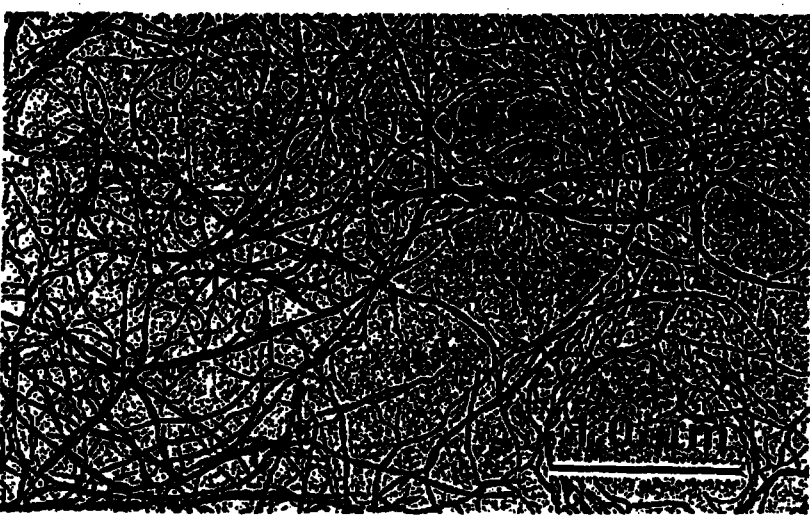


PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international


DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : D21H 11/18, D21C 5/00	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 96/24720 (43) Date de publication internationale: 15 août 1996 (15.08.96)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/00205 (22) Date de dépôt international: 7 février 1996 (07.02.96) (30) Données relatives à la priorité: 95/01460 8 février 1995 (08.02.95) FR 95/11555 2 octobre 1995 (02.10.95) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): GENERALE SUCRIERE [FR/FR]; 25, avenue Franklin-Roosevelt, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DINAND, Elisabeth [FR/FR]; 5, rue Philis-de-la-Charce, F-38000 Grenoble (FR). CHANZY, Henri [FR/FR]; 37, rue Doyen-Gosse, F-38700 La Tronche (FR). VIGNON, Michel, R. [FR/FR]; 47, chemin de Beauséjour, F-38240 Meylan (FR). MAU-REAUX, Alain [FR/FR]; 2, rue de la Forêt, Hameau Fumeçon, F-27930 Guichainville (FR). VINCENT, Isabelle [FR/FR]; 131, avenue A.-Briand, F-27000 Evreux (FR). (74) Mandataire: CABINET BONNET-THIRION; 95, boulevard Beaumarchais, F-75003 Paris (FR).		(81) Etats désignés: BR, CA, CN, JP, KR, SG, US. Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: MICROFIBRILLATED CELLULOSE AND METHOD FOR PREPARING SAME FROM PRIMARY WALL PLANT PULP, PARTICULARLY SUGAR BEET PULP		
(54) Titre: CELLULOSE MICROFIBRILLEE ET SON PROCEDE D'OBTENTION A PARTIR DE PULPE DE VEGETAUX A PAROIS PRIMAIRES, NOTAMMENT A PARTIR DE PULPE DE BETTERAVES SUCRIERES		
(57) Abstract A microfibrillated cellulose containing at least around 80 % of primary walls and loaded with carboxylic acids, and a method for preparing same, in particular from sugar beet pulp, wherein the pulp is hydrolysed at a moderate temperature of 60-100 °C; at least one extraction of the cellulose material is performed using a base having a concentration of less than 9 wt.%; and the cellulose residue is homogenised by mixing, grinding or any high mechanical shear processing, whereafter the cell suspension is fed through a small-diameter aperture, and the suspension is subjected to a pressure drop of at least 20 MPa and high-speed shear action followed by a high-speed deceleration impact. Said cellulose is remarkable in that a suspension thereof can easily be recreated after it has been dehydrated. 		

(57) Abrégé

Cellulose microfibrillée caractérisée en ce qu'elle contient au moins environ 80 % de parois primaires et en ce qu'elle est chargée avec des acides carboxyliques, et son procédé d'obtention notamment à partir de pulpe de betteraves sucrières, ledit procédé étant caractérisé par: une hydrolyse de la pulpe à une température modérée de 60-100 °C; au moins une extraction du matériau cellulosique est effectuée avec une base dont la concentration est inférieure à 9 % en poids; une homogénéisation du résidu cellulosique par mixage ou broyage ou toute opération de cisaillement mécanique élevé, suivi de passage de la suspension de cellules à travers un orifice de petit diamètre, soumettant la suspension à une chute de pression d'au moins 20 MPa et à une action de cisaillement à vitesse élevée suivie d'un impact de décélération à vitesse élevée. La cellulose de l'invention est remarquable notamment en ce qu'elle peut aisément être remise en suspension une fois déshydratée.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

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

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Gambie	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Bresil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroon	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

Cellulose microfibrillée et son procédé d'obtention à partir de pulpe de végétaux à parois primaires, notamment à partir de pulpe de betteraves sucrières

La présente invention concerne une nouvelle cellulose de parenchyme et son procédé d'obtention. Plus particulièrement la présente invention concerne une nouvelle cellulose microfibrillée et son procédé d'obtention à partir de pulpe de végétaux à parois primaires, notamment à partir de pulpe de betteraves sucrières après extraction du saccharose.

La cellulose est un produit de grande importance industrielle qui trouve de nombreuses applications. On peut citer parmi celles-ci:

- les applications alimentaires, comme épaississant, pour la stabilisation de dispersions, d'émulsions et de suspensions, pour des denrées à faible pouvoir calorique, pour des denrées à faible proportion de graisse ou de cholestérol, etc.;
- les applications industrielles, dans les peintures, le papier, le textile, l'agriculture, les cosmétiques, etc.;
- les applications pharmaceutiques, comme excipient de médicament, agent de contrôle du relargage, support de pommades ou de crèmes, agent de transit intestinal, etc.

Les celluloses connues jusqu'à présent présentent toutes des inconvénients.

Le WO 93/11182 de Weyerhaeuser décrit une cellulose bactérienne ayant une structure réticulée. Outre le fait qu'elle est très onéreuse, une telle cellulose bactérienne peut occasionner des problèmes de contamination dans des applications alimentaires.

Le FR-A-2 472 628 de ITT INDUSTRIES décrit une cellulose microfibrillée, constituée essentiellement de parois secondaires, obtenue à partir de pâte de bois. Une telle cellulose ne peut être remise facilement en suspension une fois déshydratée. Ceci occasionne d'importants problèmes de stockage et de transport en raison du fait que les suspensions ont une teneur maximale en cellulose d'environ 4 %.

Essayant de pallier cet inconvénient, l'EP 120 471 de ITT INDUSTRIES décrit une cellulose microfibrillée à parois secondaires (car obtenue à partir de pâte de bois), redispersable, séchée, caractérisée par la présence d'un additif empêchant la formation de liaisons hydrogène entre les fibrilles de cellulose. La quantité d'additif est considérable puisqu'elle représente au moins 50 % en poids par rapport à la cellulose et de préférence au moins la même quantité que celle-ci. L'additif est par exemple un composé polyhydroxylé tel un sucre comportant de 5 à 6 atomes de carbone ou un glycol, un borate ou un phosphate alcalin, un solvant aprotique, un amine ou un composé d'ammonium quaternaire. Outre le fait que l'appellation de "cellulose" est impropre pour désigner un produit qui n'est constitué de cellulose que pour au plus la

moitié, une telle "cellulose" est d'un coût élevé et ne convient pas pour toutes les applications. De plus, sans ajout d'additif cette cellulose ne récupère, après séchage, que 2 à 20 % au maximum de sa viscosité initiale. Le maintien de la valeur de la viscosité exige la présence d'un additif en quantité pondérale sensiblement égale à celle de la cellulose.

L'EP-A-0 102 829 de Weibel décrit un procédé pour isoler simultanément les constituants cellulosiques et hémicellulosiques de la pulpe de betterave sucrière. Mais, de même que pour le FR-A-2 472 628 précité, la cellulose de parenchyme obtenue ne peut, une fois déshydratée, être remise facilement en suspension, occasionnant les mêmes problèmes de stockage et de transport.

Par ailleurs, la valorisation de résidus végétaux, notamment de la pulpe de betterave sucrière est une nécessité industrielle importante.

Un objet de la présente invention est de fournir une cellulose microfibrillée pouvant être remise en suspension après avoir été déshydratée sans ajout d'un additif.

Un objet de l'invention est encore de fournir une cellulose microfibrillée qui récupère, après séchage, la quasi totalité de sa viscosité initiale et ceci sans ajout d'additif.

Un autre objet de la présente invention est de fournir un procédé d'obtention de cellulose issu de la valorisation résidus végétaux à parois primaires, notamment de la pulpe de betterave sucrière.

La présente invention répond à ces trois objets.

D'autres objets et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description ci-après.

D'une manière générale, la cellulose native se présente toujours sous une forme microfibrillaire, ces microfibrilles étant plus ou moins associées dans des fibres, des parois et des membranes. Chaque microfibrille cellullosique est constituée d'un assemblage rigoureux de chaînes de cellulose parallèles, cet assemblage résultant du mode de biosynthèse de la cellulose. On considère généralement que les microfibrilles de cellulose ne comportent que peu de défauts le long de leur axe. Leurs propriétés mécaniques avoisinent les propriétés mécaniques théoriques de la cellulose : ténacité de l'ordre de 130 GPa et contrainte de rupture de l'ordre de 13 GPa. Les microfibrilles cellullosiques se présentent donc comme un matériau intéressant si l'on arrive à les dissocier et à les remettre en forme.

Les microfibrilles de cellulose sont habituellement fortement associées entre elles dans les parois ou les fibres. On distingue les parois secondaires dans lesquelles les microfibrilles sont organisées sous forme de nappes très orientées formant ainsi une fibre indissociable et les parois primaires dans lesquelles les microfibrilles sont déposées de

façon désorganisée. Le parenchyme est un exemple typique de tissu à paroi primaire. Alors qu'il est très difficile, voire impossible, de séparer sans les abîmer les microfibrilles de cellulose de parois secondaires, il est aisé de dissocier les microfibrilles de parois primaires, en raison non seulement de leur organisation plus lâche mais encore de ce que les polysaccharides interstitiels, souvent chargés, constituent un pourcentage important de ces parois.

Des exemples de parenchyme sont constitués par la pulpe de betterave sucrière, les citrins (citrons, oranges, pamplemousses) et la plupart des fruits et légumes. Un exemple de végétal à parois secondaires est le bois.

Par une opération mécanique de cisaillement, il est possible de démêler les microfibrilles de parois primaires alors que cette même opération cassera les fibres de parois secondaires pour obtenir des microfibrilles. En d'autres termes, à partir de parois secondaires il n'est possible d'obtenir des microfibrilles qu'en cassant les fibres originelles.

La cellulose de paroi primaire se présente donc comme un matériau à potentiel intéressant.

La présente invention sera illustrée en référence à la pulpe de betterave.

Les pulpes de betteraves sont constituées principalement de parenchyme donc de cellules à parois primaires.

La composition pondérale de la pulpe de betterave sucrière à l'état solide peut varier selon l'origine des pulpes et les conditions de culture. Les pulpes renferment en général :

- 15 à 30 % de cellulose,
- 12 à 30 % de pectines,
- 12 à 30 % d'hémicelluloses,
- 2 à 6 % de protéines,
- 2 à 6 % de matières minérales,
- 2 à 6 % de lignine, de tannins, de polyphénols et d'ester ferulique.

Il a été déjà proposé de traiter de la pulpe de betterave sucrière pour isoler de la cellulose de cellules parenchymateuses. L'EP-A-0 102 829 précité concerne un tel procédé et décrit de :

- mettre en suspension de la pulpe de betterave dans un milieu aqueux acide (pH<4,5) ou basique (pH>10,0);
- chauffer la suspension à une température supérieure à 125°C (0,5 MPa);
- maintenir la suspension à une température supérieure à 125°C, pendant une période se situant entre 15 et 360 s;

- de soumettre la suspension chauffée à un cisaillement mécanique dans un réacteur tubulaire, suivi d'une détente rapide à travers des orifices de petites tailles dans une zone à pression atmosphérique;

- de filtrer la suspension et de récupérer d'une part la fraction insoluble qui contient la cellulose de parenchyme, d'autre part la fraction soluble (le filtrat) qui contient les hémicelluloses;

- de traiter la fraction cellulosique par blanchiment à l'hypochlorite de sodium et défibrillation mécanique pour donner une pâte de cellulose de parenchyme constituée de fragments de parois cellulaires.

Ainsi que cela a été mentionné plus haut la cellulose obtenue selon le procédé de l'EP-A-0 102 829 ne peut, une fois déshydratée, être remise facilement en suspension.

La présente invention fournit un procédé d'obtention de cellulose microfibrillée à partir de pulpe de végétaux à parois primaires, notamment de pulpe de betterave sucrière après extraction du saccharose, comprenant les étapes de :

(a) hydrolyse acide ou basique de la pulpe, pour effectuer une extraction partielle des pectines et des hémicelluloses;

(b) récupération du résidu solide de la suspension provenant de l'étape (a);

(c) deuxième extraction, effectuée dans des conditions alcalines, du résidu de matériau cellulosique provenant de l'étape (b), obligatoirement si l'étape (a) est acide, facultativement si l'étape (a) est basique;

(d) le cas échéant, récupération du résidu de matériau cellulosique par séparation de la suspension provenant de l'étape (c);

(e) lavage du résidu provenant de l'étape (b) ou, le cas échéant, de l'étape (d);

(f) facultativement, blanchiment du matériau cellulosique provenant de l'étape (e);

(g) récupération du matériau cellulosique par séparation de la suspension provenant de l'étape (f);

(h) dilution dans l'eau du matériau cellulosique provenant de l'étape (g) pour obtenir entre 2 et 10% de matière sèche;

(i) homogénéisation de la suspension de cellules provenant de l'étape (h);

(i) l'étape (a) est effectuée à une température comprise entre environ 60°C et 100°C, de préférence, comprise entre environ 70°C et 95°C, mieux encore, égale à environ 90°C;

(ii) on effectue au moins une extraction alcaline du matériau cellulosique, ladite extraction alcaline étant effectuée avec une base, choisie de préférence parmi la soude et



la potasse, dont la concentration est inférieure à environ 9 % en poids, de préférence comprise entre environ 1 % et 6 % en poids;

(iii) l'homogénéisation de l'étape (i) est effectuée par mixage ou broyage ou toute opération de cisaillement mécanique élevé suivi de passage de la suspension de cellules à travers un orifice de petit diamètre, soumettant la suspension à une chute de pression d'au moins 20 MPa et à une action de cisaillement à vitesse élevée suivie d'un impact de décélération à vitesse élevée.

Les dispositions (i), (ii) et (iii) sont nouvelles, et il sera montré plus loin qu'elles permettent d'obtenir une nouvelle cellulose de paroi primaire qui présente des propriétés structurales, morphologiques, chimiques et rhéologiques uniques.

Dans l'étape (a), on entend par "pulpe" de la pulpe humide, déshydratée, conservée par ensilage ou partiellement dépectinée.

L'étape d'extraction (a) peut être effectuée en milieu acide ou en milieu basique.

Pour une extraction acide, la pulpe est mise en suspensions dans une solution d'eau pendant quelques minutes de façon à homogénéiser la suspension acidifiée à un pH compris entre 1 et 3, de préférence entre 1,5 et 2,5, avec une solution concentrée d'un acide tel que l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique.

Pour une extraction basique la pulpe est ajoutée à une solution alcaline d'une base, par exemple de la soude ou de la potasse, de concentration inférieure à 9 % en poids, de préférence inférieure à 6 % en poids, mieux encore entre 1 et 2 % en poids. On pourra ajouter une faible quantité d'un agent antioxydant soluble dans l'eau, tel que le sulfite de sodium Na_2SO_3 , afin de limiter les réactions d'oxydation de la cellulose.

Selon l'invention, l'étape (a) est effectuée à une température "modérée", comprise entre environ 60°C et 100°C, de préférence comprise entre environ 70°C et 95°C, mieux encore, égale à environ 90°C. Ceci contraste avec les températures très élevées (>125°C) utilisées dans l'art antérieur. La durée de l'étape (a) est comprise entre environ 1 heure et environ 4 heures. Lors de l'étape (a) selon l'invention, il se produit une hydrolyse partielle avec libération et solubilisation des pectines et des hémicelluloses tout en préservant la masse moléculaire de la cellulose.

Dans l'étape (b), le résidu solide est récupéré à partir de la suspension provenant de l'étape (a).

Dans le cas où la première extraction (a) est une hydrolyse acide, il faut obligatoirement procéder à la deuxième étape d'extraction (c) qui est, elle, effectuée dans des conditions basiques. Dans le cas où la première extraction (a) est une hydrolyse basique, la deuxième étape d'extraction (c) est facultative.

Donc, si nécessaire, le résidu de matériau cellulosique provenant de l'étape (b) subit, dans l'étape (c) une deuxième extraction. Celle-ci est une extraction alcaline.

Selon la présente invention, il y a par conséquent toujours au moins une extraction alcaline dans le procédé.

5 Selon la présente invention, toute extraction alcaline - à savoir l'extraction alcaline de l'éventuelle étape (c) et/ou l'extraction de l'étape (a), si elle est basique - doit être effectuée avec une base, ladite base étant choisie de préférence parmi la soude et la potasse, dont la concentration est inférieure à environ 9 % en poids, de préférence comprise entre environ 1 % et environ 6 % en poids.

10 La demanderesse a constaté qu'en effectuant chaque étape d'extraction alcaline selon les dispositions de l'invention on évite la transformation irréversible:

cellulose I ———> cellulose II

Une telle transformation détruirait la structure microfibrillaire qui est nécessaire pour obtenir les propriétés spécifiques au produit de l'invention.

15 La durée de toute étape d'extraction alcaline est comprise entre environ 1 et environ 4 heures, elle est de préférence égale à environ 2 heures.

Dans l'étape (d) le résidu solide est récupéré à partir de l'éventuelle étape (c).

Dans l'étape (e) le résidu provenant de l'étape (b) ou (d) est lavé abondamment à l'eau afin de récupérer le résidu de matériau cellulosique.

20 Selon l'invention, on garde un certain pourcentage de polysaccharides acides non cellulosiques (pectines, hémicelluloses) à la surface des microfibrilles de cellulose, ce qui a pour effet notamment de les empêcher de s'associer entre elles. Ce pourcentage de polysaccharides acides sera en général inférieur à environ 30 % en poids, de préférence inférieur à 5 % en poids. Une quantité de polysaccharides acides trop importante
25 nécessiterait des durées d'homogénéisation trop longues, toutefois, selon l'invention, ce pourcentage ne doit pas atteindre 0.

Le matériau cellulosique de l'étape (e) est ensuite facultativement blanchi, dans l'étape (f), par exemple au chlorite de sodium, à l'hypochlorite de sodium, au peroxyde d'hydrogène à raison de 5-20 % sur matière sèche, etc., d'une manière connue en soi.
30 Différentes concentrations peuvent être utilisées, à des températures comprises entre environ 18°C et 80°C, de préférence entre environ 50°C et 70°C. La durée de l'étape (f) est comprise entre environ 1 heure et environ 4 heures, de préférence entre environ 1 et environ 2 heures. On obtient alors un matériau cellulosique contenant entre 85 et 95 % en poids de cellulose.

La suspension provenant de l'étape (e), éventuellement blanchie dans l'étape (f), est, dans l'étape (h), rediluée dans de l'eau à raison de 2 à 10 % de matière sèche, puis elle est envoyée à l'étape (i) qui est effectuée, selon l'invention, par mixage ou broyage ou par toute opération de cisaillement mécanique élevé, suivi de passage de la suspension de cellules à travers un orifice de petit diamètre, soumettant la suspension à une chute de pression d'au moins 20 MPa et à une action de cisaillement à vitesse élevée suivie d'un impact de décélération à vitesse élevée.

La mixage ou broyage est, par exemple, effectué par passage au mixeur ou broyeur pendant une durée allant de quelques minutes à environ une heure, dans un appareil de type tel un WARING BLENDOR équipé d'une hélice à quatre pales ou broyeur à meule ou tout autre type de broyeur, tel un broyeur colloïdal, dans les conditions suivantes : la concentration en cellulose matière sèche est comprise entre 2 et 10 % en poids. Au cours du mixage ou broyage se produit un échauffement de la suspension. Le récipient est équipé de préférence d'un système de nervures déflectrices par lequel le liquide est renvoyé vers les pales de l'hélice situées au centre du récipient.

L'homogénéisation proprement dite sera avantageusement effectuée dans un homogénéisateur du type MANTON GAULIN dans lequel la suspension est soumise à une action de cisaillement à vitesse et à pression élevées dans un passage étroit et contre un anneau de choc. Les conditions d'homogénéisation sont les suivantes : la concentration en pulpes sèches de la suspension à homogénéiser est, après mixage ou broyage, comprise entre 2 et 10 % en poids. La suspension est introduite dans l'homogénéiseur de préférence après préchauffage à une température comprise entre 40 et 120°C, de préférence comprise entre 85 et 95°C. La température de l'opération d'homogénéisation est maintenue entre 95 et 120°C, de préférence supérieure à 100°C. La suspension est soumise dans l'homogénéisateur à des pressions comprises entre 20 et 100 MPa, et de préférence supérieures à 50 MPa.

L'homogénéisation de la suspension cellulosique est obtenue par un nombre de passages pouvant varier entre 1 et 20, de préférence entre 2 et 5, jusqu'à obtention d'une suspension stable.

Il faut noter que l'homogénéisation selon la présente invention a une fonction différente de celle des brevets ITT INDUSTRIES précités FR-A-2 472 628 et EP 120 471. En effet, dans le procédé de la présente invention l'étape d'homogénéisation a pour fonction de démêler sans les casser les microfibrilles, alors que dans les brevets ITT INDUSTRIES susmentionnés cette même étape a pour fonction de casser les fibres des parois secondaires pour obtenir des microfibrilles.

L'opération d'homogénéisation de l'étape (i) sera avantageusement suivie d'une opération de cisaillement mécanique élevé, par exemple dans un appareil tel l'ULTRA TURRAX de SYLVERSON.

5 La demanderesse a constaté que le traitement est d'autant plus efficace que la concentration en matière sèche de la suspension à homogénéiser est plus élevée et que la température d'homogénéisation est plus élevée. C'est-à-dire que lorsque la concentration en cellulose augmente, le nombre de passages nécessaires diminue. Cependant, on sera limité par la viscosité de la suspension en cours de traitement qui dépend directement de la concentration de la suspension traitée. En effet, l'appareil n'est pas, de par sa conception,
10 adapté pour travailler avec des suspensions trop visqueuses.

La demanderesse a constaté qu'il existe des clapets spéciaux pour broyage cellulaire qui permettent de diminuer le nombre de passages nécessaires. Par ailleurs, le nombre de passages sera réduit si l'on ajoute à la suspension à homogénéiser des agents dispersants, suspensoïdes ou épaississants solubles dans l'eau tels que la
15 carboxyméthylcellulose, des éthers cellulosiques, des polysaccharides gélifiants (guar, caroube, alginates, carraghénanes, xanthane et leurs dérivés).

Par ailleurs, les pulpes de betteraves renferment de 4 à 6 % de composés minéraux insolubles dans l'eau.

Parmi les composés minéraux présents dans les pulpes de betterave, on trouve
20 des résidus du sol, des cailloux de taille relativement importante (>1 mm). Parmi ces composés minéraux insolubles, la demanderesse a mis en évidence la présence de cristaux de silice et d'oxalate de calcium monohydrate. Ce dernier se trouve à l'intérieur de cellules qui sont localisées en général dans les faisceaux libéro-ligneux, à proximité des vaisseaux. Ces cristaux d'oxalate de calcium sont contenus dans certaines cellules et
25 correspondent à une forme de stockage du calcium par la plante. La nature, les quantités et les proportions de ces minéraux peuvent varier avec le sol de culture de la plante, la variété de betterave, le climat pendant la croissance, etc.

La présence de tels cristaux d'oxalate de calcium pose un problème lors de l'étape d'homogénéisation car ils sont très abrasifs et il est préférable de les éliminer ou tout du
30 moins de réduire fortement leur teneur. Une telle élimination peut être effectuée par un traitement en milieu acide, par exemple l'acide chlorhydrique, tel un traitement d'extraction acide tel celui qui peut être effectué dans l'étape (a) (si naturellement celle-ci est effectuée dans des conditions acides), qui permet de transformer l'oxalate de calcium monohydrate en acide oxalique et en chlorure de calcium solubles dans l'eau.

35 L'élimination de l'oxalate de calcium peut également être effectuée par un broyage mécanique et un tamisage. La demanderesse a ainsi constaté que la concentration en

résidus minéraux pouvait être diminuée en procédant, avant l'étape (a), à un broyage et un tamisage de la pulpe déshydratée pour ne conserver que la fraction ayant une granulométrie comprise entre environ 20 μm et 1000 μm , de préférence entre 75 μm et environ 600 μm .

5 Dans le cas où le résidu cellulosique contiendrait, après extraction basique ou après blanchiment, une quantité non négligeable de cristaux d'oxalate calcium libres ou à l'intérieur des cellules, on peut procéder à un broyage humide modéré, par exemple dans un mixeur de type WARING BLENDOR ou tout autre broyeur, ce qui permet de faire éclater les cellules, suivi d'une filtration ou d'un tamisage sur tamis approprié. L'ouverture
10 du tamis sera aisément déterminée par l'homme de l'art, par exemple entre 20 et 75 μm , telle une ouverture de 75, 60, 40 ou 20 μm , selon l'importance du mixage ou broyage, c'est-à-dire selon la taille des fragments de cellules obtenus, et la faisabilité industrielle.

Un autre moyen pour éliminer l'oxalate de calcium gênant est de procéder à un traitement d'oxydation, par exemple avec de l'ozone ou du peroxyde d'hydrogène, associé
15 à un traitement de blanchiment dans l'étape (f).

Afin d'éliminer les cristaux d'oxalate de calcium, on peut également effectuer un blanchiment dans l'étape (f) avec de l'ozone ou du peroxyde d'hydrogène.

Tous ces moyens d'élimination des cristaux d'oxalate de calcium, ou tout du moins de réduction de la teneur en de tels cristaux, peuvent être combinés entre eux ou utilisés
20 isolément, comme cela sera aisément déterminé par l'homme de l'art dans chaque cas particulier.

La cellulose microfibrillée obtenue par le procédé de la présente invention est constituée de cellulose I.

Elle est caractérisée en ce qu'elle contient au moins environ 80 %, plus
25 généralement au moins environ 85 %, de parois primaires, et en ce qu'elle est chargée avec des acides carboxyliques. Par "acides carboxyliques", il faut entendre les acides carboxyliques simples, leurs polymères et leurs sels. Ces acides carboxyliques sont en général des acides uroniques, tels l'acide galacturonique et l'acide glucuronique.

La cellulose microfibrillée de la présente invention est remarquable en ce qu'elle est
30 capable, après déshydratation, d'être remise en suspension.

La cellulose microfibrillée de l'invention possède une cristallinité de 15 à 50 %.

Elle est constituée de microfibrilles ayant une section comprise entre environ 2 et environ 4 nm.

La cellulose microfibrillée de la présente invention forme des suspensions stables,
35 de type cristaux liquides, constituées de domaines nématiques.



La cellulose microfibrillée de la présente invention présente un groupe de propriétés intéressantes :

- propriétés rhéologiques uniques qui permettent d'obtenir des suspensions stables à des pH dans l'intervalle de 2 à 12 et dans une gamme de température de 0 à 100°C à une concentration de 0,2 % minimum et ayant l'aspect d'un gel à des concentrations supérieures à 1 %.

La cellulose de la présente invention a, à 1 % de MS (matières sèches) dans l'eau, un comportement de gel faible. On remarque en effet, lors de l'étude du comportement viscoélastique du produit en oscillation, que G' et G'' sont stables dans le domaine de fréquence et que $G' = 5G''$, G' étant la composante élastique du système et G'' étant la composante visqueuse. Il faut souligner que le xanthane, par exemple, n'a pas ce comportement de gel. La viscosité de la cellulose de la présente invention à 20°C est bien supérieure à celle du xanthane à 20°C et équivalente à celle du xanthane à 80-90°C.

En ce qui concerne la viscosité, à un taux de 2 % dans l'eau, la cellulose de la présente invention a un gradient de cisaillement de $1,8 \text{ s}^{-1}$, à une viscosité équivalente à la CMC haute viscosité à une concentration identique ($\approx 20\,000 \text{ mPa.s}$). La cellulose de la présente invention a une viscosité bien supérieure au xanthane ($\approx 7000 \text{ mPa.s}$). Un mélange de 1,8 % de cellulose de la présente invention et de 0,2 % de CMC dans l'eau a des propriétés rhéologiques intéressantes car la solution atteint des viscosités supérieures à $25\,000 \text{ mPa.s}$.

La cellulose de la présente invention est un produit rhéofluidifiant et thixotrope.

- propriétés physiques et chimiques uniques en ce que la cellulose est constituée majoritairement de cellulose à laquelle est associé un taux de pectines ou d'hémicelluloses résiduelles qui entraînent des propriétés physiques et chimiques particulières. La cellulose selon l'invention est constituée de microfibrilles plus ou moins individualisées, qui sont du type native ou cellulose I.

- très grande réactivité chimique, très grande surface accessible;
- excellent pouvoir de rétention d'eau;
- pouvoir suspensif élevé;
- pouvoir épaississant.

La cellulose de l'invention peut, une fois obtenue par le procédé ci-dessus, être concentrée, de préférence à un taux d'environ 50 % de matières sèches, par précipitation, par exemple dans un alcool, tel l'éthanol, l'isopropanol ou tout autre alcool semblable, par un processus de congélation-décongélation, par opération de pressage du type passage sur un filtre presse (ce qui ne peut être obtenu pour les autres hydrocolloïdes tels que le xanthane, la CMC, etc.), par filtration, par déshydratation, par dialyse contre une solution

hygroscopique dont la taille des molécules est supérieure à la taille des pores de la membrane utilisée ou bien par tout autre procédé connu de l'homme de l'art permettant de concentrer de telles suspensions.

5 La cellulose issue du procédé selon l'invention ou après une étape de concentration peut être séchée de façon plus ou moins poussée par évaporation, déshydratation, séchage basse température en humidité contrôlée, séchage par atomisation, séchage sur cylindres, lyophilisation ou méthode du point critique, ou tout autre procédé permettant d'obtenir le produit à l'état secondaire. Les conditions de séchage basse température en humidité contrôlée sont particulièrement avantageuses en ce sens qu'elles sont douces et
10 peu coûteuses en énergie.

Contrairement au brevet ITT INDUSTRIES EP 120 471 où, sans ajout d'additif, la structure microfibrillée ne récupère après séchage qu'au plus de 2 % à 20 % au maximum de sa viscosité initiale (page 4, lignes 38-42), la cellulose de la présente invention récupère sans ajout d'additif la quasi totalité de sa viscosité initiale après séchage.

15 La cellulose de la présente invention présente en outre des propriétés filmogènes et de renfort intéressantes.

En effet, lorsque l'on applique une suspension de microfibrilles selon l'invention sur une surface, par exemple une surface métallique, en verre, en céramique, etc., et que l'on laisse sécher, les microfibrilles forment un film à la surface.

20 La cellulose de la présente invention étalée en couche mince, forme un film en se déshydratant. Les propriétés de ce film ont été déterminées par mesure du Module d'Young corrigé (Ecor), ce qui donne la rigidité du système. Par exemple, à 25 % d'humidité, on a Ecor = 2500 à 3000 MPa.

On peut aussi traiter des feuilles de papier humides lors de leur fabrication par une suspension de cellulose selon l'invention, améliorant ainsi leurs propriétés physiques, notamment leur résistance à la traction.

25 Dans le domaine non alimentaire, on peut encore citer de nombreuses applications potentielles de la cellulose de la présente invention :

- pour les peintures, elle constitue un bon épaississant en phase aqueuse, en remplacement, par exemple, des hydroxy-propyl-celluloses;

30 - ses propriétés filmogènes et de renfort peuvent être utilisées dans les latex destinés aux peintures, à la papeterie, aux revêtements adhésifs, etc.

L'incorporation de 1 à 15 % de cellulose microfibrillée dans du latex (et autres produits hydrosolubles) ou des composés thermoplastiques ou des acétates de cellulose après transformation de surface permet d'améliorer notablement le module d'élasticité et la
35 résistance à la traction.

- agent épaississant pouvant être utilisé dans les boues de forage;

Dans le domaine cosmétique et paramédical, la cellulose microfibrillée de la présente invention constitue un épaississant compétitif par rapport au Carbopol ou autres épaississants utilisés dans ce domaine. Ce produit présente l'avantage d'être moins collant que les autres, ce qui améliore considérablement la rinçabilité des produits et il est de contact plus agréable.

Dans le domaine de la papeterie, on peut citer :

- l'utilisation des propriétés de renfort de la cellulose microfibrillée par introduction dans la masse de pâte à papier;

- l'utilisation combinée des propriétés épaississantes, de renfort et filmogènes de la cellulose microfibrillée dans le couchage de certains papiers spéciaux. La cellulose offre en outre des propriétés barrières intéressantes.

On peut également déposer la cellulose de l'invention à la surface d'une feuille de papier, ce qui améliore l'opacité et l'uniformité de la surface du papier.

La cellulose de l'invention peut être appliquée seule ou avec d'autres composés tels des pigments et des charges, utilisés habituellement en papeterie.

On utilisera, par exemple, les propriétés de renfort de la cellulose par introduction dans la masse de pâte à papier.

Dans le domaine alimentaire :

- la cellulose microfibrillée a des propriétés de stabilisateur d'émulsion, de support d'arômes, de gélifiant et surtout d'épaississant;

- elle pourra être utilisée en remplacement ou en synergie avec d'autres produits épaississants déjà utilisés dans tout ce secteur tels le xanthane, les CMC, les celluloses microcristallines.

L'utilisation en synergie est particulièrement intéressante au niveau économique. Elle permet en effet, à propriétés égales, d'utiliser beaucoup moins de produits.

Comme exemples d'applications de la cellulose microfibrillée dans le domaine alimentaire, on peut citer les substituts de matières grasses, la stabilisation de mayonnaises, de sauces pour salades, et en général toutes émulsions, les crèmes glacées, les crèmes fouettées, les épaississants pour boissons de tous types, les pâtes à tartiner, les pâtes à frire ou à levées, les desserts lactés, les produits camés, etc.

A effet rhéologique égal, la cellulose de la présente invention est très sensiblement moins chère que le xanthane et que la cellulose bactérienne.

La présente invention sera illustrée plus en détail dans les Exemples non limitatifs suivants en référence aux Figures annexées dans lesquelles :

- la Figure 1 est une photographie prise au microscope optique de cellules de parenchyme individualisées;

- la Figure 2 est une photographie de cellulose native (cellulose I) prise au microscope électronique à transmission;

5 - la Figure 3 est une photographie de cellulose II prise au microscope électronique à transmission;

- la Figure 4 est une photographie prise au microscope électronique à transmission de paroi cellulaire avant homogénéisation dans un homogénéisateur Gaulin;

10 - la Figure 5 est une photographie prise au microscope électronique à transmission de microfibrilles individualisées après homogénéisation dans un homogénéisateur Gaulin (6 passages);

- la Figure 6 est une photographie prise au microscope électronique à transmission de microfibrilles individualisées après homogénéisation dans un homogénéisateur Gaulin (10 passages).

15 **EXEMPLE 1 : Purification des pulpes de betterave**

Les pulpes déshydratées correspondant à des betteraves récoltées dans la région de Nassandres, France, sont remises en suspension dans de l'eau déionisée. Afin d'obtenir une meilleure hydratation, on utilise un mixeur de type WARING BLENDOR équipé d'une hélice à quatre pales, et on mixe de façon intermittente pendant 45 minutes. La suspension est acidifiée par addition d'une solution de H_2SO_4 jusqu'à $pH = 2$. Cette suspension est maintenue à température ambiante ($25^\circ C$) pendant 15 minutes puis portée à $80^\circ C$ pendant 2 heures sous agitation mécanique constante. Cette suspension est ensuite filtrée sur tamis métallique et lavée abondamment à l'eau. Le résidu solide après lavage est extrait par une solution alcaline. Il est remis en suspension dans une solution de soude de concentration appropriée de façon à obtenir une concentration finale de soude de 2 % en poids et un pourcentage de matière sèche de 2,5 % en poids par rapport au liquide total. On y ajoute 0,1 % en poids environ de bisulfite de sodium (Na_2SO_3) par rapport au liquide total. On porte cette suspension à $80^\circ C$ pendant 2 heures sous agitation mécanique constante. Après ce traitement, on effectue une filtration sur tamis de 0,6 mm. On lave le résidu solide à l'eau jusqu'à obtenir un filtrat neutre.

Après ce lavage, le résidu solide est remis en suspension à 2,5 % dans une solution de chlorite de sodium ($NaClO_2$) à 3,4 g/l, tamponnée par un mélange de soude et d'acide acétique à un $pH = 4,9$. Cette suspension est portée à $70^\circ C$ pendant 3 heures sous agitation mécanique constante. Par la suite, la suspension est filtrée sur tamis en inox puis rincée à l'eau, jusqu'à l'obtention d'un filtrat incolore. Un résidu cellulosique gris clair, de 3 à

5 % en poids sec peut être obtenu par filtration sous pression réduite à l'aide d'un entonnoir de büchner.

La composition en sucres neutres du résidu solide est obtenue par une analyse chimique basée sur la caractérisation en chromatographie en phase gazeuse des acétates d'alditols obtenus après hydrolyse acide des polysaccharides, réduction et acétylation des sucres monomères. L'identification des acétates d'alditols est réalisée en CPG et le dosage des sucres est effectué en utilisant le myo-inositol comme étalon interne, en tenant compte des facteurs de réponse spécifiques à chacun des alditols. Le chromatographe utilisé est un HEWLETT-PACKARD 5890 avec un détecteur à ionisation de flamme, relié à un intégrateur HEWLETT-PACKARD 3395. On utilise une colonne SP 2380 (0,53 mm x 25 m), et l'azote U comme gaz vecteur.

Les acétates d'alditols sont élués avec des temps de rétention caractéristiques de la colonne. Des études ont été faites pour connaître le facteur de réponse relatif à chaque acétate d'alditol. Connaissant l'aire et la quantité d'inositol de départ, on peut d'après la surface des pics de chacun des acétates d'alditols, en déduire la quantité des oses correspondants, et calculer les pourcentages en poids de chaque sucre neutre monomère obtenu par rapport à la masse totale de sucres neutres de l'échantillon étudié. Le glucose provient presque entièrement de l'hydrolyse de la cellulose ; le pourcentage de glucose donne ainsi une indication sur la pureté de la cellulose de l'échantillon. Les autres sucres neutres sont principalement le xylose, le galactose, le mannose, l'arabinose et le rhamnose, ils donnent une estimation sur les quantités de pectines et d'hémicelluloses résiduelles.

Le dosage chimique du résidu cellulosique obtenu indique un pourcentage de 85 % de glucose.

EXEMPLE 2 : Purification des pulpes de betterave

Toute la série de traitements de l'Exemple 1 a été répétée en ajoutant après le traitement par le chlorite de sodium et les rinçages correspondants, un second traitement au chlorite de sodium identique au premier. On obtient ainsi un résidu cellulosique blanchâtre dont la composition chimique en sucre neutre a peu varié au cours du deuxième blanchiment. Le dosage chimique indique un pourcentage de 86 % de glucose du résidu cellulosique obtenu.

EXEMPLE 3 : Purification des pulpes de betterave

Les pulpes déshydratées sont remises en suspension dans de l'eau déionisée, puis soumises à une hydrolyse acide selon le procédé décrit dans l'Exemple 1. On filtre et on lave à l'eau afin d'éliminer les pectines et hémicelluloses solubilisées. Le résidu solide est ensuite extrait par une solution alcaline selon le procédé décrit dans l'Exemple 1. Ce traitement alcalin est répété une deuxième fois. Le résidu solide est lavé à l'eau jusqu'à

obtenir un filtrat neutre, avant d'effectuer deux blanchiments successifs par le chlorite de sodium selon le procédé décrit dans l'Exemple 1. Le dosage chimique indique un pourcentage de 89 % de glucose.

5 Les Exemples 1, 2 et 3 montrent que plus le nombre d'extractions est important, plus la cellulose du résidu est pure.

EXEMPLE 4 : Purification des pulpes de betterave

Toute la série de traitements de l'Exemple 1 a été répétée en substituant la solution d'acide sulfurique par une solution d'acide chlorhydrique pour amener le pH de la suspension à pH = 2.

10 On obtient un pourcentage de 90 % de glucose de résidu cellulosique, similaire à celui obtenu dans l'Exemple 3.

EXEMPLE 5 : Purification des pulpes de betterave

15 Les pulpes déshydratées sont remises en suspension dans de l'eau déionisée. Afin d'obtenir une meilleure hydratation, on utilise un mixeur de type WARING BLENDOR équipé d'une hélice à quatre pales, et on mixe de façon intermittente pendant 45 minutes. La suspension est ensuite rendue alcaline par addition d'une solution de soude de concentration appropriée de façon à obtenir une concentration finale en soude de 2 % en poids et un pourcentage de matière sèche de 2,5 % en poids par rapport au liquide total. On y ajoute 0,1 % en poids environ de bisulfite de sodium (Na_2SO_3) par rapport au liquide total. On porte cette suspension à 80°C pendant 2 heures sous agitation mécanique constante. Après ce traitement, on effectue une filtration sur tamis de 0,6 mm. On lave le résidu solide à l'eau jusqu'à obtenir un filtrat neutre. Ce traitement alcalin est répété une deuxième fois. On lave le résidu solide à l'eau jusqu'à obtenir un filtrat neutre, avant d'effectuer deux blanchiments successifs par le chlorite de sodium selon le procédé décrit dans l'Exemple 1.

25 Le dosage chimique indique un pourcentage de 87 % de glucose.

EXEMPLE 6 : Purification des pulpes de betterave

30 On effectue toute la série de traitements de l'Exemple 5, avec trois traitements alcalins successifs avec une solution de soude de concentration appropriée de façon à obtenir une concentration finale en soude de 2 % en poids, au lieu de deux traitements comme dans l'Exemple 5. Le résidu solide est ensuite lavé à l'eau jusqu'à obtenir un filtrat neutre, avant d'effectuer deux blanchiments successifs par le chlorite de sodium selon le procédé décrit dans l'Exemple 1.

Le dosage chimique indique un pourcentage de 92 % de glucose.

EXEMPLE 7 : Purification des pulpes de betterave

On effectue toute la série de traitements de l'Exemple 5, en remplaçant les deux traitements alcalins à la soude par deux traitements successifs avec une solution de potasse de concentration appropriée de façon à obtenir une concentration finale en potasse de 2 %. Le résidu solide est ensuite lavé à l'eau jusqu'à obtenir un filtrat neutre, avant d'effectuer deux blanchiments successifs par le chlorite de sodium selon le procédé décrit dans l'Exemple 1. On obtient, en utilisant la potasse, des résidus cellulosiques de pureté similaire à celle obtenue avec de la soude.

EXEMPLE 8 : Influence de la concentration en soude

La pulpe déshydratée a été remise en suspension dans l'eau déionisée par un mixage identique à celui décrit dans l'Exemple 1. La suspension ainsi obtenue est portée à reflux pendant 20 minutes puis filtrée sur tamis de 0,6 mm. Le résidu solide est alors remis en suspension dans une solution de soude de concentration appropriée de façon à obtenir une concentration finale en soude de 2 % ou 8 % en poids et un pourcentage de matière sèche de 2,5 % en poids par rapport au liquide total. Cette suspension est maintenue sous agitation magnétique pendant trois heures à 20°C. Après ce traitement, on effectue une filtration sur tamis de 0,6 mm et un lavage à l'eau jusqu'à obtenir un filtrat neutre.

Après cette extraction, les pourcentages en glucose obtenus pour un traitement avec de la soude à 2 % ou à 8 % sont rapportés dans le Tableau I :

TABLEAU I

Effet de la concentration de soude sur la pureté du résidu cellulosique

Concentration de soude		% de glucose en poids
en poids	molaire	
2 %	0,5 M	48
8 %	2 M	58

On voit ainsi qu'au cours de la première extraction alcaline, l'utilisation d'une soude plus concentrée se traduit par une cellulose d'une meilleure pureté.

EXEMPLE 9 : Influence de la concentration en soude

La pulpe déshydratée a été traitée selon l'Exemple 6. Le résidu cellulosique ainsi purifié donne après filtration sous pression réduite à l'aide d'un entonnoir de Büchner une pâte à 4 % que l'on traite simultanément et de manière similaire dans huit expériences distinctes. On ajoute à 0,6 gramme de cet échantillon 50 ml d'une solution de soude à 2 %, 7 %, 9 %, 9,5 %, 10 %, 12 %, 14 % et 17 % en poids. Le traitement est effectué à la

température $T = 20^{\circ}\text{C}$ sous agitation magnétique constante pendant deux heures. Après neutralisation par l'acide chlorhydrique et dialyse de ces suspensions contre de l'eau distillée, le résidu est séché à l'étuve à 50°C dans de petits récipients, de façon à obtenir des films fins des résidus cellulosiques de chaque expérience.

5 Dans d'autres essais, une goutte de suspension après dialyse est déposée sur une grille de microscope électronique puis séchée avant d'être observée.

Les études aux rayons X montrent que les films résultant de cellulose traitée par des solutions de soude de 2 à 9 % en poids diffractent de façon identique à la cellulose de départ. On les identifie comme étant de la cellulose I (interférences à 0,54 nm, 0,4 nm et 10 0,258 nm) ayant un taux de cristallinité de l'ordre de 35 %. Par contre, pour les films de cellulose traitée par la soude à des concentrations de 9,5 % et au-dessus, un spectre caractéristique de cellulose II est obtenu. Il se caractérise en particulier par des interférences à 0,7 nm, 0,44 nm, 0,4 nm et 0,258 nm.

On constate par observation au microscope électronique, que les échantillons qui 15 ont été traités dans la soude de 2 à 9 % se présentent sous forme d'assemblage de microfibrilles de cellulose lisses et enchevêtrées capables de glisser l'une contre l'autre (Figure 2). Par contre, après passage dans la soude à 9,5 % et au-dessus, l'échantillon s'est aggloméré sous forme de grains de microgels constitués d'éléments soudés entre eux (Figure 3). Cette cellulose transformée n'a plus les propriétés caractéristiques de la 20 cellulose de l'invention.

Pour préserver les propriétés particulières de la cellulose de l'invention, il faudra conserver la structure cristalline de la cellulose native ; donc, si l'on utilise une solution de soude lors de l'extraction alcaline, ne jamais dépasser une concentration de 9 %.

EXEMPLE 10 : Elimination de la matière minérale

25 La pulpe séchée, avant d'être réhydratée, a été passée dans un broyeur à meule équipé d'une grille de 1 mm pendant dix minutes. Un tamisage sur des tamis de 600 et 75 μm , à la sortie du broyeur permet de récupérer une fraction de particules de taille inférieure à 75 μm et une autre fraction très majoritaire entre 75 et 600 μm . Après calcination à 560°C pendant 8 heures, la masse de cendres est rapportée à la masse 30 initiale de l'échantillon introduit. On obtient ainsi les taux de cendres pour chaque fraction : entre 75 et 600 μm , on isole une fraction qui comprend 5 % de matière minérale et en dessous de 75 μm , une fraction avec 12 % de matière minérale.

On constate ainsi que ce broyage suivi d'un tamisage permet d'obtenir une fraction appauvrie en matière minérale.

EXEMPLE 11 : Elimination de la matière minérale

Les résidus issus des purifications décrites dans les Exemples 1 à 7 ont été mixés dans un WARING BLENDOR à la plus forte vitesse pendant trois minutes après l'étape de blanchiment, puis filtrés sur un tamis de 25 µm. L'efficacité d'un tel traitement est observable au microscope optique car les cristaux d'oxalate de calcium ont la particularité d'être très biréfringents lorsqu'ils sont observés en lumière polarisée. Avant le traitement, on observe de nombreux cristaux entre les cellules sur le fond de la plaque d'observation ainsi que des cristaux à l'intérieur de certaines cellules. A l'issue de ce traitement, il n'y a plus de cristaux observables entre les cellules sur le fond des plaques.

Cet exemple montre que selon l'importance du mixage et l'abondance des lavages sur tamis de porosité appropriée, on arrive à éliminer ces cristaux.

EXEMPLE 12 : Effet de l'homogénéisation

Les suspensions issues des traitements décrits dans les Exemples 1 à 7 sont des suspensions de cellules purifiées, constituées principalement de cellulose. Une observation au microscope montre que ce sont des cellules plus ou moins individualisées. Ces suspensions sont passées dans un homogénéisateur GAULIN à 40 MPa quinze fois consécutives à une concentration de 2 % après un préchauffage de une heure à 60°C. La température augmente rapidement jusqu'à atteindre 80 à 100°C.

Dans l'homogénéisateur, la suspension purifiée est poussée dans un conduit par un piston à vitesse élevée puis elle passe à travers un orifice de petit diamètre dans lequel la suspension est soumise à une chute de pression importante puis elle est projetée contre un anneau de choc. La conjugaison de ces deux phénomènes, chute de pression et impact de décélération, produit une action de cisaillement et l'individualisation des microfibrilles de cellulose. En faisant passer plusieurs fois la suspension par l'orifice, on obtient une suspension stable de microfibrilles de cellulose individualisées. Ceci apparaît clairement par observation au microscope optique ou électronique. Sur la photo 4 apparaît nettement la structure d'enchevêtrement de microfibrilles de cellulose constituant la paroi primaire des cellules de parenchyme de la betterave. Sur la photo 5, on peut voir les microfibrilles de cellulose plus ou moins séparées les unes des autres. Cet effet d'individualisation est directement conséquent au traitement d'homogénéisation dans l'homogénéisateur Gaulin.

Les échantillons ainsi traités sont des suspensions de microfibrilles individualisées et ont l'aspect d'un gel.

La cellulose obtenue présente au moins 90 % de parois primaires.

Son pourcentage de cristallinité, observé aux Rayons X, est de 33 %.

L'observation au microscope électronique indique que la section moyenne des microfibrilles est de 2 à 4 nm et que leur longueur est supérieure à 7 μm , et pouvant atteindre une longueur de 15-20 μm .

EXEMPLE 13 : Effet de l'homogénéisation (temps)

5 Les pulpes de betterave ont été traitées selon l'Exemple 3 puis mixées dans un WARING BLENDOR trois minutes à grande vitesse, et séparées en trois parties. La première est conservée telle quelle, la seconde est passée à 6 reprises dans l'homogénéisateur GAULIN à 50 MPa, la troisième est soumise à 10 passages à 50 MPa. La Figure 6 montre bien les microfibrilles individualisées après 10 passages dans un homogénéisateur GAULIN.

10 Ces suspensions sont étudiées à l'aide d'un rhéomètre CARRI-MED CSL50 avec une géométrie cône-plan. Le seuil d'écoulement correspond à la contrainte minimale à appliquer pour obtenir une valeur de viscosité, valeur directement liée à la force du gel. La suspension obtenue est aussi caractérisée par la valeur de viscosité au gradient de cisaillement de 57,6 s^{-1} . Les résultats obtenus pour les trois suspensions étudiées à une concentration de 1 % sont rassemblés dans le Tableau II.

TABLEAU II

Caractéristiques rhéologiques des suspensions
en écoulement

Echantillon	Nombre de passages	σ_0 (Pa)	η (MPa.s) à 57,6 s^{-1}
1	0	1,4	16
2	6	4,3	186
3	10	7,6	328

25 Il apparaît clairement que l'effet de l'homogénéisation qui est un effet d'individualisation des microfibrilles de cellulose, provoque une amélioration considérable des caractéristiques rhéologiques. Les caractéristiques des microfibrilles sont similaires à celles de l'Exemple 12, sauf que le pourcentage de parois primaires est de 90 %.

EXEMPLE 14 : Stabilité des suspensions

30 Une caractéristique importante des suspensions obtenues selon l'Exemple 12 est la capacité qu'elles ont de constituer des suspensions stables.

De telles suspensions traitées selon l'Exemple 12 ont été conservées pendant plusieurs mois à des concentrations allant de 0,1 % à 7 % sans jamais donner un volume de décantation inférieur à 95 %.

EXEMPLE 15 : Stabilité des suspensions

Une suspension de microfibrilles de cellulose traitée selon l'Exemple 12 a été traitée par une solution d'acide trifluoroacétique 0,1 M à 20°C pendant 2 heures.

5 L'analyse des sucres neutres par les acétates d'alditols correspondants donne un pourcentage de cellulose de 95 %. La suspension obtenue n'est pas stable.

L'acide trifluoroacétique a la caractéristique de permettre l'hydrolyse préférentielle des pectines et hémicelluloses. On constate donc une perte de stabilité en corrélation avec l'hydrolyse de pectines et hémicelluloses.

10 Il apparaît clairement d'après cet exemple que la stabilité de ces suspensions est due à la présence de pectines et hémicelluloses qui se trouvaient liées aux microfibrilles de cellulose.

EXEMPLE 16 : Remise en suspension

Un échantillon tel que préparé selon l'Exemple 12 est prélevé et séché à l'étuve dans un récipient de polyéthylène à fond plat. On obtient au bout de 12 heures à 100°C un
15 film de cellulose sèche. On met ce film (0,2 g) à tremper dans 10 ml d'eau à température ambiante (25°C) et on le triture légèrement avec une baguette de verre. Au bout de 30 minutes on obtient une pâte épaisse. En diluant cette pâte avec de l'eau on obtient une suspension de microfibrilles de cellulose avec des propriétés identiques à la suspension de départ.

20 **EXEMPLE 17 : Remise en suspension**

Un échantillon tel que préparé selon l'Exemple 12 est prélevé et séché à l'étuve dans un récipient de polyéthylène à fond plat. On obtient au bout de 12 heures à 100°C des films de cellulose sèche. Ces films sont découpés en lambeaux et mis dans un mélangeur WARING BLENDOR avec de l'eau déionisée. Après 15 minutes d'agitation, ces
25 lambeaux sont désintégrés et une suspension de microfibrilles est obtenue avec des propriétés analogues à la suspension de départ.

EXEMPLE 18 (Comparatif) : Remise en suspension

Des échantillons tels que préparés selon l'Exemple 12 sont prélevés et mis à sécher à l'étuve à 60°C pendant 12 heures. On obtient des films de cellulose que l'on traite
30 à l'acide trifluoroacétique, comme dans l'Exemple 15. On remet les films ainsi traités en suspension dans l'eau.

Ces échantillons sont difficiles à disperser et on ne retrouve pas les propriétés initiales de la cellulose.

35 Cet Exemple démontre qu'une cellulose non chargée sortant du cadre de la présente invention, ne peut pratiquement être remise en suspension après déshydratation, sans perte importante de ses propriétés rhéologiques.

EXEMPLE 19 : Réactivité

La cellulose de l'invention, préparée selon l'Exemple 12 a été incubée avec un mélange enzymatique de *Trichoderma reesei* CL-847. Dans un erlenmeyer de 25 ml, on remet en suspension dans 30 ml d'eau distillée, 810 mg de cellulose de l'invention. On agite de façon à obtenir une suspension homogène de microfibrilles de cellulose et on met à équilibrer en température 15 mn à 50°C. La solution enzymatique est préparée en dissolvant 31,10 mg d'enzyme (correspondant à 25 FPU/g de cellulose) dans 15 ml de tampon citrate de sodium à pH = 4,8. La solution est ajoutée au milieu réactionnel qu'on laisse à incubation à 50°C sous agitation horizontale de 50 aller-retours par minute. Après 4 h, 8 h et 24 h de réaction, on prélève 3 ml de milieu réactionnel bien homogène (de façon à ne pas modifier la concentration) que l'on porte dans un cône appendorf à reflux à 100°C pendant 20 minutes pour dénaturer les enzymes et par conséquent stopper les réactions enzymatiques. On centrifuge pendant 10 minutes à 10 000 g puis on filtre sur membrane cellulosique micropore de porosité de 0,45 µm. Le dosage est réalisé par CLHP en utilisant les standards de glucose et de cellobiose. On constate que la cellulose de l'invention est rapidement hydrolysée par le mélange enzymatique pour donner 0,45 mg de sucres réducteurs (glucose et cellobiose) par mg de cellulose de départ après 4 heures d'hydrolyse, 0,58 mg par mg de cellulose de départ après 8 heures d'hydrolyse et 0,85 mg par mg de cellulose de départ après 24 heures d'hydrolyse.

EXEMPLE 20 : Optimisation du procédé d'obtention de cellulose microfibrillée à partir de pulpe de betterave sur pilote industriel

De la pulpe de betterave déshydratée est mise en suspension dans une solution de soude dont la concentration est comprise entre 1,5 et 2 % en poids par rapport au liquide total.

La quantité d'eau nécessaire est telle que le ratio liquide/solide en poids est d'environ 15 (1 kg de pulpe dans 15 kg d'eau).

Cette remise en suspension s'effectue en cuve agitée. L'ensemble est chauffé à 80°C pendant 2 heures.

La fraction solide de la suspension est ensuite séparée de la fraction liquide par passage dans une essoreuse centrifuge contenant une poche de maille inférieure à 250 µm. Au cours de la centrifugation, le gâteau est rincé.

Le gâteau récupéré est remis en suspension dans une nouvelle solution de soude à 1,5 % de concentration dans un ratio liquide/solide (en MS) identique au précédent.

De même, l'ensemble est porté, sous agitation, à 80°C pendant 2 heures.

On effectue un nouvel essorage avec, cette fois, une toile plus fine (25-100 µm) et le gâteau est rincé à l'eau.

Le gâteau de cellulose est ensuite mis en suspension dans une solution à 3,5 g/l de chlorite de sodium dont le pH a été ajusté à 4-5 avec de l'HCl 33 %. Le ratio liquide/solide (en MS) de cette suspension est toujours d'environ 15.

5 La cellulose blanchie est ensuite récupérée par centrifugation avec une toile de maille 10-30 μm .

Le gâteau est rincé et centrifugé jusqu'à obtention d'un filtrat clair.

10 La cellulose obtenue est ensuite rediluée dans l'eau de façon à l'amener à un taux de matières sèches compris entre 3 et 4 %, puis la suspension est passée dans un broyeur à meule FRYMA. Cette étape de broyage permet d'éclater les parois cellulaires et de "pré-homogénéiser" le produit.

La cellulose broyée est ensuite homogénéisée dans un homogénéisateur APV GAULIN à une pression comprise entre 450 et 550 bars. Le produit est préchauffé à une température supérieure à 95°C de telle façon que le produit soit à ébullition au moment de passer à travers l'orifice. Ceci a pour but de créer un phénomène de cavitation.

15 Le produit subit entre 3 et 10 passes en fonction du degré d'homogénéisation voulu.

La cellulose est ensuite concentrée à un taux de matières sèches supérieur à 35 % par passage dans un filtre presse type LAROX ou CHOQUENET.

EXEMPLE 21 : Viscosité comparée des suspensions avant et après séchage

20 On a préparé de la cellulose comme dans l'Exemple 20.

On a préparé des échantillons N° 1 et N° 2 de la façon suivante. On a pressé de la cellulose jusqu'à 40% de matière sèche puis on l'a séchée jusqu'à 60% (échantillon N° 1) et jusqu'à 85% (échantillon N° 2).

25 Les deux échantillons ont été ensuite séchés dans une enceinte climatique à 20°C et à 50% d'humidité relative puis ils ont été broyés pendant 30 secondes dans un moulin à café avant d'être remis en suspension à 2% de matière sèche par l'ULTRA TURRAX pendant 2 minutes.

Le témoin est de la cellulose à 2% de matière sèche homogénéisée à l'ULTRA TURRAX pendant 2 minutes.

30 On a mesuré les viscosités des échantillons N° 1 et N° 2 ainsi que du témoin après 4 heures de repos (caractère thixotropique de la cellulose) par un viscosimètre HAAKE VT 500, dispositif de mesure MV_s , avec un gradient de cisaillement de $1,8 \text{ s}^{-1}$.

On a obtenu les résultats suivants :

Viscosité du témoin : 25 Pa.s

35 Viscosité de l'échantillon N° 1 : 25 Pa.s

Viscosité de l'échantillon N° 2 : 22 Pa.s

La cellulose de l'invention séchée à 80% de matière sèche récupère donc 100% de sa viscosité et séchée à 85% de matière sèche, elle récupère 90% de sa viscosité.

La cellulose de la présente invention se distingue ici encore de la cellulose du brevet ITT INDUSTRIES EP 120 471 qui sans additif ne récupère au maximum que 2 à 20% de sa viscosité initiale et qui nécessite un ajout d'au moins 100% en poids d'additif par rapport à la cellulose pour récupérer la quasi totalité de sa viscosité initiale.

EXEMPLE 22 : Extraction de cellulose de pulpe de pomme de terre (après extraction de l'amidon)

Purification de pulpes de pommes de terre

Les pulpes de pommes de terre, dont on a extrait l'amidon, ont été remises en suspension dans de l'eau déionisée. Afin d'obtenir une meilleure hydratation, on a utilisé un mixeur du type WARING BLENDOR équipé d'une hélice à quatre pales, et on a mixé de façon intermittente pendant 45 minutes. La suspension a été ensuite rendue alcaline par addition d'une solution de soude de concentration telle que l'on obtienne une concentration finale en soude de 2 % en poids et un pourcentage de matière sèche de 2,5 % en poids par rapport au liquide total. Cette suspension a été ensuite portée à 80°C pendant 2 heures sous agitation mécanique constante. Après ce traitement, une filtration a été effectuée sur tamis de 0,6 mm. Le résidu a été lavé à l'eau jusqu'à obtention d'un filtrat neutre. Ce traitement alcalin a été répété une deuxième fois. Le résidu solide a été lavé à l'eau jusqu'à obtention d'un filtrat neutre.

Après ce lavage, le résidu solide a été remis en suspension à 2,5 % dans une solution de chlorite de sodium (NaClO_2) à 3,4 g/l, tamponnée par un mélange de soude et d'acide acétique à un pH de 4,9. Cette solution a été portée à 70°C pendant 3 heures sous agitation mécanique constante. Par la suite, la suspension a été filtrée sur un tamis en acier inoxydable puis rincée à l'eau jusqu'à obtention d'un filtrat incolore. Un résidu cellulosique, de 3 à 5 % en poids sec est obtenu par filtration sous pression réduite à l'aide d'un entonnoir BÜCHNER.

Le dosage chimique du résidu cellulosique obtenu indique un pourcentage de 93 % de glucose. Le degré de polymérisation viscosimétriques moyen est de l'ordre de 1000.

Homogénéisation

L'homogénéisation a été effectuée de la même manière que dans l'Exemple 12.

Stabilité des suspensions

Les suspensions de microfibrilles, issues de pulpe de pomme de terre, obtenues selon le protocole ci-dessus constituent des suspensions stables.

Viscosité des suspensions

Pour une suspension à 0,3 % de matière sèche

Brookfield : 250 mPa

30 t/mn Aiguille n°2

5 **EXEMPLE 23 : Extraction de cellulose de carotte**

1 Kg de carottes à 10 % de MS (soit 100 g de matières sèches) ont été râpées.

Les râpures de carottes ont été mises en suspension dans une solution de soude afin d'obtenir un mélange de 100 g de matières sèches dans 2 litres de solution à 2 % de soude.

10 La suspension a été portée à 90°C pendant 2 heures sous agitation mécanique. Après ce traitement, on a effectué une séparation liquide/solide par centrifugation. Le résidu solide a été rincé. Il a été ensuite remis en suspension dans une solution de soude à 1,5 % avec un ratio liquide/solide de 15.

Le mélange a été de nouveau centrifugé et le résidu solide a été récupéré et rincé.

15 Après homogénéisation, de la même façon que dans l'Exemple 12, on a obtenu une suspension stable dans l'eau et ayant l'aspect d'un gel.

Bien que le procédé de la présente invention ait été décrit et illustré en référence à la pulpe de betterave, de pomme de terre et de carotte, il peut également être appliqué au traitement de n'importe quel parenchyme, par exemple tous les citrus (citrons, pamplemousses, oranges), ainsi que la plupart des fruits et légumes.

20



REVENDICATIONS

1. Cellulose microfibrillée, caractérisée en ce qu'elle contient au moins environ 80 % de parois primaires et en ce qu'elle est chargée avec des acides carboxyliques.

2. Cellulose microfibrillée selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient au moins environ 85 % de parois primaires.

5 3. Cellulose microfibrillée selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que les acides carboxyliques sont des acides uroniques.

4. Cellulose microfibrillée selon la revendication 3, caractérisée en ce que les acides uroniques sont choisis dans le groupe composé de l'acide galacturonique et l'acide glucuronique.

10 5. Cellulose microfibrillée selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle a une cristallinité de 15 à 50 %.

6. Cellulose microfibrillée selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle comprend des microfibrilles ayant une section comprise entre environ 2 et environ 4 nm.

15 7. Procédé de préparation de la cellulose microfibrillée de la revendication 1, à partir de pulpe de végétaux à parois primaires, notamment de pulpe de betterave sucrière après extraction du saccharose, contenant de la cellulose, des pectines, des hémicelluloses, des protéines et des matières minérales, comprenant les étapes de :

20 (a) hydrolyse acide ou basique de la pulpe pour effectuer une extraction partielle des pectines et des hémicelluloses;

(b) récupération du résidu solide de la suspension provenant de l'étape (a);

(c) deuxième extraction, effectuée dans des conditions alcalines, du résidu de matériau cellulosique provenant de l'étape (b), obligatoirement si l'étape (a) est acide, facultativement si l'étape (a) est basique;

25 (d) le cas échéant, récupération du résidu de matériau cellulosique par séparation de la suspension provenant de l'étape (c);

(e) lavage du résidu provenant de l'étape (b) ou, le cas échéant, de l'étape (d);

(f) facultativement, blanchiment du matériau cellulosique provenant de l'étape (e);

30 (g) récupération du matériau cellulosique par séparation de la suspension provenant de l'étape (f);

(h) dilution dans l'eau du matériau cellulosique provenant de l'étape (g) pour obtenir entre 2 et 10% de matière sèche;

(i) homogénéisation de la suspension de cellules provenant de l'étape (h);
caractérisé en ce que





(i) l'étape (a) est effectuée à une température comprise entre environ 60°C et 100°C;

5 (ii) on effectue au moins une extraction alcaline du matériau cellulosique, ladite extraction alcaline étant effectuée avec une base dont la concentration est inférieure à environ 9 % en poids ;

10 (iii) l'homogénéisation de l'étape (i) est effectuée par mbrage ou broyage ou toute opération de cisaillement mécanique élevé, suivi de passage de la suspension de cellules à travers un orifice de petit diamètre, soumettant la suspension à une chute de pression d'au moins 20 MPa et à une action de cisaillement à vitesse élevée suivie d'un impact de décélération à vitesse élevée.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'étape (a) est effectuée à une température comprise entre environ 70 et 95°C.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'étape (a) est effectuée à une température égale à environ 90°C.

15 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que toute étape d'extraction alcaline est effectuée avec une base choisie parmi la soude et la potasse.

20 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisé en ce que la concentration de la base utilisée pour toute étape d'extraction alcaline est dans l'intervalle d'environ 1 % à environ 6 % en poids.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 et 11, caractérisé par le fait que l'on ajoute à la suspension à homogénéiser dans l'étape (i) un additif choisi dans le groupe composé des agents dispersants, des suspensoïdes et des agents épaississants solubles dans l'eau.

25 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 et 12, caractérisé par le fait que l'étape d'homogénéisation (i) est effectuée à une température comprise entre 95 et 120°C, de préférence supérieure à 100°C.

30 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 et 13, caractérisé par le fait que l'on effectue avant l'étape (a) un broyage et un tamisage de la pulpe déshydratée pour conserver la fraction ayant une granulométrie comprise entre environ 20 µm et environ 1000 µm, de préférence entre environ 75 µm et 600 µm.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 14, caractérisé par le fait que l'on effectue un traitement de blanchiment dans l'étape (f) et que l'on y associe un traitement oxydant à l'ozone ou au peroxyde d'hydrogène.





16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 14, caractérisé par le fait que l'on effectue un traitement de blanchiment dans l'étape (f) et que ce traitement est effectué au moyen d'ozone ou de peroxyde d'hydrogène.

5 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 16, caractérisé par le fait que l'on effectue après l'étape de lavage (e) ou, le cas échéant, après l'étape de blanchiment (f), un broyage modéré à l'état humide de la suspension cellulosique suivi d'un filtrage avec une ouverture de tamis comprise entre environ 20 et environ 75 μ m.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 17, caractérisé par le fait que la cellulose issue de l'étape d'homogénéisation (i) est soumise à concentration.

10 19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé par le fait que la concentration est effectuée à un taux supérieur à environ 50 % de matières sèches.

20. Procédé selon la revendication 18 ou la revendication 19, caractérisé par le fait que la concentration est effectuée par pressage, filtration ou séchage basse température et humidité contrôlée.

15 21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 20, caractérisé en ce que l'homogénéisation de l'étape (i) est suivie d'une opération de cisaillement élevé.

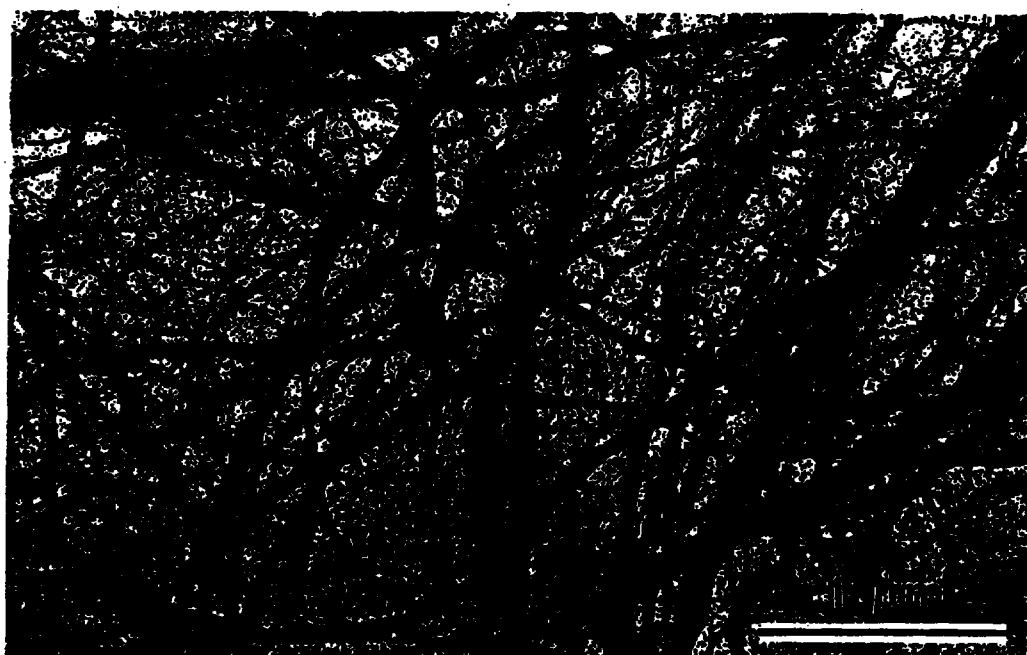


1/3

FIG. 1



FIG. 2



2/3

FIG. 3

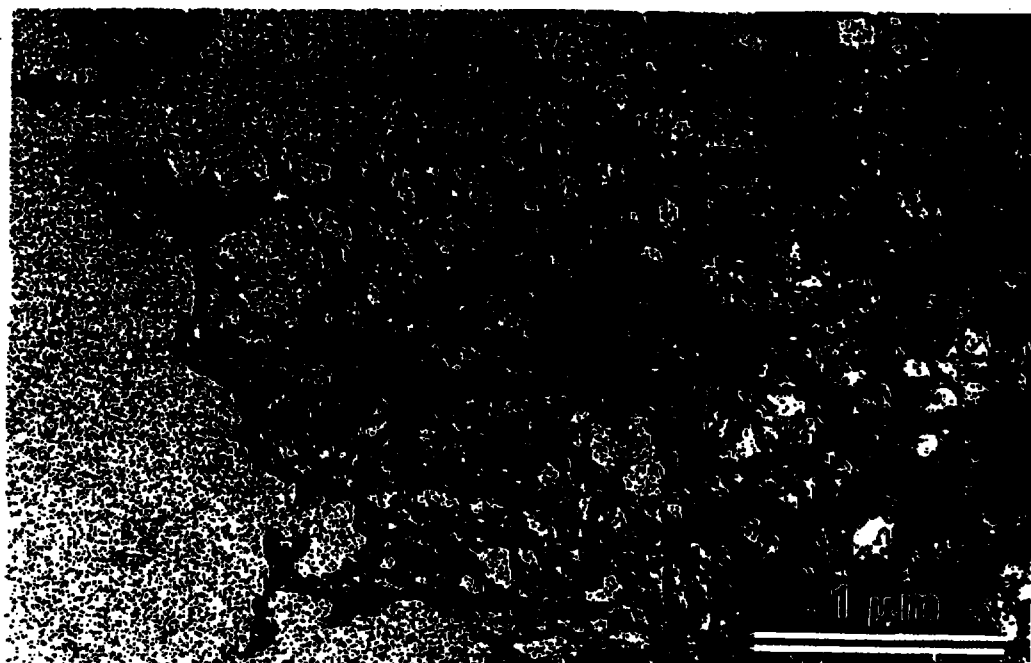


FIG. 4



3/3

FIG. 5

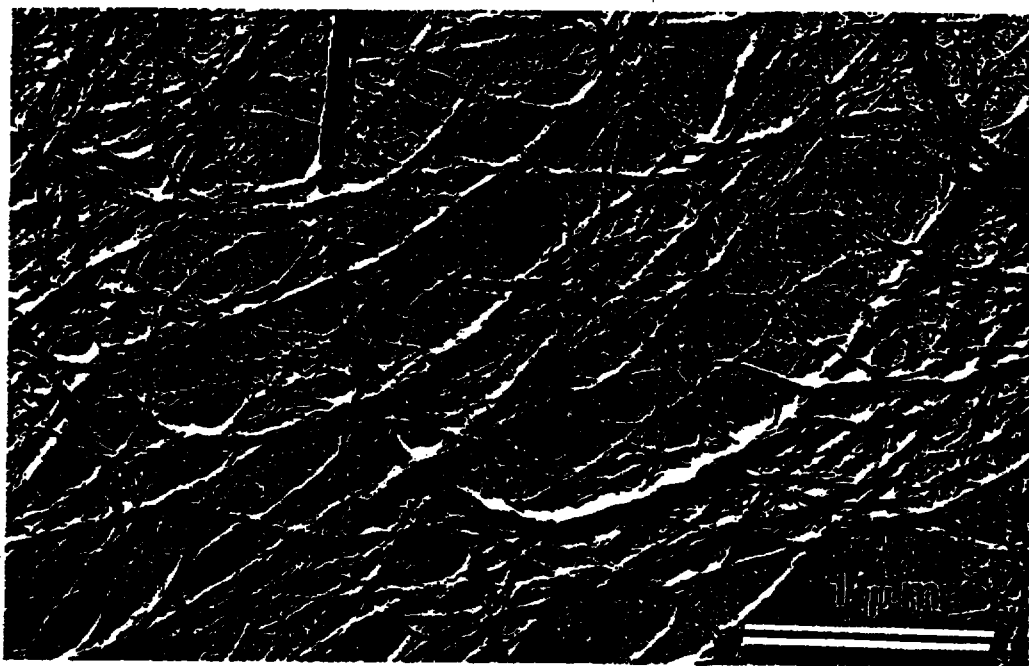
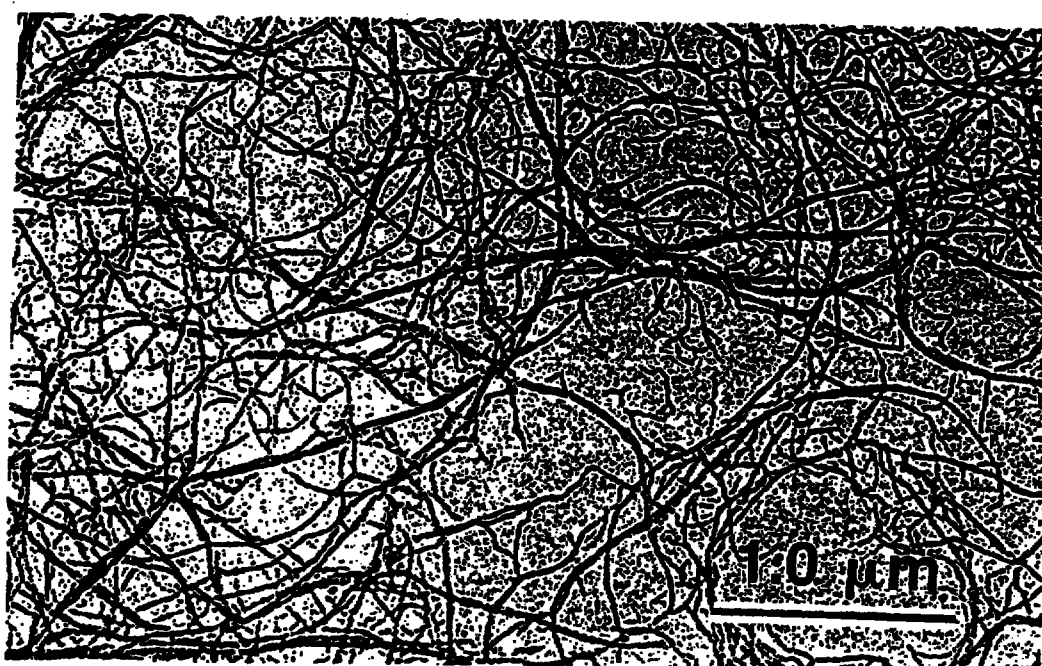


FIG. 6



- de soumettre la suspension chauffée à un cisaillement mécanique dans un réacteur tubulaire, suivi d'une détente rapide à travers des orifices de petites tailles dans une zone à pression atmosphérique;

5 - de filtrer la suspension et de récupérer d'une part la fraction insoluble qui contient la cellulose de parenchyme, d'autre part la fraction soluble (le filtrat) qui contient les hémicelluloses;

- de traiter la fraction cellulosique par blanchiment à l'hypochlorite de sodium et défibrillation mécanique pour donner une pâte de cellulose de parenchyme constituée de fragments de parois cellulaires.

10 Ainsi que cela a été mentionné plus haut la cellulose obtenue selon le procédé de l'EP-A-0 102 829 ne peut, une fois déshydratée, être remise facilement en suspension.

La présente invention fournit un procédé d'obtention de cellulose microfibrillée à partir de pulpe de végétaux à parois primaires, notamment de pulpe de betterave sucrière après extraction du saccharose, comprenant les étapes de :

15 (a) hydrolyse acide ou basique de la pulpe, pour effectuer une extraction partielle des pectines et des hémicelluloses;

(b) récupération du résidu solide de la suspension provenant de l'étape (a);

(c) deuxième extraction, effectuée dans des conditions alcalines, du résidu de matériau cellulosique provenant de l'étape (b), obligatoirement si l'étape (a) est acide, facultativement si l'étape (a) est basique;

20 (d) le cas échéant, récupération du résidu de matériau cellulosique par séparation de la suspension provenant de l'étape (c);

(e) lavage du résidu provenant de l'étape (b) ou, le cas échéant, de l'étape (d);

(f) facultativement, blanchiment du matériau cellulosique provenant de l'étape (e);

25 (g) récupération du matériau cellulosique par séparation de la suspension provenant de l'étape (f);

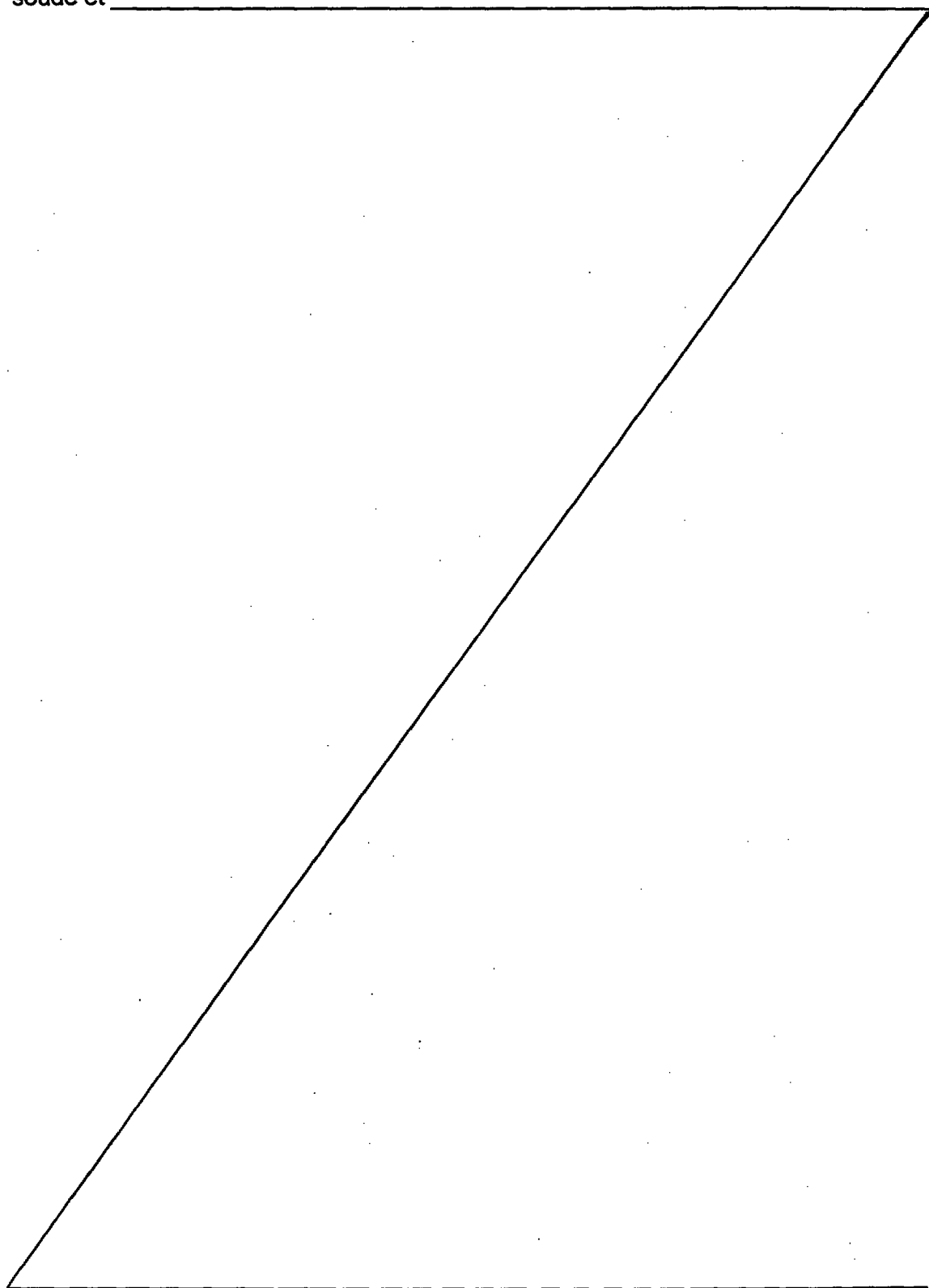
(h) dilution dans l'eau du matériau cellulosique provenant de l'étape (g) pour obtenir entre 2 et 10% de matière sèche;

(i) homogénéisation de la suspension de cellules provenant de l'étape (h);

30 caractérisé en ce que
(j) l'étape (a) est effectuée à une température comprise entre environ 60°C et 100°C, de préférence, comprise entre environ 70°C et 95°C, mieux encore, égale à environ 90°C;

4bis

(ij) on effectue au moins une extraction alcaline a) et c) du matériau cellulosique, ladite extraction alcaline étant effectuée avec une base, choisie de préférence parmi la soude et



FEUILLE MODIFIEE

résidus minéraux pouvait être diminuée en procédant, avant l'étape (a), à un broyage et un tamisage de la pulpe déshydratée pour ne conserver que la fraction ayant une granulométrie comprise entre environ 20 μm et 1000 μm , de préférence entre 75 μm et environ 600 μm .

5 Dans le cas où le résidu cellulosique contiendrait, après extraction basique ou après blanchiment, une quantité non négligeable de cristaux d'oxalate calcium libres ou à l'intérieur des cellules, on peut procéder à un broyage humide modéré, par exemple dans un mixeur de type WARING BLENDOR ou tout autre broyeur, ce qui permet de faire éclater les cellules, suivi d'une filtration ou d'un tamisage sur tamis approprié. L'ouverture
10 du tamis sera aisément déterminée par l'homme de l'art, par exemple entre 20 et 75 μm , telle une ouverture de 75, 60, 40 ou 20 μm , selon l'importance du mixage ou broyage, c'est-à-dire selon la taille des fragments de cellules obtenus, et la faisabilité industrielle.

Un autre moyen pour éliminer l'oxalate de calcium gênant est de procéder à un traitement d'oxydation, par exemple avec de l'ozone ou du peroxyde d'hydrogène, associé
15 à un traitement de blanchiment dans l'étape (f).

Afin d'éliminer les cristaux d'oxalate de calcium, on peut également effectuer un blanchiment dans l'étape (f) avec de l'ozone ou du peroxyde d'hydrogène.

Tous ces moyens d'élimination des cristaux d'oxalate de calcium, ou tout du moins de réduction de la teneur en de tels cristaux, peuvent être combinés entre eux ou utilisés
20 isolément, comme cela sera aisément déterminé par l'homme de l'art dans chaque cas particulier.

La cellulose microfibrillée obtenue par le procédé de la présente invention est constituée de cellulose I.

25 La cellulose de la présente invention contient au moins environ 80 % de parois primaires et est chargée avec des acides carboxyliques.

Elle est caractérisée en ce qu'elle est microfibrillée et en ce qu'elle est chargée avec de l'acide galacturonique. Par "acide galacturonique", il faut entendre l'acide galacturonique simple, ses polymères et ses sels.

30 La cellulose de la présente invention contient plus généralement au moins environ 85 % de parois primaires.

L'EP-A-0 102 829 de Weibel précité décrit (Echantillon E du Tableau 2, page 20) une cellulose contenant environ 80 % de parois primaires et chargée avec des acides carboxyliques. Il faut noter que cette cellulose, qui n'a subi qu'une homogénéisation par cisaillement mécanique, par exemple au moyen d'un mélangeur de Waring, n'est pas

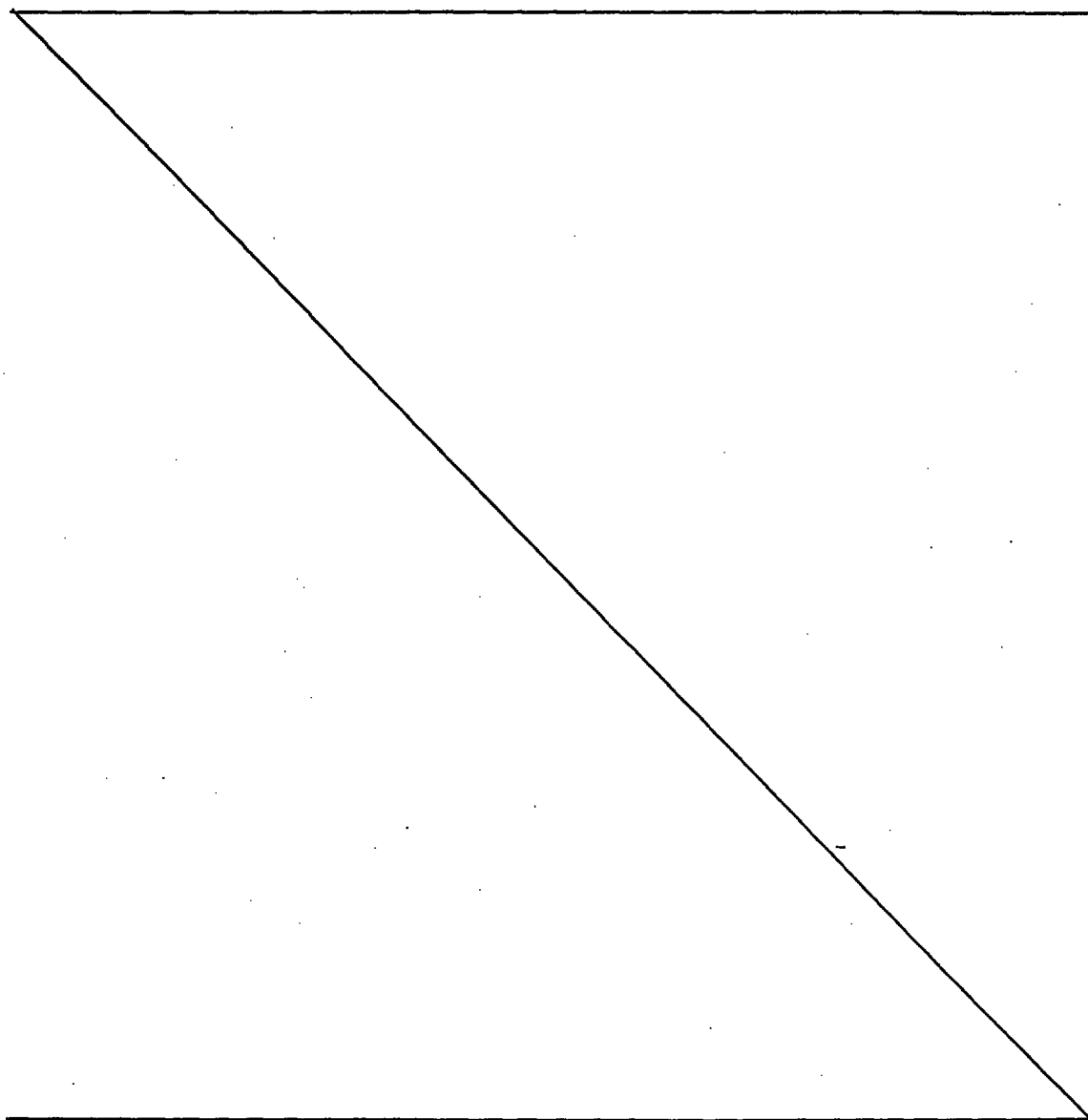
microfibrillée. La cellulose décrite dans ce document n'est pas chargée avec de l'acide galacturonique. Elle ne conduit pas à une vraie suspension stable, contrairement à la cellulose de la présente invention.

5 La cellulose microfibrillée de la présente invention est remarquable en ce qu'elle est capable, après déshydratation, d'être remise en suspension.

La cellulose microfibrillée de l'invention possède une cristallinité de 15 à 50 %.

Elle est constituée de microfibrilles ayant une section comprise entre environ 2 et environ 4 nm.

10 La cellulose microfibrillée de la présente invention forme des suspensions stables, de type cristaux liquides, constituée de domaines nématiques.





REVENDEICATIONS

1. Cellulose contenant au moins 80 % de parois primaires et chargée avec des acides carboxyliques, caractérisée en ce qu'elle est microfibrillée et en ce qu'elle est chargée avec de l'acide galacturonique.

5 2. Cellulose microfibrillée selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient au moins environ 85 % de parois primaires.

3. Cellulose microfibrillée selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce qu'elle a une cristallinité de 15 à 50 %.

10 4. Cellulose microfibrillée selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend des microfibrilles ayant une section comprise entre environ 2 et environ 4 nm.

5. Procédé de préparation de la cellulose microfibrillée de la revendication 1, à partir de pulpe de végétaux à parois primaires, notamment de pulpe de betterave sucrière après extraction du saccharose, contenant de la cellulose, des pectines, des hémicelluloses, des protéines et des matières minérales, comprenant les étapes de :

15 (a) hydrolyse acide ou basique de la pulpe pour effectuer une extraction partielle des pectines et des hémicelluloses;

(b) récupération du résidu solide de la suspension provenant de l'étape (a);

20 (c) deuxième extraction, effectuée dans des conditions alcalines, du résidu de matériau cellulosique provenant de l'étape (b), obligatoirement si l'étape (a) est acide, facultativement si l'étape (a) est basique;

(d) le cas échéant, récupération du résidu de matériau cellulosique par séparation de la suspension provenant de l'étape (c);

(e) lavage du résidu provenant de l'étape (b) ou, le cas échéant, de l'étape (d);

(f) facultativement, blanchiment du matériau cellulosique provenant de l'étape (e);

25 (g) récupération du matériau cellulosique par séparation de la suspension provenant de l'étape (f);

(h) dilution dans l'eau du matériau cellulosique provenant de l'étape (g) pour obtenir entre 2 et 10% de matière sèche;

30 (i) homogénéisation de la suspension de cellules provenant de l'étape (h); caractérisé en ce que

(j) l'étape (a) est effectuée à une température comprise entre environ 60°C et 100°C;



(ii) on effectue au moins une extraction alcaline a) et c) du matériau cellulosique, ladite extraction alcaline étant effectuée avec une base dont la concentration est inférieure à environ 9 % en poids ;

5 (iii) l'homogénéisation de l'étape (i) est effectuée par mixage ou broyage ou toute opération de cisaillement mécanique élevé, suivi de passage de la suspension de cellules à travers un orifice de petit diamètre, soumettant la suspension à une chute de pression d'au moins 20 MPa et à une action de cisaillement à vitesse élevée suivie d'un impact de décélération à vitesse élevée.

10 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'étape (a) est effectuée à une température comprise entre environ 70 et 95°C.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'étape (a) est effectuée à une température égale à environ 90°C.

15 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que toute étape d'extraction alcaline est effectuée avec une base choisie parmi la soude et la potasse.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 8, caractérisé en ce que la concentration de la base utilisée pour toute étape d'extraction alcaline est dans l'intervalle d'environ 1 % à environ 6 % en poids.

20 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 et 9, caractérisé par le fait que l'on ajoute à la suspension à homogénéiser dans l'étape (i) un additif choisi dans le groupe composé des agents dispersants, des suspensoïdes et des agents épaississants solubles dans l'eau.

25 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 et 10, caractérisé par le fait que l'étape d'homogénéisation (i) est effectuée à une température comprise entre 95 et 120°C, de préférence supérieure à 100°C.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 et 11, caractérisé par le fait que l'on effectue avant l'étape (a) un broyage et un tamisage de la pulpe déshydratée pour conserver la fraction ayant une granulométrie comprise entre environ 20 µm et environ 1000 µm, de préférence entre environ 75 µm et 600 µm.

30 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 12, caractérisé par le fait que l'on effectue un traitement de blanchiment dans l'étape (f) et que l'on y associe un traitement oxydant à l'ozone ou au peroxyde d'hydrogène.

FEUILLE MODIFIÉE



14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 12, caractérisé par le fait que l'on effectue un traitement de blanchiment dans l'étape (f) et que ce traitement est effectué au moyen d'ozone ou de peroxyde d'hydrogène.

5 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 14, caractérisé par le fait que l'on effectue après l'étape de lavage (e) ou, le cas échéant, après l'étape de blanchiment (f), un broyage modéré à l'état humide de la suspension cellulosique suivi d'un filtrage avec une ouverture de tamis comprise entre environ 20 et environ 75 μm .

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 15, caractérisé par le fait que la cellulose issue de l'étape d'homogénéisation (i) est soumise à concentration.

10 17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé par le fait que la concentration est effectuée à un taux supérieur à environ 50 % de matières sèches.

18. Procédé selon la revendication 16 ou la revendication 17, caractérisé par le fait que la concentration est effectuée par pressage, filtration ou séchage basse température et humidité contrôlée.

15 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 18, caractérisé en ce que l'homogénéisation de l'étape (i) est suivie d'une opération de cisaillement élevé.

Microfibrillated cellulose and a process for its
production from primary wall plant pulp, particularly
from sugar beet pulp

5 The present invention concerns a novel parenchymal
cellulose and a process for its production. More
particularly, the present invention concerns a novel
microfibrillated cellulose and a process for its production
from primary wall plant pulp, particularly from sugar beet
10 pulp after extraction of saccharose.

Cellulose is a substance of great industrial
importance which has numerous applications, including:

- alimentary applications as a thickener to
stabilize dispersions, emulsions and suspensions, for low
15 calorie food products, low fat or low cholesterol food
products, etc;

- industrial applications, in paints, paper,
textiles, agriculture, cosmetics, etc;

- pharmaceutical applications, such as an excipient
20 for medication, a precipitation control agent, ointment or
cream support, intestinal transport agent, etc.

Until now, all known celluloses have had
disadvantages.

WO 93/11182 from Weyerhaeuser describes a bacterial
25 cellulose with a reticulated structure. Apart from being
very expensive, such a bacterial cellulose can cause
contamination problems in alimentary applications.

FR-A-2 472 628 from ITT INDUSTRIES describes a
microfibrillated cellulose essentially constituted by
30 secondary walls obtained from wood pulp. Such a cellulose
cannot easily be taken up into suspension once dehydrated.
This causes considerable storage and transport problems due
to the fact that the suspensions have a maximum cellulose
content of about 4%.

35 In attempting to overcome that disadvantage,

EP-A-0 120 471 from ITT INDUSTRIES describes a redispersable dried secondary wall (since it is obtained from wood pulp) microfibrillated cellulose which is characterized by the presence of an additive which prevents the formation of hydrogen bonds between the cellulose fibrils. The quantity of additive is considerable (at least 50% by weight with respect to the cellulose, and preferably at least the same quantity thereof). The additive is, for example, a polyhydroxylated compound such as a sugar containing 5 to 6 carbon atoms or a glycol, a borate or an alkaline phosphate, an aprotic solvent, an amine or a quaternary ammonium compound. Apart from the fact that the designation "cellulose" is improperly assigned to a product which is at most half cellulose, this "cellulose" is costly and is not suitable for all applications. Further, without the addition of additives this cellulose can only recover from 2% to a maximum of 20% of its initial viscosity after drying. Maintaining the viscosity requires the presence of an additive in an amount by weight which is substantially the same as that of the cellulose.

EP-A-0 102 829 from Weibel describes a process for simultaneously isolating the cellulosic and hemicellulosic constituents of sugar beet pulp. However, as with FR-A-2 472 628 cited above, once dehydrated, the parenchymal cellulose obtained cannot readily be taken up again into suspension, causing the same storage and transport problems.

Further, the economic exploitation of plant residues, in particular sugar beet pulp, is of great industrial importance.

One aim of the present invention is to provide a microfibrillated cellulose which can be taken up into suspension after dehydration without adding an additive.

Another aim of the invention is to provide a

microfibrillated cellulose which regains almost all of its initial viscosity after drying, without adding an additive.

A further aim of the invention is to provide a process for the production of cellulose by economic
5 exploitation of primary wall plant residues, in particular sugar beet pulp.

The present invention achieves all these three aims.

Further aims and advantages of the invention will
10 become apparent from the description below.

In general, native cellulose is always in a microfibrillate form, these microfibrils being associated to a greater or lesser degree to form fibers, walls and membranes. Each cellulosic microfibril is constituted by a
15 rigorous assembly of parallel cellulose chains resulting from the method by which the cellulose is biosynthesized. Cellulose microfibrils are generally considered to contain only a few faults along their axis. Their mechanical properties are close to the theoretical mechanical
20 properties of cellulose: a tenacity in the order of 130 GPa and a fracture toughness in the order of 13 GPa. Cellulosic microfibrils are thus of interest if they can be dissociated and reformed.

Cellulose microfibrils are usually associated to a
25 high degree in walls or fibers. The microfibrils in secondary walls are organized into highly oriented layers which form a fiber which cannot be dissociated; the microfibrils in primary walls are deposited in a disorganized fashion. The parenchyma is a typical example
30 of primary wall tissue. While it is difficult, if not impossible, to separate secondary wall cellulose microfibrils without damaging them, it is easy to dissociate primary wall microfibrils, not only because of their looser organization but also because interstitial
35 polysaccharides, which are usually charged, constitute a

large percentage of these walls.

Examples of parenchyma are sugar beet pulp, citrus fruits (lemons, oranges, grapefruit) and the majority of fruits and vegetables. An example of secondary wall plant matter is wood.

The microfibrils of primary walls can be unravelled using a mechanical shear operation which would break the fibers of secondary walls to produce microfibrils. In other words, microfibrils can only be obtained from secondary walls by breaking the original fibers.

Primary wall cellulose is thus a material with great potential.

The present invention will be illustrated with reference to sugar beet pulp.

Sugar beet pulp is principally constituted by parenchyma and thus by primary wall cells.

The composition by weight of solid sugar beet pulp can vary depending on the origin of the pulp and the cultivation conditions. In general, the pulp contains:

- 15% to 30% cellulose;
- 12% to 30% pectins;
- 12% to 30% hemicelluloses;
- 2% to 6% proteins;
- 2% to 6% mineral materials;
- 2% to 6% lignin, tannins, polyphenols and ferulic ester.

The treatment of sugar beet pulp to isolate cellulose from parenchymatic cells has already been proposed. EP-A-0 102 829 cited above concerns such a process and describes:

- suspending the sugar beet pulp in an acidic (pH < 4.5) or basic (pH > 10.0) aqueous medium;
- heating the suspension to a temperature of more than 125°C (0.5 MPa);
- keeping the suspension at a temperature of



more than 125°C for a period of between 15 seconds and 360 seconds;

- subjecting the heated suspension to mechanical shearing in a tube reactor followed by rapid depressurization through small orifices into a zone which is at atmospheric pressure;

- filtering the suspension and recovering the insoluble fraction which contains the parenchyma cellulose and the soluble fraction (filtrate) which contains the hemicelluloses;

- treating the cellulose fraction by bleaching with sodium hypochlorite and mechanical defibrillation to produce a parenchyma cellulose paste constituted by cell wall fragments.

As mentioned above, once dehydrated, the cellulose obtained using the process of EP-A-0 102 829 cannot easily be taken up into suspension.

The present invention provides a process for the production of microfibrillated cellulose from primary wall plant pulp, in particular sugar beet pulp after saccharose extraction, comprising the following steps:

(a) acid or basic hydrolysis of the pulp partially to extract the pectins and hemicelluloses;

(b) recovering a solid residue from the suspension from step (a);

(c) carrying out, under alkaline conditions, a second extraction of the residue of cellulosic material from step (b), this step being obligatory if step (a) is acidic and optional if step (a) is basic;

(d) if necessary, recovering the cellulosic material residue by separating the suspension from step (c);

(e) washing the residue from step (b) or step (d);

(f) optionally, bleaching the cellulosic material from step (e);

(g) recovering the cellulosic material by separating the suspension from step (f);

(h) diluting the cellulosic material from step (g) in water to obtain between 2% and 10% of dry matter;

5 (i) homogenizing the cell suspension from step (h); characterized in that

(j) step (a) is carried out at a temperature between about 60°C and 100°C, preferably between about 70°C and 95°C, more preferably at about 90°C;

10 (jj) at least one alkaline extraction step is carried out on the cellulosic material, said alkaline extraction being carried out with a base, preferably selected from caustic soda and potash, the concentration thereof being less than about 9% by weight, preferably
15 between about 1% and 6% by weight;

(jjj) homogenizing step (i) is carried out by mixing or grinding or any high mechanical shear operation followed by passing the cell suspension through a small diameter orifice and subjecting the suspension to a
20 pressure drop of at least 20 MPa and to a high velocity shearing action followed by a high velocity decelerating impact.

Conditions (j), (jj) and (jjj) are novel. It will be shown below that they can produce a novel primary wall
25 cellulose with unique structural, morphological, chemical and rheological properties.

In step (a), the term "pulp" means moist, dehydrated, silo stored or partially depectinized pulp.

Extraction step (a) can be carried out in an acidic
30 medium or in a basic medium.

For acidic extraction, the pulp is suspended in water for several minutes to homogenize the acidified suspension at a pH which is between 1 and 3, preferably between 1.5 and 2.5, with a concentrated solution of an
35 acid such as hydrochloric acid or sulfuric acid.

For basic extraction, the pulp is added to an alkaline solution of a base, for example caustic soda or potash, with a concentration of less than 9% by weight, preferably less than 6% by weight, more particularly
5 between 1% and 2% by weight. A small amount of a water-soluble anti-oxidizing agent such as sodium sulfite Na_2SO_3 can be added to limit cellulose oxidization reactions.

In accordance with the invention, step (a) is carried out at a "moderate" temperature, between about 60°C
10 and 100°C, preferably between about 70°C and 95°C, more preferably at about 90°C. This is in contrast to the very high temperatures ($> 125^\circ\text{C}$) used in the prior art. The duration of step (a) is between about 1 hour and about 4 hours. During step (a) of the invention, partial
15 hydrolysis occurs with liberation and solubilization of the pectins and hemicelluloses while conserving the molecular weight of the cellulose.

In step (b), the solid residue is recovered from the suspension from step (a).

20 When the first extraction (a) is acid hydrolysis, the second extraction step (c) is obligatory and is carried out under basic conditions. When the first extraction step (a) is basic hydrolysis, the second extraction step (c) is optional.

25 Thus, if necessary, the cellulosic material residue from step (b) undergoes a second extraction step in step (c). This latter step is an alkaline extraction step.

Thus the process of the present invention always includes at least one alkaline extraction step.

30 In accordance with the present invention, each alkaline extraction step - namely the alkaline extraction step of optional step (c) and/or the extraction of step (a), if it is basic - must be carried out with a base, said base preferably being selected from caustic soda and
35 potash, the concentration thereof being less than about 9%

by weight, preferably between about 1% and about 6% by weight.

The applicant has shown that carrying out each alkaline extraction step employing the conditions of the process of the invention avoids the irreversible transformation:

cellulose I -> cellulose II

This transformation would destroy the microfibrillar structure necessary for the specific properties of the product of the invention.

The duration of each alkaline extraction step is between about 1 hour and about 4 hours, preferably about 2 hours.

In step (d), the solid residue is recovered from optional step (c).

In step (e), the residue from step (b) or step (d) is washed with copious quantities of water to recover the cellulosic material residue.

In accordance with the invention, a certain percentage of the non cellulosic acidic polysaccharides (pectins, hemicelluloses) is retained at the surface of the cellulose microfibrils, having the effect of preventing them from associating with each other. This percentage of acidic polysaccharides is in general less than about 30% by weight, preferably less than 5% by weight. Too high a quantity of acidic polysaccharides would necessitate homogenization periods which were too long, but in accordance with the invention, this percentage must be greater than 0%.

The cellulosic material of step (e) is then optionally bleached in step (f), for example with sodium chlorite, sodium hypochlorite, 5-20% dry matter hydrogen peroxide, etc, in a manner that is known in itself. Different concentrations can be used at temperatures between about 18°C and 80°C, preferably between about 50°C

and 70°C. The duration of step (f) is between about 1 hour and about 4 hours, preferably between about 1 hour and about 2 hours. A cellulosic material containing between 85% and 95% by weight of cellulose is obtained in this way.

5 In step (h), the suspension from step (e), optionally bleached in step (f), is diluted again in water to 2% to 10% dry matter, then sent to step (i) which, in accordance with the invention, is carried out by mixing or grinding using any high mechanical shear operation,
10 followed by passing the cell suspension through a small diameter orifice, subjecting the suspension to a pressure drop of at least 20 MPa and to a high velocity shearing action followed by a high velocity decelerating impact.

15 Mixing or grinding is, for example, carried out by passage through a mixer or grinder for a period of several minutes to about one hour, in an apparatus such as a WARING blender provided with a four blade screw, or a mixing mill or any other type of grinder such as a colloidal mill,
20 under the following conditions: the concentration of dry cellulose material is in the range 2% to 10% by weight. During mixing or grinding, the suspension heats up. The receptacle is preferably provided with a system of deflecting ribs by means of which the liquid is moved back
25 towards the blades of the screw at the center of the receptacle.

 Homogenization proper is advantageously carried out in a MANTON GAULIN type homogenizer in which the suspension is subjected to a high velocity and high pressure shearing
30 action in a narrow passage and against an impact ring. The homogenization conditions are as follows: after mixing or grinding, the concentration of dry pulp in the suspension is in the range 2% to 10% by weight. The suspension is preferably introduced into the homogenizer after preheating
35 to a temperature between 40°C and 120°C, preferably between



85°C and 95°C. The temperature of the homogenization operation is kept between 95°C and 120°C, preferably above 100°C. In the homogenizer, the suspension is subjected to pressures which are between 20 MPa and 100 MPa, preferably
5 more than 50 MPa.

The cellulose suspension is homogenized in between 1 and 20, preferably between 2 and 5, passes until a stable suspension is obtained.

It should be noted that homogenization in the
10 context of the present invention has a function which is different to that in the ITT INDUSTRIES patents cited above, namely FR-A-2 472 628 and EP-A-0 120 471. In the process of the present invention, the function of the homogenization step is to unravel the microfibrils without
15 breaking them, while in the ITT INDUSTRIES patents mentioned above, the function of the same step is to break the secondary wall fibers to obtain microfibrils.

The homogenization operation of step (i) is advantageously followed by a high mechanical shear
20 operation, for example in an ULTRA TURRAX apparatus from SYLVERSON.

We have established that the treatment is more effective at higher dry matter concentrations in the suspension to be homogenized and at higher homogenization
25 temperatures. This means that as the cellulose concentration increases, the number of passes required decreases. However, the viscosity of the suspension during treatment, which depends directly on the concentration of the treated suspension, is a limiting factor. In fact, the
30 apparatus is not designed to operate with suspensions which are too viscous.

The applicant has established that special valves exist for cell grinding with which the number of passes can be reduced. Further, the number of passes will be reduced
35 if water-soluble dispersing agents, suspending agents

or thickening agents such as carboxymethylcellulose, cellulosic ethers, gelling polysaccharides (guar, carouba, alginates, carrageenans, xanthane and derivatives thereof) are added to the suspension to be homogenized.

5 Sugar beet pulp contains 4% to 6% of mineral compounds which are insoluble in water.

Soil residues and fairly large (> 1 mm) pieces of grit are among the mineral compounds present in sugar beet pulp. The applicant has discovered calcium oxalate monohydrate and silica crystals in these insoluble mineral
10 compounds. Calcium oxalate monohydrate is found inside the cells which are generally localized in the wood-and bast bundles near the vessels. The calcium oxalate crystals are contained in certain cells and constitute a form of calcium
15 storage in the plant. The nature, quantities and proportions of these minerals can vary with the soil in which the plant is cultivated, the sugar beet variety, the climate during growth, etc.

The presence of calcium oxalate crystals causes a
20 problem during homogenization as they are highly abrasive and it is preferable to eliminate them or at least to reduce their quantities substantially. Elimination can be carried out by treatment in an acidic medium, for example hydrochloric acid, e.g. acid extraction as could be carried
25 out in step (a) (if that step is carried out under acidic conditions, of course), which transforms the calcium oxalate monohydrate into oxalic acid and calcium chloride, which are soluble in water.

Calcium oxalate can also be eliminated by
30 mechanical blending and screening. The applicant has established that the concentration of residual minerals can be reduced by blending and screening the dehydrated pulp before step (a) and retaining only the fraction with a granulometry between about 20 μm and 1 000 μm , preferably
35 between 75 μm and about 600 μm .

When the cellulosic residue contains a non-negligible quantity of free calcium oxalate crystals or calcium oxalate crystals which are inside the cells after basic extraction or after bleaching, moderate grinding can be carried out wet, for example in a WARING blender type mixer or any other grinder, to rupture the cells, followed by filtering or screening through a suitable screen. The screen mesh can readily be determined by the skilled person, for example between 20 μm and 75 μm , e.g. a 75, 60, 40 or 20 μm mesh, depending on the extent of mixing or grinding, i.e. depending on the size of the cell fragments obtained and industrial feasibility.

A further means of eliminating the calcium oxalate problem is to carry out an oxidation treatment, for example with ozone or hydrogen peroxide, associated with a bleaching treatment in step (f).

In order to eliminate the calcium oxalate crystals, bleaching step (f) can also be carried out using ozone or hydrogen peroxide.

Any of the means of eliminating or at least reducing the quantity of calcium oxalate crystals can be combined with each other or used separately, as can readily be determined by the skilled person in each particular case.

The microfibrillated cellulose obtained using the process of the present invention is cellulose I.

It is characterized in that it contains at least about 80%, more generally at least about 85%, of primary walls, and in that it is charged with carboxylic acids. The term "carboxylic acids" means simple carboxylic acids, their polymers and their salts. These carboxylic acids are generally uronic acids, such as galacturonic acid and glucuronic acid.

The microfibrillated cellulose of the present invention is remarkable in that it can be taken up into

suspension after dehydration.

The microfibrillated cellulose of the invention is 15% to 50% crystalline.

5 It is constituted by microfibrils with a cross-section between about 2 nm and about 4 nm.

The microfibrillated cellulose of the present invention forms stable suspensions, of the liquid crystal type, constituted by nematic domains.

10 The microfibrillated cellulose of the present invention has a group of beneficial properties:

- unique rheological properties such that stable suspensions can be produced at pHs in the range 2 to 12 and in a temperature range of 0°C to 100°C at a minimum concentration of 0.2% and with the appearance of a gel at
15 concentrations of more than 1%.

The cellulose of the present invention behaves as a weak gel at 1% DM (dry matter) in water. Upon studying the oscillation viscoelastic behavior of the product in oscillation, it was found that G' and G'' were stable in the
20 frequency range and that $G' = 5G''$, G' being the elastic component of the system and G'' being the viscous component. It should be noted that xanthane, for example, does not behave as a gel. The viscosity of the cellulose of the present invention at 20°C is much higher than that of
25 xanthane at 20°C and equivalent to that of xanthane at 80-90°C.

Regarding viscosity, at 2% in water, the cellulose of the present invention has a shear rate of 1.8 s^{-1} at a viscosity equivalent to high viscosity CMC at an identical
30 concentration ($\approx 20\,000 \text{ mPa.s}$). The cellulose of the present invention has a viscosity which is much higher than that of xanthane ($\approx 7\,000 \text{ mPa.s}$). A mixture of 1.8% of the cellulose of the present invention and 0.2% of CMC in water has beneficial rheological properties as the solution
35 reaches viscosities of more than $25\,000 \text{ mPa.s}$.

The cellulose of the present invention is a rheofluidifying and thixotropic substance.

- unique physical and chemical properties in that the cellulose is mainly constituted by cellulose associated with a residual amount of pectins or hemicelluloses which procure particular physical and chemical properties. The cellulose of the invention is constituted by microfibrils of the native or cellulose I type which are separated out to a greater or lesser degree.

- very high chemical reactivity, very large accessible surface area;

- excellent water retentive capacity;

- high suspending capacity;

- thickening capacity.

Produced by the above process, the cellulose of the invention can be concentrated, preferably to about 50% of dry matter, by precipitation, for example from an alcohol such as ethanol, isopropanol or any other similar alcohol, by a freeze-thaw process, by a pressing operation by passage through a filter press (which cannot be used with other hydrocolloids such as xanthane, CMC, etc), by filtering, by dehydration, by dialysis against a hygroscopic solution with a molecular size which is larger than the pore size of the membrane used or by using any other process known to the skilled person for concentrating such suspensions.

The cellulose, either directly from the process of the invention or after a concentration step, can be high or low energy dried by evaporation, dehydration, low temperature drying under controlled humidity, spray drying, drum drying, freeze drying or critical point drying, or by any other process which can obtain the product in its secondary state. Low temperature drying conditions under controlled humidity are particularly advantageous in this respect as they are gentle and energy costs are lower.

In contrast to the ITT INDUSTRIES patent EP 120 471, where the microfibrillated structure, without addition of additives, can only recover 2% to a maximum of 20% of its initial viscosity after drying (page 4, lines 38-42), the cellulose of the present invention recovers almost all of its initial viscosity after drying without adding any additives.

The cellulose of the present invention also has beneficial film-forming and strengthening properties.

When a suspension of microfibrils of the invention is applied to a surface, for example a metal, glass, ceramic, etc surface, and allowed to dry, the microfibrils form a film on the surface.

The cellulose of the present invention, spread in a thin layer, forms a film on dehydrating. The properties of the film are determined by measuring the corrected Young's modulus (E_{cor}), which gives the stiffness of the system. For example, $E_{cor} = 2\ 500$ to $3\ 000$ MPa at 25% humidity.

Wet paper sheets can also be treated during manufacture by a suspension of the cellulose of the invention, thus improving their physical properties, in particular their tensile strength.

In the non-alimentary field, there are many potential applications of the cellulose of the present invention:

- for paints, it constituted a good thickening agent in the aqueous phase, and can replace hydroxy-propyl-celluloses, for example;

- its film-forming and strengthening properties can be used in latex for paints, paper, adhesive coatings, etc.

Incorporating 1% to 15% of microfibrillated cellulose into latex (and other hydrosoluble products) or thermoplastic compounds or cellulose acetates after transforming the surface considerably improves the modulus of elasticity and tensile strength.

- as a thickening agent which can be used in drilling muds.

In the cosmetics and paramedical fields, the microfibrillated cellulose of the present invention constitutes a thickening agent competitive with Carbopol or other thickening agents used in these fields. This product has the advantage of being less sticky than the others, considerably improving the rinse properties of the products and giving it a more agreeable feel.

In the papermaking industry, the following can be cited:

- using the strengthening properties of microfibrillated cellulose by introducing it into the paper pulp;

- combined use of the thickening, strengthening and film-forming properties of microfibrillated cellulose to coat certain special papers. The cellulose also has beneficial barrier properties.

The cellulose of the invention can also be deposited on the surface of paper to improve its opacity and uniformity.

The cellulose of the invention can be applied alone or with other compounds such as pigments and fillers which are normally used in the papermaking industry.

The strengthening properties of the cellulose would, for example, be employed by introducing it into the paper pulp.

In the alimentary field:

- microfibrillated cellulose can stabilize emulsions, act as an aroma support, a gelling agent and especially as a thickening agent;

- it can replace or act in synergy with other thickening agents already used in this field, such as xanthane, CMCs, or microcrystalline celluloses.

Synergistic use is particularly important from the

economic point of view. It means that far less product can be used to achieve the same effect.

Examples of applications for microfibrillated cellulose in the alimentary field are fat substitutes, stabilization of mayonnaise, salad dressings, and in general all emulsions, ice creams, whipped creams, thickening agents for all types of beverages, spreadable pastes, batters or leavened dough, milk desserts, meat products, etc.

For the same rheological effect, the cellulose of the present invention is much cheaper than xanthane and bacterial cellulose.

The present invention will be illustrated in more detail by the following non-limiting examples which refer to the accompanying figures in which:

- Figure 1 is an optical microscope photograph of separate parenchyma cells;

- Figure 2 is a transmission electron microscope photograph of native cellulose (cellulose I);

- Figure 3 is a transmission electron microscope photograph of cellulose II;

- Figure 4 is a transmission electron microscope photograph of a cell wall before homogenization in a Gaulin homogenizer;

- Figure 5 is a transmission electron microscope photograph of separate microfibrils after homogenization in a Gaulin homogenizer (6 passes);

- Figure 6 is a transmission electron microscope photograph of separate microfibrils after homogenization in a Gaulin homogenizer (10 passes).

EXAMPLE 1: Purification of sugar beet pulp

Dehydrated pulp of sugar beet harvested from the Nassandres region of France was taken up into suspension in deionized water. For better hydration, a WARING blender type mixer provided with a four blade screw was used, and

intermittent mixing was carried out for 45 minutes. The suspension was acidified to a pH of 2 by adding a solution of H_2SO_4 . This suspension was kept at room temperature (25°C) for 15 minutes then heated to 80°C for 2 hours with constant mechanical stirring. The suspension was filtered through a metal screen and washed with copious quantities of water. The solid residue after washing was extracted with an alkaline solution. It was taken up into suspension in a caustic soda solution with a concentration adapted to produce a final caustic soda concentration of 2% by weight and a dry matter percentage of 2.5% by weight, both with respect to the total liquid. About 0.1% by weight of sodium bisulfite (Na_2SO_3) with respect to the total liquid was added. The suspension was heated to 80°C for 2 hours with constant mechanical stirring. After this treatment, it was filtered through a 0.6 mm sieve. The solid residue was washed with water until a neutral filtrate was obtained.

After washing, the solid residue was taken up into a 2.5% suspension in a 3.4 g/l sodium chlorite solution (NaClO_2), buffered to a pH of 4.9 with a mixture of caustic soda and acetic acid. The suspension was heated to 70°C for 3 hours with constant mechanical stirring. It was then filtered through a stainless steel screen and then rinsed with water until a colorless filtrate was obtained. A pale gray cellulosic residue with 3% to 5% by weight dry matter was obtained by filtering under reduced pressure using a Büchner funnel.

The neutral sugar composition of the solid residue was determined by chemical analysis based on gas chromatographic characterization of the alditol acetates obtained after acid hydrolysis of the polysaccharides, reduction and acetylation of the sugar monomers. The alditol acetates were identified using GC and the sugars were measured using myoinositol as an internal reference,

allowing for the specific response factors of each of the alditols. The chromatograph was a HEWLETT-PACKARD 5890 with a flame ionization detector connected to a HEWLETT-PACKARD 3395 integrator. An SP 2380 (0.53 mm x 25 m) column was used with U nitrogen as the carrier gas.

The alditol acetates were eluted with retention times which were characteristic of the column. Studies were carried out to determine the response factor for each alditol acetate. Knowing the area and the quantity of starting inositol, then using the surface area of the peaks for each alditol acetate, the quantity of corresponding oses could be deduced and the percentages by weight of each neutral sugar monomer obtained with respect to the total mass of neutral sugars in the sample could be calculated. The glucose derived almost entirely from hydrolysis of the cellulose; the percentage of glucose thus gave an indication of the purity of the cellulose in the sample. The other neutral sugars were principally xylose, galactose, mannose, arabinose and rhamnose and provided an estimation of the quantities of residual pectins and hemicelluloses.

Chemical analysis of the resulting cellulose residue indicated 85% glucose.

EXAMPLE 2: Purification of sugar beet pulp

The entire series of treatments of Example 1 was repeated, adding a second treatment with sodium chlorite identical to the first treatment after the sodium chlorite treatment and corresponding rinse steps. This produced a whitish cellulosic residue with a neutral sugar chemical composition which varied little during the second bleaching step. Chemical analysis indicated 86% glucose in the resulting cellulose residue.

EXAMPLE 3: Purification of sugar beet pulp

Dehydrated pulp was taken up into suspension in deionized water and then acid hydrolyzed using the method

described in Example 1. It was filtered and washed with water to eliminate the dissolved pectins and hemicelluloses. The solid residue was then extracted with an alkaline solution using the method described in Example 1. This alkaline treatment was carried out a second time. The solid residue was washed with water until a neutral filtrate was obtained before carrying out two successive bleaching steps using sodium chlorite and the method described in Example 1. Chemical analysis indicated 89% glucose.

Examples 1, 2 and 3 show that the larger the number of extraction steps, the purer the cellulose in the residue.

EXAMPLE 4: Purification of sugar beet pulp

The entire series of treatments of Example 1 was repeated, substituting the sulfuric acid solution with a hydrochloric acid solution to bring the pH of the suspension to 2.

The cellulosic residue contained 90% glucose, similar to that obtained in Example 3.

EXAMPLE 5: Purification of sugar beet pulp

Dehydrated pulp was taken up into suspension in deionized water. For better hydration, a WARING blender type mixer provided with a four blade screw was used, and intermittent mixing was carried out for 45 minutes. The suspension was rendered alkaline by addition of a caustic soda solution with a concentration adapted to obtain a final concentration of 2% by weight of caustic soda and a dry matter percentage of 2.5% by weight, both with respect to the total liquid. About 0.1% by weight of sodium bisulfite (Na_2SO_3) with respect to the total liquid was added. The suspension was heated to 80°C for 2 hours with constant mechanical stirring. After this treatment, it was filtered through a 0.6 mm screen. The solid residue was washed with water until a neutral filtrate was obtained.

This alkaline treatment was carried out a second time. The solid residue was washed with water until a neutral filtrate was obtained before carrying out two successive bleaching steps using sodium chlorite and the method described in Example 1.

Chemical analysis indicated 87% glucose.

EXAMPLE 6: Purification of sugar beet pulp

The entire series of treatments of Example 5 was carried out, using three successive alkaline treatments with caustic soda with a concentration adapted to produce a final caustic soda concentration of 2% by weight in place of the two treatments of Example 5. The solid residue was washed with water until a neutral filtrate was obtained before carrying out two successive bleaching steps with sodium chlorite using the method described in Example 1.

Chemical analysis indicated 92% glucose.

EXAMPLE 7: Purification of sugar beet pulp

The entire series of treatments of Example 5 was repeated, replacing the two alkaline treatments with caustic soda with two successive treatments with a potash solution with a concentration adapted to produce a final potash concentration of 2% by weight. The solid residue was washed with water until a neutral filtrate was obtained before carrying out two successive bleaching steps with sodium chlorite using the method described in Example 1. Using potash, cellulosic residues were obtained which had a purity similar to that obtained with caustic soda.

EXAMPLE 8: Influence of caustic soda concentration

Dehydrated pulp was taken up into suspension in deionized water by mixing in identical fashion to that described in Example 1. The suspension obtained was heated under reflux for 20 minutes then filtered through a 0.6 mm screen. The solid residue was then taken up into suspension in a caustic soda solution with a concentration adapted to produce a final caustic soda concentration of 2%

or 8% by weight and a dry matter content of 2.5% by weight, both with respect to the total liquid. This suspension was magnetically stirred for three hours at 20°C. After this treatment, it was filtered through a 0.6 mm screen and washed with water until a neutral filtrate was obtained.

After extraction, the percentages of glucose obtained for treatment with 2% or 8% caustic soda were as shown in Table I:

TABLE I

Effect of caustic soda concentration on cellulose residue purity

Caustic soda concentration by weight molar		% glucose by weight
2%	0.5 M	48
8%	2 M	58

It can thus be seen that during the first alkaline extraction step, the use of more concentrated caustic soda results in higher purity cellulose.

EXAMPLE 9: Influence of caustic soda concentration

Dehydrated pulp was treated as in Example 6. The purified cellulosic residue produced a 4% paste after filtering under reduced pressure using a Büchner funnel which was simultaneously treated in similar fashion in eight separate experiments. 50 ml of a 2%, 7%, 9%, 9.5%, 10%, 12%, 14% and 17% by weight caustic soda solution was added to 0.6 grams of this sample. Treatment was carried out at a temperature $T = 20^{\circ}\text{C}$ with constant magnetic stirring for 2 hours. After neutralizing with hydrochloric acid and dialysis of these suspensions against distilled water, the residue was oven dried at 50°C in small receptacles to obtain thin films of cellulosic residues for

each experiment.

In other experiments, a drop of suspension after dialysis was deposited on an electron microscope grid and then dried before examination.

5 X-ray studies showed that films resulting from cellulose treated with 2% to 9% by weight caustic soda diffracted in identical fashion to that of the starting cellulose. These were identified as cellulose I (interferences at 0.54 nm, 0.4 nm and 0.258 nm) with a
10 degree of crystallinity in the order of 35%. In contrast, for cellulose films treated with caustic soda at concentrations of 9.5% and above, a spectrum was obtained which was characteristic of cellulose II. It was characterized in particular by interferences at 0.7 nm,
15 0.44 nm, 0.4 nm and 0.258 nm.

Electron microscopic examination established that the samples which had been treated with 2% to 9% caustic soda were in the form of entwined smooth cellulose microfibrils which could slide against each other
20 (Figure 2). In contrast, after treatment with caustic soda at 9.5% and above, the sample had agglomerated into microgel grains constituted by elements which had become welded together (Figure 3). This transformed cellulose no longer had the characteristic properties of the cellulose
25 of the invention.

In order to conserve the particular properties of the cellulose of the invention, the crystalline structure of the native cellulose must be preserved; thus if a caustic soda solution is used during the alkaline
30 extraction step, a concentration of 9% must not be exceeded.

EXAMPLE 10: Elimination of mineral material

Before rehydration, the dried pulp was ground for ten minutes in a mixing mill provided with a 1 mm screen.
35 Screening through 600 μ m and 75 μ m sieves at the mill

outlet recovered one particle fraction with a size of less than 75 μm and a very large fraction between 75 μm and 600 μm . After calcining for 8 hours at 560°C, the ash mass was compared with the initial mass of the sample. This
5 produced the amount of ash for each fraction: between 75 μm and 600 μm , a fraction comprising 5% of mineral material was isolated while below 75 μm a fraction comprising 12% of mineral material was isolated.

Thus grinding followed by screening produced a
10 fraction which was depleted in mineral material.

EXAMPLE 11: Elimination of mineral material

The residues from the purification steps described in Examples 1 to 7 were mixed in a WARING blender at very high speed for three minutes after the bleaching step and
15 then filtered through a 25 μm sieve. The effectiveness of such a treatment can be observed through an optical microscope as calcium oxalate crystals have the property of being birefringent when observed under polarized light. Before treatment, numerous crystals were observed between
20 the cells on the bottom of the observation plate as well as crystals inside certain cells. After treatment, no more crystals could be seen between the cells on the bottom of the plates.

This example shows that the crystals can be
25 eliminated, depending on the amount of mixing and washing through a screen of suitable porosity.

EXAMPLE 12: Effect of homogenization

The suspensions from the treatments described in Examples 1 to 7 were suspensions of purified cells
30 principally constituted by cellulose. Microscopic observation showed that cells were separated to a greater or lesser degree. These suspensions were passed through a GAULIN homogenizer at 40 MPa fifteen consecutive times at a concentration of 2% after preheating for one hour at 60°C.
35 The temperature increased rapidly to 80°C to 100°C.

In the homogenizer, the purified suspension was pushed into a pipe by a piston at high velocity then passed through a small diameter orifice in which the suspension was subjected to a large pressure drop and then thrown against an impact ring. Combining these two phenomena (pressure drop and decelerating impact) produced a shearing action and separation of the cellulose microfibrils. By passing the suspension through the orifice several times, a stable suspension of separated cellulose microfibrils was obtained. This was clear from optical or electron microscope observations. Photograph 4 clearly shows the entwined structure of the cellulose microfibrils constituting the primary wall of the parenchyma cells of the sugar beet. In photograph 5, cellulose microfibrils which are separated from each other to a greater or lesser degree can be seen. This separating effect was a direct consequence of the homogenization treatment in the Gaulin homogenizer.

The treated samples were suspensions of separate microfibrils and had the appearance of a gel.

The cellulose obtained had at least 90% primary walls.

Its crystallinity, observed by X-rays, was 33%.

Electron microscope observation indicated that the average cross-section of the microfibrils was 2 to 4 nm; they were more than 7 μm long and could be 15-20 μm long.

EXAMPLE 13: Effect of homogenization (time)

Sugar beet pulp was treated as described in Example 3, then mixed in a WARING blender for three minutes at high velocity, and then separated into three portions. The first portion was kept as it was, the second was passed 6 times through a GAULIN homogenizer at 50 MPa, and the third was subjected to 10 passes at 50 MPa. Figure 6 shows the separate microfibrils after 10 passes through a GAULIN

homogenizer.

These suspensions were studied with a CARRI-MED CSL50 rheometer with a right cone geometry. The yield point corresponded to the minimum stress applied to obtain a viscosity value directly related to the gel strength. The suspension obtained was also characterized by the viscosity at a shear rate of 57.6 s^{-1} . The results obtained for the three suspensions studied at a concentration of 1% are shown in Table II.

TABLE II

Rheological characteristics of suspensions
at yield

Sample	Number of passes	σ_0 (Pa)	η (MPa.s) at 57.6 s^{-1}
1	0	1.4	16
2	6	4.3	186
3	10	7.6	328

It is clear that the effect of homogenization, due to separation of the cellulose microfibrils, caused considerable improvement of the rheological characteristics. The characteristics of the microfibrils were similar to those of Example 12, apart from the percentage of primary walls being 90%.

EXAMPLE 14: Stability of suspensions

An important characteristic of the suspensions obtained in Example 12 was their ability to form stable suspensions.

Such suspensions treated in accordance with Example 12 were stored for several months at concentrations of 0.1% to 7% without ever producing a settling volume less than 95%.

EXAMPLE 15: Stability of suspensions

A suspension of cellulose microfibrils treated in accordance with Example 12 was treated with a solution of 0.1 M trifluoroacetic acid for 2 hours at 20°C.

5 Analysis of the neutral sugars using the corresponding alditol acetates gave a cellulose percentage of 95%. The suspension obtained was not stable.

10 Trifluoroacetic acid causes preferential hydrolysis of pectins and hemicelluloses. A loss of stability was thus observed in correlation with hydrolysis of the pectins and hemicelluloses.

 This example clearly shows that the stability of these suspensions is due to the presence of pectins and hemicelluloses bonded to the cellulose microfibrils.

15 EXAMPLE 16: Take up into suspension

 A sample prepared in accordance with Example 12 was oven dried in a flat bottomed polyethylene receptacle. After 12 hours at 100°C, a film of dry cellulose was obtained. This film (0.2 g) was soaked in 10 ml of water at room temperature (25°C) and gently rubbed with a glass rod. After 30 minutes, a thick paste was obtained. Diluting this paste with water produced a suspension of cellulose microfibrils with identical properties to those of the starting suspension.

25 EXAMPLE 17: Take up into suspension

 A sample prepared in accordance with Example 12 was oven dried in a flat bottomed polyethylene receptacle. After 12 hours at 100°C, films of dry cellulose were obtained. These films were cut into strips and placed in a WARING blender with deionized water. After 15 minutes' agitation, these strips had disintegrated to produce a suspension of cellulose microfibrils with analogous properties to those of the starting suspension.

30 EXAMPLE 18 (comparative): Take up into suspension

35 Samples prepared in accordance with Example 12 were

oven dried at 60°C for 12 hours. Films of cellulose were obtained which were treated with trifluoroacetic acid as in Example 15. The treated films were then taken into suspension in water.

5 These samples were difficult to disperse and did not recover the initial properties of the cellulose.

 This example demonstrates that an uncharged cellulose (which is outside the scope of the present invention) cannot in practice be taken up into suspension
10 after dehydration without significant deterioration of its rheological properties.

EXAMPLE 19: Reactivity

 The cellulose of the invention, prepared in accordance with Example 12, was incubated with an enzymatic
15 mixture of *Trichoderma reesei* CL-847. 810 mg of the cellulose of the invention was taken up into suspension in 30 ml of distilled water in a conical flask. Stirring produced a homogeneous suspension of cellulose microfibrils which was equilibrated at 50°C for 15 minutes. The
20 enzymatic solution was prepared by dissolving 31.10 mg of enzyme (corresponding to 25 FPU/g of cellulose) in 15 ml of sodium citrate buffer with a pH of 4.8. The solution was added to the reaction medium which was incubated at 50°C with horizontal agitation at 50 oscillations per minute.
25 After 4 hours, 8 hours and 24 hours of reaction, 3 ml of the homogeneous reaction medium was removed (so as not to alter the concentration) and heated under reflux at 100°C for 20 minutes in a conical flask to denature the enzymes and thus stop the enzymatic reactions. It was centrifuged
30 for 10 minutes at 10 000 g and then filtered through a microporous cellulosic membrane with a 0.45 µm pore size. Analysis was carried out using HPLC and glucose and cellobiose standards. It was seen that the cellulose of the invention was rapidly hydrolyzed by the enzymatic
35 mixture to give 0.45 mg of reducing sugars (glucose and

cellobiose) per mg of starting cellulose after 4 hours of hydrolysis, 0.58 mg per mg of starting cellulose after 8 hours of hydrolysis and 0.85 mg per mg of starting cellulose after 24 hours of hydrolysis.

5 EXAMPLE 20: Optimization of process for production of microfibrillated cellulose from sugar beet pulp on industrial pilot plant

10 Dehydrated sugar beet pulp was taken into suspension in a caustic soda solution with a concentration between 1.5% and 2% by weight with respect to the total liquid.

 The quantity of water required was such that the liquid/solid weight ratio was about 15 (1 kg of pulp in 15 kg of water).

15 Taking into suspension was carried out in a tank with agitation. The resulting suspension was heated to 80°C for 2 hours.

20 The solid fraction of the suspension was then separated from the liquid fraction by passage through a centrifugal dryer with a mesh size of less than 250 µm. The cake was rinsed during centrifuging.

 The recovered cake was taken up into suspension in a new 1.5% caustic soda solution in a liquid/solid (DM) ratio which was identical to the above.

25 Again, the resulting suspension was heated to 80°C for 2 hours, with agitation.

 Drying was carried out again, this time using a finer mesh (25-100 µm), and the cake was rinsed with water.

30 The cellulose cake was then taken up into suspension in a 3.5 g/l sodium chlorite solution with the pH adjusted to 4-5 using 33% HCl. The liquid/solid (DM) ratio of this suspension was again about 15.

 The bleached cellulose was then recovered by centrifuging with a 10-30 µm mesh.

35 The cake was rinsed and centrifuged until a clear

filtrate was obtained.

The cellulose obtained was then diluted again in water to produce a dry matter content between 3% and 4%. The suspension was then passed into a FRYMA mixing mill to rupture the cell walls and "prehomogenize" the product.

The ground cellulose was then homogenized in an APV GAULIN homogenizer at a pressure between 450 bars and 550 bars. The product was preheated to a temperature of more than 95°C so that the product was boiling as it passed through the orifice. The aim of this was to cause cavitation.

The product underwent 3 to 10 passes depending on the desired degree of homogenization.

The cellulose was then concentrated to a dry matter content of more than 35% by passage through a LAROX or CHOQUENET type filter press.

EXAMPLE 21: Comparative viscosity of suspensions before and after drying

Cellulose was prepared as in Example 20.

Samples N° 1 and N° 2 were prepared as follows. The cellulose was pressed to 40% dry matter then dried to 60% (sample N° 1) and to 85% (sample N° 2).

The two samples were then dried in a conditioning chamber at 20°C and 50% relative humidity and were then ground for 30 seconds in a coffee grinder before being taken up into suspension (2% dry matter) using the ULTRA TURRAX for 2 minutes.

The control was 2% dry matter cellulose homogenized using the ULTRA TURRAX for 2 minutes.

The viscosities of samples N° 1 and N° 2 and the control were measured after standing for 4 hours (due to the thixotropic nature of the cellulose) using a HAAKE VT 500 viscosimeter, an apparatus for measuring MV_{II} , with a shear rate of 1.8 s^{-1} .

The following results were obtained:

Viscosity of control : 25 Pa.s

Viscosity of sample N° 1 : 25 Pa.s

Viscosity of sample N° 2 : 22 Pa.s

5 Thus the cellulose of the invention when dried to 60% dry matter recovered 100% of its viscosity and when dried to 85% dry matter recovered 90% of its viscosity.

10 The cellulose of the present invention is thus distinguished from the cellulose of ITT INDUSTRIES patent EP 120 471 which only recovers a maximum of 2% to 20% of its initial viscosity without additives and requires the addition of at least 100% by weight with respect to the cellulose of an additive to recover almost all of its initial viscosity.

15 EXAMPLE 22: Extraction of potato pulp cellulose (after extraction of starch)

Purification of potato pulp

20 Potato pulp, from which starch had been extracted, was taken up into suspension in deionized water. For better hydration, a WARING blender type mixer provided with a four blade screw was used, and intermittent mixing was carried out for 45 minutes. The suspension was rendered alkaline by addition of a caustic soda solution with a concentration adapted to obtain a final concentration of 2% by weight caustic soda and 2.5% dry matter by weight, both with respect to the total liquid. The suspension was heated to 80°C for 2 hours with constant mechanical stirring. After this treatment, it was filtered through a 0.6 mm screen. The solid residue was washed with water until a neutral filtrate was obtained. This alkaline treatment was carried out a second time. The solid residue was washed with water until a neutral filtrate was obtained.

30 After washing, the solid residue was taken up into a 2.5% suspension in a 3.4 g/l sodium chlorite (NaClO_2) solution, buffered to a pH of 4.9 by a mixture of caustic soda and acetic acid. This solution was heated to 70°C for 35

3 hours with constant mechanical stirring. The suspension was then filtered through a stainless steel screen and then rinsed with water to produce a colorless filtrate. A cellulosic residue with 3% to 5% by weight dry matter was obtained by filtering under reduced pressure using a BÜCHNER funnel.

Chemical analysis of the resulting cellulosic residue indicated 93% of glucose. The average degree of viscosimetric polymerization was in the order of 1 000.

10 Homogenization

Homogenization was carried out as described in Example 12.

Stability of suspensions

15 Suspensions of microfibrils from potato pulp obtained using the above protocol were stable.

Viscosity of suspensions

For a 0.3% dry matter suspension:

Brookfield: 250 MPa

30 rpm, needle n° 2

20 EXAMPLE 23: Extraction of carrot cellulose

1 kg of 10% DM carrots (i.e. 100 g of dry matter) was grated. The grated carrot was taken up into suspension in a caustic soda solution to obtain a mixture of 100 g of dry matter in 2 liters of 2% caustic soda solution.

25 The suspension was heated to 90°C for 2 hours with mechanical stirring. After this treatment, liquid/solid separation was carried out by centrifuging. The solid residue was rinsed. It was then taken up into suspension in a 1.5% caustic soda solution with a liquid/solid ratio of 15.

30 The mixture was centrifuged again and the solid residue was recovered and rinsed.

After homogenization as described in Example 12, a suspension was obtained which was stable in water and had the appearance of a gel.

While the process of the present invention has been described and illustrated with reference to sugar beet, potato and carrot pulp, it can also be applied to the treatment of any parenchyma, for example any citrus fruits (lemons, grapefruit, oranges) and most other fruits and vegetables.

CLAIMS

1. Microfibrillated cellulose, characterized in that it contains at least about 80% of primary walls and in that it is charged with carboxylic acids.

5 2. Microfibrillated cellulose according to claim 1, characterized in that it contains at least about 85% of primary walls.

10 3. Microfibrillated cellulose according to claim 1 or claim 2, characterized in that the carboxylic acids are uronic acids.

4. Microfibrillated cellulose according to claim 3, characterized in that the uronic acids are selected from the group formed by galacturonic acid and glucuronic acid.

15 5. Microfibrillated cellulose according to any one of claims 1 to 4, characterized in that it has a crystallinity of 15% to 50%.

20 6. Microfibrillated cellulose according to any one of claims 1 to 5, characterized in that it comprises microfibrils with a cross-section between about 2 nm and about 4 nm.

25 7. A process for the preparation of microfibrillated cellulose according to claim 1, from primary wall plant pulp, in particular sugar beet pulp after saccharose extraction, containing cellulose, pectins, hemicelluloses, proteins and mineral materials, the process including the following steps:

(a) acid or basic hydrolysis of the pulp partially to extract the pectins and hemicelluloses;

30 (b) recovering a solid residue from the suspension from step (a);

(c) carrying out, under alkaline conditions, a second extraction of the residue of cellulosic material from step (b), this step being obligatory if step (a) is acidic and optional if step (a) is basic;

35 (d) if necessary, recovering the cellulosic





material residue by separating the suspension from step (c);

(e) washing the residue from step (b) or step (d);

5 (f) optionally, bleaching the cellulosic material from step (e);

(g) recovering the cellulosic material by separating the suspension from step (f);

(h) diluting the cellulosic material from step (g) in water to obtain between 2% and 10% dry matter;

10 (i) homogenizing the cell suspension from step (h); characterized in that

(j) step (a) is carried out at a temperature between about 60°C and 100°C;

15 (jj) at least one alkaline extraction step is carried out on the cellulosic material, said alkaline extraction being carried out with a base at a concentration less than about 9% by weight;

20 (jjj) the homogenizing step (i) is carried out by mixing or grinding or any high mechanical shear operation followed by passing the cell suspension through a small diameter orifice, subjecting the suspension to a pressure drop of at least 20 MPa and to a high velocity shearing action followed by a high velocity decelerating impact.

25 8. A process according to claim 7, characterized in that step (a) is carried out at a temperature between about 70°C and 95°C.

9. A process according to claim 8, characterized in that step (a) is carried out at a temperature of about 90°C.

30 10. A process according to any one of claims 7 to 9, characterized in that each alkaline extraction step is carried out using a base selected from caustic soda and potash.

35 11. A process according to any one of claims 7 to 10, characterized in that the concentration of the base





THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED

WO 96/24720

PCT/FR96/00205

36

used for each alkaline extraction step is in the range from about 1% to about 6% by weight.

12. A process according to claim 7 or claim 11, characterized in that an additive selected from the group formed by dispersing agents, suspending agents and thickening agents which are soluble in water is added to the suspension to be homogenized in step (i).

13. A process according to claim 7 or claim 12, characterized in that the homogenization step (i) is carried out at a temperature between 95°C and 120°C, preferably over 100°C.

14. A process according to claim 7 or claim 13, characterized in that before step (a), the dehydrated pulp is ground and screened to retain the fraction with a granulometry between about 20 µm and about 1 000 µm, preferably between about 75 µm and 600 µm.

15. A process according to any one of claims 7 to 14, characterized in that bleaching is carried out in step (f) and in that it is associated with oxidizing treatment with ozone or hydrogen peroxide.

16. A process according to any one of claims 7 to 14, characterized in that bleaching is carried out in step (f) and in that this treatment is carried out using ozone or hydrogen peroxide.

17. A process according to any one of claims 7 to 16, characterized in that after washing step (e) or after bleaching step (f) the cellulosic suspension is moderately ground wet followed by filtering with a screen mesh between about 20 µm and about 75 µm.

18. A process according to any one claims 7 to 17, characterized in that the cellulose resulting from homogenization step (i) is concentrated.

19. A process according to claim 18, characterized in that concentration is carried out to more than about 50% dry matter.

This Sheet Has Been Replaced





THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED

WO 96/24720

PCT/FR96/00205

37

20. A process according to claim 18 or claim 19, characterized in that concentration is carried out by pressing, filtering or low temperature and controlled humidity drying.

- 5 21. A process according to any one of claims 7 to 20, characterized in that the homogenization of step (i) is followed by a high shear operation.

This Sheet Has Been Replaced



- subjecting the heated suspension to mechanical shearing in a tube reactor followed by rapid depressurization through small orifices into a zone which is at atmospheric pressure;

5 - filtering the suspension and recovering the insoluble fraction which contains the parenchyma cellulose and the soluble fraction (filtrate) which contains the hemicelluloses;

10 - treating the cellulose fraction by bleaching with sodium hypochlorite and mechanical defibrillation to produce a parenchyma cellulose paste constituted by cell wall fragments.

15 As mentioned above, once dehydrated, the cellulose obtained using the process of EP-A-0 102 829 cannot easily be taken up into suspension.

The present invention provides a process for the production of microfibrillated cellulose from primary wall plant pulp, in particular sugar beet pulp after saccharose extraction, comprising the following steps:

20 (a) acid or basic hydrolysis of the pulp partially to extract the pectins and hemicelluloses;

 (b) recovering a solid residue from the suspension from step (a);

25 (c) carrying out, under alkaline conditions, a second extraction of the residue of cellulosic material from step (b), this step being obligatory if step (a) is acidic and optional if step (a) is basic;

 (d) if necessary, recovering the cellulosic material residue by separating the suspension from step (c);

30 (e) washing the residue from step (b) or step (d);

 (f) optionally, bleaching the cellulosic material from step (e);

 (g) recovering the cellulosic material by separating the suspension from step (f);

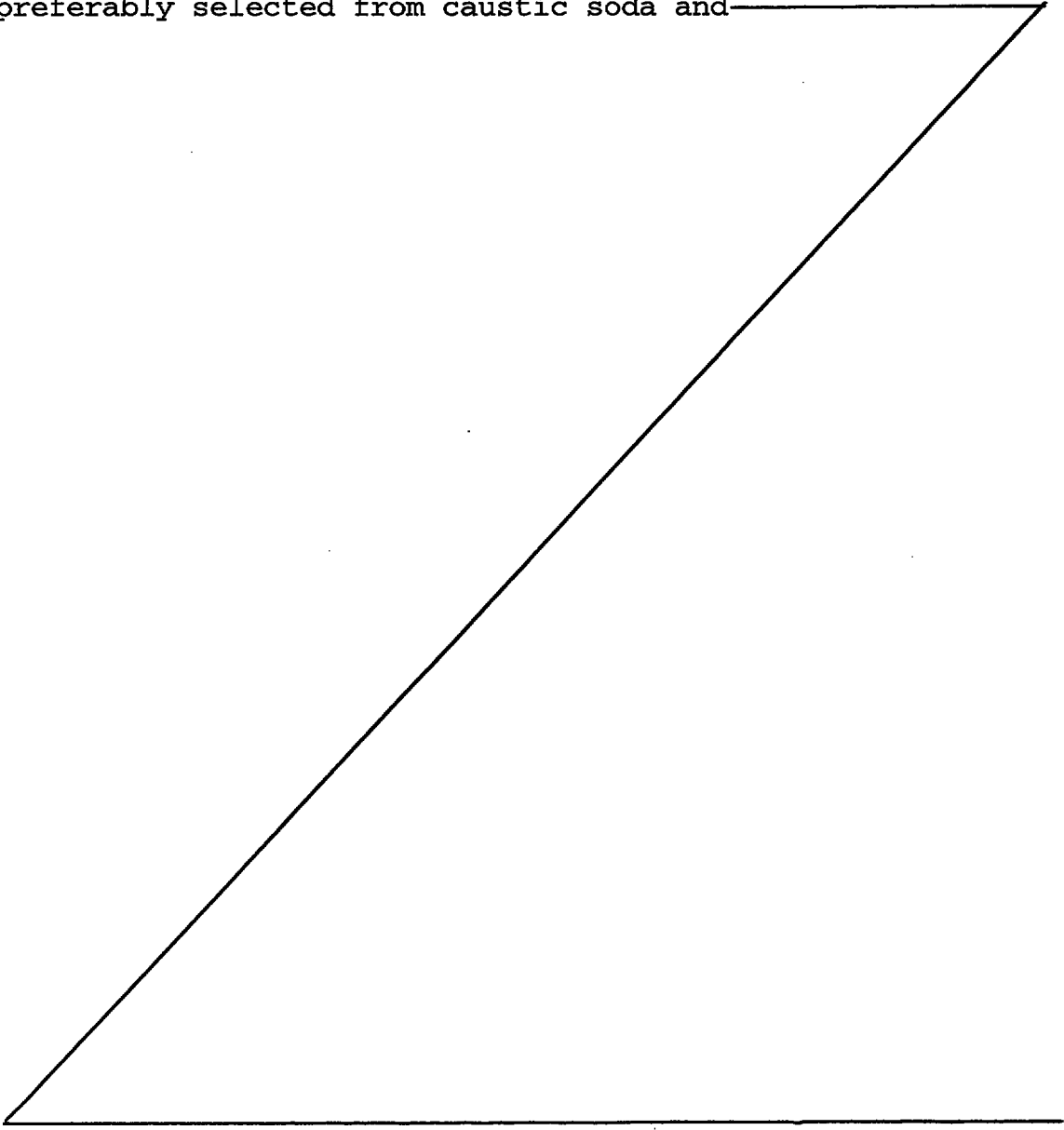
35 (h) diluting the cellulosic material from step (g)

in water to obtain between 2% and 10% of dry matter;

(i) homogenizing the cell suspension from step (h);
characterized in that

(j) step (a) is carried out at a temperature
5 between about 60°C and 100°C, preferably between about 70°C
and 95°C, more preferably at about 90°C;

(jj) at least one alkaline extraction step (a) and
(c) is carried out on the cellulosic material, said
alkaline extraction being carried out with a base,
10 preferably selected from caustic soda and



residual minerals can be reduced by blending and screening the dehydrated pulp before step (a) and retaining only the fraction with a granulometry which is between about 20 μm and 1 000 μm , preferably between 75 μm and about 600 μm .

5 When the cellulosic residue contains a non-negligible quantity of free calcium oxalate crystals or calcium oxalate crystals which are inside the cells after basic extraction or after bleaching, moderate grinding can be carried out wet, for example in a WARING blender type
10 mixer or any other grinder, to rupture the cells, followed by filtering or screening through a suitable screen. The screen mesh can readily be determined by the skilled person, for example between 20 μm and 75 μm , e.g. a 75, 60, 40 or 20 μm mesh, depending on the extent of mixing or
15 grinding, i.e. depending on the size of the cell fragments obtained and industrial feasibility.

A further means of eliminating the calcium oxalate problem is to carry out an oxidation treatment, for example with ozone or hydrogen peroxide, associated with a
20 bleaching treatment in step (f).

In order to eliminate the calcium oxalate crystals, bleaching step (f) can also be carried out using ozone or hydrogen peroxide.

Any of the means of eliminating or at least
25 reducing the quantity of calcium oxalate crystals can be combined with each other or used separately, as can readily be determined by the skilled person in each particular case.

The microfibrillated cellulose obtained using the
30 process of the present invention is cellulose I.

The cellulose of the present invention contains at least about 80% of primary walls and is charged with carboxylic acids.

It is characterized in that it is microfibrillated
35 and in that it is charged with galacturonic acid. The term

"galacturonic acid" means simple galacturonic acid, its polymers and its salts.

More generally, the cellulose of the present invention contains at least about 85% of primary walls.

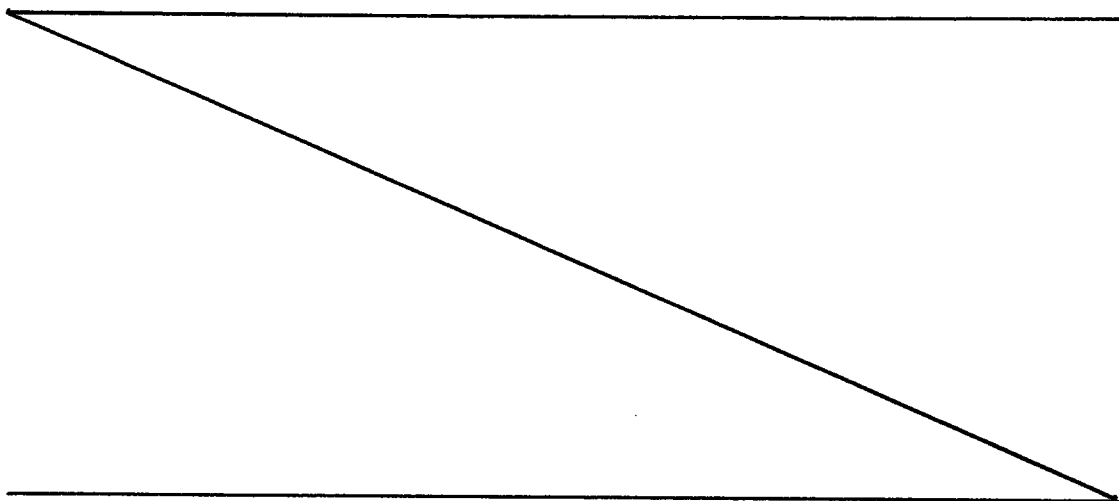
5 EP-A-0 102 829 from Weibel, cited above, describes (see Example E of Table 2, page 20) a cellulose containing about 80% of primary walls charged with carboxylic acids. It should be noted that this cellulose, which has only undergone homogenization by mechanical shearing, for
10 example using a Waring mixer, is not microfibrillated. The cellulose described in that document is not charged with galacturonic acid. It does not produce a true stable suspension, in contrast to the cellulose of the present invention.

15 The microfibrillated cellulose of the present invention is remarkable in that it can be taken up into suspension after dehydration.

 The microfibrillated cellulose of the invention is 15% to 50% crystalline.

20 It is constituted by microfibrils with a cross-section between about 2 nm and about 4 nm.

 The microfibrillated cellulose of the present invention forms stable suspensions, of the liquid crystal type, constituted by nematic domains.



CLAIMS

1. A cellulose containing at least 80% of primary walls and charged with carboxylic acids, characterized in that it is microfibrillated and in that it is charged with galacturonic acid.

2. Microfibrillated cellulose according to claim 1, characterized in that it contains at least about 85% of primary walls.

3. Microfibrillated cellulose according to claim 1 or claim 2, characterized in that it has a crystallinity of 15% to 50%.

4. Microfibrillated cellulose according to any one of claims 1 to 3, characterized in that it comprises microfibrils with a cross-section between about 2 nm and about 4 nm.

5. A process for the preparation of microfibrillated cellulose according to claim 1, from primary wall plant pulp, in particular sugar beet pulp after saccharose extraction, containing cellulose, pectins, hemicelluloses, proteins and mineral materials, the process including the following steps:

(a) acid or basic hydrolysis of the pulp partially to extract the pectins and hemicelluloses;

(b) recovering the solid residue from the suspension from step (a);

(c) carrying out, under alkaline conditions, a second extraction of the residue of cellulosic material from step (b), this step being obligatory if step (a) is acidic and optional if step (a) is basic;

(d) if necessary, recovering the cellulosic material residue by separating the suspension from step (c);

(e) washing the residue from step (b) or step (d);

(f) optionally, bleaching the cellulosic material from step (e);

(g) recovering the cellulosic material by



separating the suspension from step (f);

(h) diluting the cellulosic material from step (g) in water to obtain between 2% and 10% dry matter;

(i) homogenizing the cell suspension from step (h);
5 characterized in that

(j) step (a) is carried out at a temperature between about 60°C and 100°C;

(jj) at least one alkaline extraction step (a) and (c) is carried out on the cellulosic material, said
10 alkaline extraction being carried out with a base at a concentration less than about 9% by weight;

(jjj) the homogenizing step (i) is carried out by mixing or grinding or any high mechanical shear operation followed by passing the cell suspension through a small
15 diameter orifice, subjecting the suspension to a pressure drop of at least 20 MPa and to a high velocity shearing action followed by a high velocity decelerating impact.

6. A process according to claim 5, characterized in that step (a) is carried out at a temperature between
20 about 70°C and 95°C.

7. A process according to claim 6, characterized in that step (a) is carried out at a temperature of about 90°C.

8. A process according to any one of claims 5 to 7, characterized in that each alkaline extraction step is
25 carried out using a base selected from caustic soda and potash.

9. A process according to any one of claims 5 to 8, characterized in that the concentration of the base used for each alkaline extraction step is in the range from
30 about 1% to about 6% by weight.

10. A process according to claim 5 or claim 9, characterized in that an additive selected from the group formed by dispersing agents, suspending agents and thickening agents which are soluble in water is added to
35 the suspension to be homogenized in step (i).



11. A process according to claim 5 or claim 10, characterized in that the homogenization step (i) is carried out at a temperature between 95°C and 120°C, preferably over 100°C.

5 12. A process according to claim 5 or claim 11, characterized in that before step (a), the dehydrated pulp is ground and screened to retain the fraction with a granulometry between about 20 µm and about 1 000 µm, preferably between about 75 µm and 600 µm.

10 13. A process according to any one of claims 5 to 12, characterized in that bleaching is carried out in step (f) and in that it is associated with oxidizing treatment with ozone or hydrogen peroxide.

15 14. A process according to any one of claims 5 to 12, characterized in that bleaching is carried out in step (f) and in that this treatment is carried out using ozone or hydrogen peroxide.

20 15. A process according to any one of claims 5 to 14, characterized in that after washing step (e) or after bleaching step (f) the cellulosic suspension is moderately ground wet followed by filtering with a screen mesh between about 20 µm and about 75 µm.

25 16. A process according to any one claims 5 to 15, characterized in that the cellulose resulting from homogenization step (i) is concentrated.

17. A process according to claim 16, characterized in that concentration is carried out to more than about 50% dry matter.

30 18. A process according to claim 16 or claim 17, characterized in that concentration is carried out by pressing, filtering or low temperature and controlled humidity drying.

35 19. A process according to any one of claims 5 to 18, characterized in that the homogenization of step (i) is followed by a high shear operation.