybride à base de biopolymère selon les revendications 1 et 2 **caractérisé en ce que** l'argile organophile est préparée par échange cationique d'une argile lamellaire et un surfactant dérivé de styrylbenzothiazolium.
5. Matériau bionanocomposite hybride à base de biopolymère selon les revendications 1, 2 et 4 **caractérisé en ce que** le surfactant dérivé de styrylbenzothiazolium est de structure :



$R_1$ :  $C_nH_{2n+1}$  avec  $n=1-20$ ;  $C_nH_{2n}OH$  avec  $n=1-4$ ; ou  $C_nH_{2n}-SO_3H$  avec  $n=1-4$ ;

$R_2$  : H, Cl,  $CH_3$ ,  $NO_2$ , CN,  $SO_3H$ , Br,  $NH_2$  ou  $CO_2H$ ;

$R_3$  : H, Cl,  $CH_3$ ,  $NO_2$ , CN,  $SO_3H$ , Br,  $NH_2$  ou  $CO_2H$ ;

Selon des variantes de l'invention, les radicaux  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et X sont :

$R_1 = C_{12}H_{25}$ ,  $R_2 = OCH_3$ ,  $R_3 = H$  et  $X^- = I^-$

6. Matériau bionanocomposite hybride à base de biopolymère les revendications 1, 2 et 3 **caractérisé en ce que** la concentration totale des nano-charges est de 5% en masse.
7. Matériau bionanocomposite hybride à base de biopolymère les revendications 1, 2 et 3 **caractérisé en ce que** la concentration en argile organophile est comprise entre 1 et 4% en masse.
8. Matériau bionanocomposite hybride à base de biopolymère les revendications 1, 2 et 3 **caractérisé en ce que** la concentration en cellulose nanocristalline est comprise entre 1 et 4% en masse.
9. Matériau bionanocomposite hybride à base de biopolymère la revendication 1 **caractérisé en ce qu'un** plastifiant est ajouté avec une concentration massique de 5% pour assurer la souplesse et la flexibilité.
10. Matériau bionanocomposite hybride à base de biopolymère la revendication 1 **caractérisé en ce que** le mélange est réalisé en milieu eau-alcool pendant 2 heures.

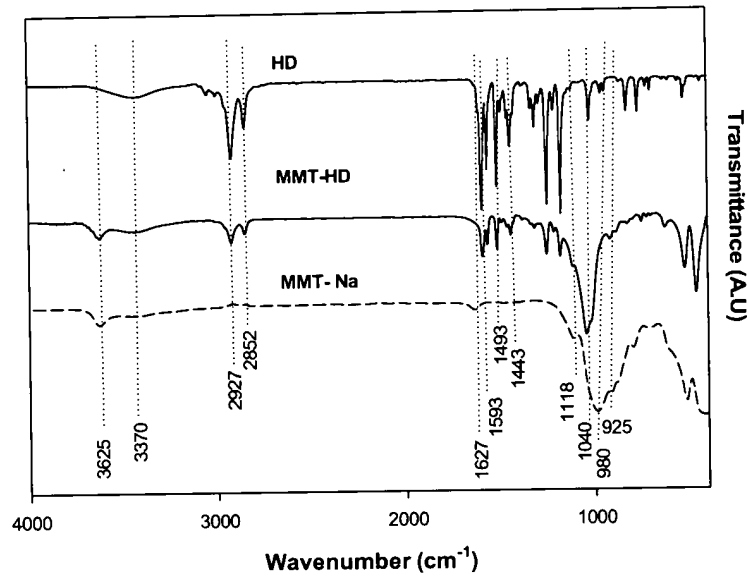


Fig. 1.

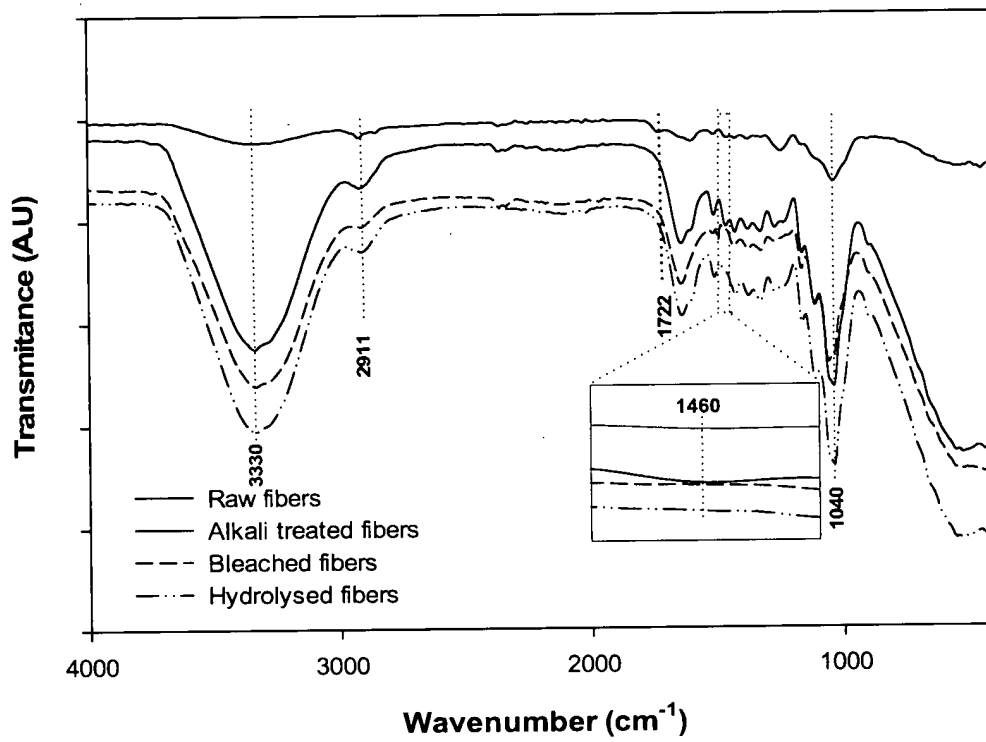


Fig. 2.

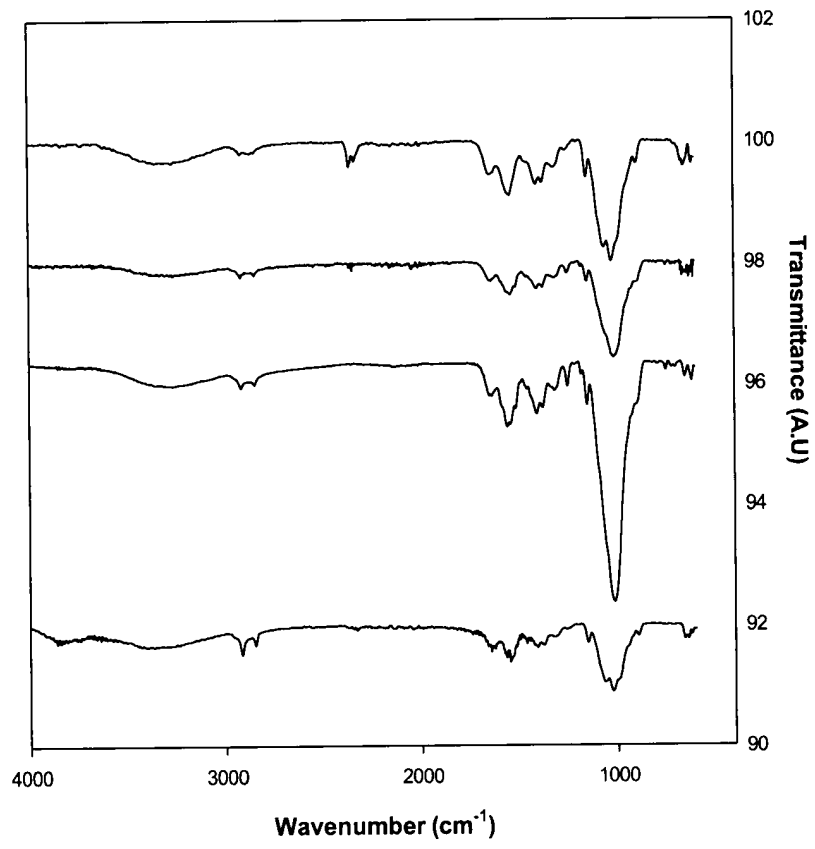


Fig. 3.

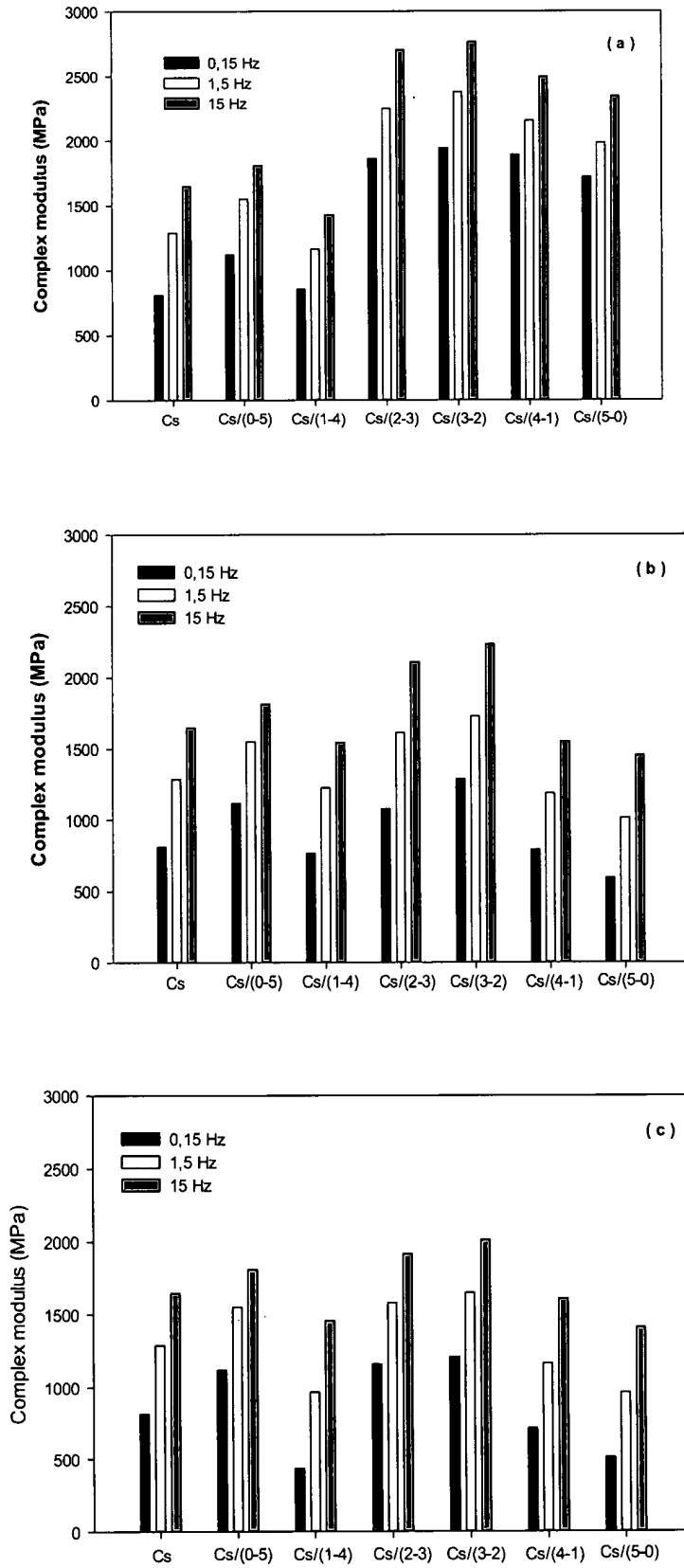


Fig. 4.

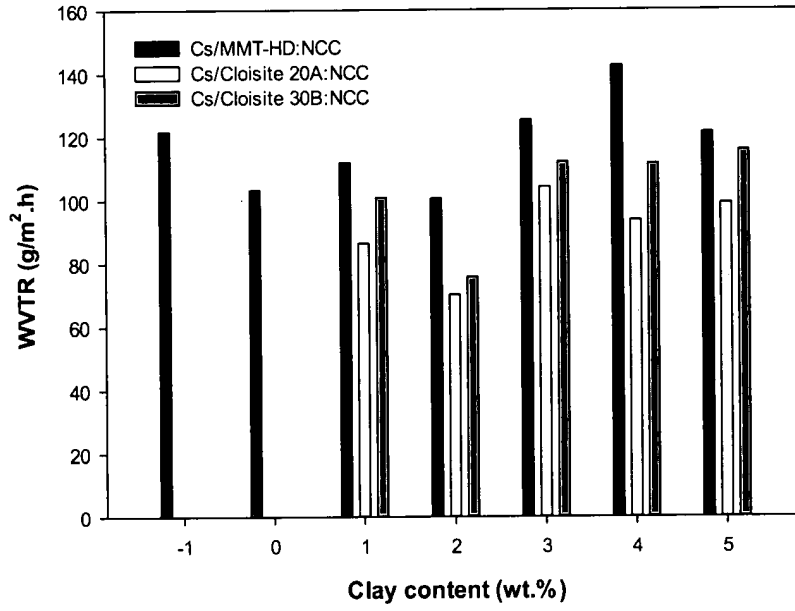


Fig. 5.

ROYAUME DU MAROC  
\*\*\*\*\*  
OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE  
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 : 38764	Date de dépôt : 31/12/2015
Déposant : MASCIR (MOROCCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE INNOVATION & RESEARCH)	
Intitulé de l'invention : Élaboration de bionanocomposites hybrides à base d'argile modifiée et de 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 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: A EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 03/05/2016
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  
15 Pages
- Revendications  
10
- Planches de dessin  
4 Pages

**Partie 2 : Rapport de recherche**

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

CIB : C08L101/12

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
Y	WO2009086141; UNIV TENNESSEE RES FOUNDATION ; 09/07/2009	1-3
A		4-10
Y	WO2014071528 ; BIOASTRA TECHNOLOGIES INC ; 15/05/2014	1-3
Y	EP2889399 ; SAPPI NETHERLANDS SERVICES BV ; 01/07/2015	1-3

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

Nouveauté (N)	Revendications 1-10 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications 4-10 Revendications 1-3	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-10 Revendications aucune	Oui 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 : WO2014071528

D2 : WO2009086141

D3 : EP2889399

**1. Nouveauté (N) :**

Aucun document de l'état de l'art D1-D3 ne divulgue les caractéristiques des revendications 1-10, par conséquent, l'objet des revendications 1-10 est nouveau conformément à 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 considéré comme l'état de l'art le plus proche de l'objet de la revendication 1, divulgue un matériau composite à base de cellulose nanocristalline ou de l'argile organophile et d'un polymère qui peut être de la chitosane.

L'objet de la revendication 1 diffère du document D1 en ce que le composite comprend comme nanocharges de la cellulose nanocristalline et de l'argile organophile.

le problème à résoudre peut être considéré comme la fourniture d'un composite alternatif aux composites de l'état de l'art.

la solution proposée par l'objet de la revendication 1 de la présente demande ne peut être considérée comme inventive pour les raisons suivantes :

le document D3 divulgue un composite qui comprend comme nanocharges de l'argile organophile et de la cellulose nanocristalline.

Par conséquent, l'objet de la revendication 1 manque d'activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

L'objet des revendications dépendantes 2-3 est compris dans l'état de l'art D1 qui divulgue la chitosane comme polymère et l'obtention de la cellulose nanocristalline par hydrolyse acide.

L'objet des revendications 4-10 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, puisque les caractéristiques additionnelles de ces revendications 4-10 ne découle pas d'une manière évidente de l'état de l'art D1-D3.

**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.