



Open Archive Toulouse Archive Ouverte (OATAO)

OATAO is an open access repository that collects the work of Toulouse researchers and makes it freely available over the web where possible

This is a Publisher's version published in: <http://oatao.univ-toulouse.fr/23540>

Official URL:

<https://patentimages.storage.googleapis.com/2a/6e/a8/0f741c86d843b6/FR2789995A1.pdf>

To cite this version:

Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT *Procédé pour conférer un caractère hydrophobe à une matière solide cellulosique ou amyliacée.* (2000) FR2789995A1.

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository administrator: tech-oatao@listes-diff.inp-toulouse.fr

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 23.02.99.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 25.08.00 Bulletin 00/34.

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

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *INSTITUT NATIONAL POLYTECHNI-
QUE DE TOULOUSE INPT Etablissement public à
caractère scientifique et culturel — FR.*

⑦② Inventeur(s) : VACA GARCIA CARLOS, GIRAR-
DEAU SAMUEL, NICOLAS DIDIER, CARUEL HERVE,
BORREDON MARIE ELISABETH, GASET ANTOINE
EUGENE et DESCHAMPS GERALD.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : BARRE LAFORGUE ET ASSOCIES.

⑤④ PROCÉDE POUR CONFÉRER UN CARACTÈRE HYDROPHOBE A UNE MATIÈRE SOLIDE CELLULOSIQUE
OU AMYLACÉE.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé pour conférer un caractère hydrophobe à une matière solide cellulosique ou amyliacée, du type dans lequel on greffe un corps gras sur les fonctions alcool de la matière cellulosique ou amyliacée. Selon l'invention, on réalise le greffage (a) en mettant la matière cellulosique ou amyliacée en suspension dans une phase liquide composée d'un acide gras ou d'un ester d'acide gras, (b) en agitant le milieu hétérogène en présence d'un catalyseur basique pour réaliser une mise en contact des phases, (c) et en soumettant le milieu hétérogène à une irradiation micro-ondes de façon à le porter à une température comprise entre 150°C et 210°C pendant une durée comprise entre 30 secondes et 30 minutes. Le procédé de l'invention permet de rendre hydrophobe une matière cellulosique ou amyliacée sans utilisation de solvants toxiques.



PROCEDE POUR CONFERER UN CARACTERE HYDROPHOBE
A UNE MATIERE SOLIDE CELLULOSIQUE OU AMYLACEE

L'invention concerne un procédé pour conférer un caractère
5 hydrophobe à une matière cellulosique ou amylacée par estérification ou
transestérification à l'aide d'un réactif gras. Par "matière cellulosique ou
amylacée", on entend aussi bien une matière composée essentiellement de
cellulose ou d'amidon qu'une matière comportant un mélange de cellulose ou
10 amidon et d'autres composés (par exemple matière lignocellulosique telle que
sciure de bois ou matière amylacée telle que grains de blé ou de maïs). La
matière cellulosique ou amylacée peut provenir de sous-produits ou résidus
d'origine végétale riches en cellulose ou en amidon, ou bien peut être constituée
par de la cellulose pure ou de l'amidon pur.

Les matières cellulosiques ou amylacées sont de nature
15 hydrophile, apte à absorber de grandes quantités d'eau. Cette propriété représente
un défaut grave de ce type de matières dans de nombreuses applications où elles
se trouvent en présence d'eau ou en atmosphère humide (par exemple pour la
cellulose : panneaux de particules pour la construction ou l'ameublement,
matériaux de calage pour le conditionnement ; pour l'amidon : film d'emballage).
20 Par ailleurs, dans certaines applications, on recherche des substrats hydrophobes
capables d'absorber des corps gras (dépollution d'eau,...) et le caractère
hydrophile des matières cellulosiques exclut de ces applications les nombreux
produits réalisés à base de cellulose. Les matières cellulosiques ou amylacées
sont des matières premières abondantes, peu coûteuses, et la diminution de leur
25 caractère hydrophile présente donc un intérêt économique essentiel.

Un moyen connu pour rendre hydrophobe une matière
cellulosique ou amylacée consiste à greffer un corps gras sur ses fonctions
alcools, et de nombreux procédés ont été proposés pour réaliser un tel greffage.
Toutefois, les deux réactifs en présence (cellulose ou amidon et corps gras) sont
30 des composés stables et peu réactifs, et la réaction de greffage exige des
conditions très spécifiques, limitant le développement industriel de ce type de
procédé.

Ainsi, le procédé le plus ancien consiste à utiliser comme corps gras un chlorure d'acide et à effectuer la réaction dans un mélange de solvants organiques (incluant de la pyridine) qui évite la dégradation de la cellulose ou de l'amidon par l'acide chlorhydrique formé (C.J. MALM et al.,
5 Aliphatic Acid Esters of Cellulose, Ind. Eng. Chem. Vol. 43, n° 3, p. 684-688, 1951 ; WOLFF, I.A. et al., the acylation of Corn starch, amylose and amylopectine J. Am. Soc., 73 p. 346-349, 1951). Les solvants utilisés sont d'une grande efficacité mais sont onéreux, toxiques et difficiles à extraire du milieu réactionnel (surtout la pyridine). En outre, le chlorure d'acide est un réactif
10 relativement coûteux.

Pour éviter l'utilisation du chlorure d'acide et des solvants précités, on a proposé d'autres procédés dans lesquels le corps gras utilisé est soit un acide gras soit un ester d'acide gras, la réaction étant effectuée dans des solvants organiques qui ont pour fonction soit de solubiliser la cellulose ou
15 l'amidon afin que la réaction se déroule en milieu homogène (G. SAMARANAYAKE et W.G. GLASSER, Cellulose derivatives with low DS. I. A novel acylation system, Carbohydr. Polym Vol 22, p. 1-7, 1993 : ROBERTS, H.J. : Nondagrative Reactions of Starch. dans "Starch Chimistry and technology" Ed. R.L. Whistler & t. F. Paschall, Academic Press, New York,
20 Vol. 1, p. 439-493, 1965) : soit, dans le cas de la cellulose, d'imprégner celle-ci et de l'amener à gonfler pour permettre une meilleure diffusion du réactif (A.I. LATETIN et al., Use of the ester exchange reaction for the synthesis of cellulose stearates, Polymer Sci. USSR, Vol. 10, p. 761-766, 1968). Les solvants utilisés (mélange chlorure de lithium/diméthylacétamide, diméthylformamide,
25 diméthylsulfoxyde) sont beaucoup moins toxiques que la pyridine mais présentent les mêmes défauts quant au coût et à la difficulté d'extraction en fin de synthèse.

Par ailleurs, les micro-ondes ont été utilisées dans certaines réactions d'estérification ou de transestérification s'effectuant en milieu réactif
30 polaire liquide pour accélérer celles-ci. Le liquide polaire constituant le milieu réactif permet une absorption de l'énergie micro-onde et conduit, pour certaines réactions, à une meilleure cinétique. Dans les documents suivants, le milieu

polaire est constitué par un mono-alcool (méthanol, octanol, octadécanol, butanol...) et l'estérification ou la transestérification est effectuée en milieu liquide homogène en présence d'acide gras ou d'ester d'acide gras, en vue de fonctionnaliser le mono-alcool avec une bonne cinétique : M.S.F. Lie Ken Jie et al., "The use of a microwave oven in the chemical transformation of long. chain Fatty acid esters" LIPIDS, Vol 23, n° 4, p. 367-369, 1988 ; A. LOUFY et al, "The synthesis of esters under microwave irradiation using dry-media conditions, Can. J. Chem., Vol.71, p. 90-95, 1993 ; F. CHEMAT et al., "esterification of stearic acid by isomeric forms of butanol in a microwave oven under homogeneous and heterogeneous reaction conditions" J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 11. p. 2371-2374, 1997. Toutefois, ces documents ne fournissent aucun enseignement pour rendre hydrophobe des composés solides tels que la cellulose ou l'amidon qui ne se présentent pas sous la forme de liquides polaires et ont des réactivités très différentes de celles des mono-alcools (grande stabilité, caractère peu réactif).

En outre, le brevet GB 1.425.624 propose d'utiliser les micro-ondes pour estérifier et fonctionnaliser de l'amidon en lit fluidisé en vue d'en améliorer les propriétés rhéologiques. Les réactifs utilisés sont des acides à courtes chaînes connus pour présenter une grande efficacité dans les réactions d'estérification. Toutefois, le traitement de l'amidon réalisé par un tel procédé ne modifie pas son caractère hydrophobe lequel reste strictement inchangé.

En conclusion, le problème économiquement important consistant à rendre hydrophobe de la cellulose ou de l'amidon en l'absence de tiers solvant est actuellement non résolu.

La présente invention se propose de résoudre ce problème et de fournir un procédé pour rendre hydrophobe une matière solide cellulosique ou amylicée à l'aide d'un réactif gras en l'absence de tiers solvant pendant la réaction (les seuls solvants de type éthanol susceptibles d'être utilisés étant des solvants courants mis en œuvre, une fois la réaction effectuée, pour séparer la cellulose hydrophobée ou l'amidon hydrophobé du milieu réactionnel).

Un autre objectif est de réaliser cette hydrophobation en respectant la chaîne polymère cellulosique ou amyliacée de façon à conserver intégralement les propriétés mécaniques de ces corps.

A cet effet, le procédé visé par l'invention pour conférer un caractère hydrophobe à une matière solide cellulosique ou amyliacée est du type dans lequel on greffe un corps gras sur les fonctions alcools de la matière en présence d'un catalyseur basique. Selon la présente invention, on réalise le greffage (a) en mettant la matière solide cellulosique ou amyliacée en suspension dans une phase liquide composée d'un acide gras ou ester d'acide gras ayant un ou plusieurs groupements acyles possédant chacun au moins six atomes de carbone, (b) en agitant le milieu hétérogène en présence du catalyseur basique pour réaliser une mise en contact des phases, et (c) en soumettant le milieu hétérogène à une irradiation micro-ondes de façon à porter ledit milieu à une température sensiblement comprise entre 150°C et 210°C pendant une durée sensiblement comprise entre 30 secondes et 30 minutes.

Ainsi, le procédé de l'invention permet, en l'absence de tiers solvant, de faire réagir un corps solide à caractère peu réactif, avec un corps gras hydrophobe, à nombre de carbones moyen ou élevé, lequel est peu polaire et lui-même peu réactif. Cette réaction est inattendue pour de tels composés, surtout lorsque l'on sait que les micro-ondes sont absorbées essentiellement par les milieux polaires et que la réaction n'a pu être obtenue jusqu'à ce jour en l'absence d'un tiers solvant. Le résultat obtenu est difficile à expliquer à l'heure actuelle ; il semblerait que, dans le cas du milieu hétérogène concerné, les micro-ondes permettent, après amorçage de la réaction, un déroulement rapide de celle-ci grâce à une augmentation de la polarité du milieu réactionnel due à la production d'eau ou d'alcool par la réaction. Les expérimentations ont permis de constater que, en l'absence totale de solvant dans le milieu réactionnel, on parvient ainsi à estérifier ou transestérifier une proportion satisfaisante des fonctions alcool de la cellulose ou de l'amidon. Même si cette proportion est plus faible que celle obtenue avec les solvants, en particulier la pyridine, ce résultat est inattendu et remarquable compte tenu de l'échec enregistré jusqu'à l'heure actuelle pour réaliser une telle transformation de ces fonctions. Il convient de souligner que la

proportion de fonctions estérifiées ou transestérifiées est suffisante pour donner à la masse entière de matière cellulosique ou amylicée traitée un caractère hydrophobe marqué.

La durée de réaction est très courte, de l'ordre de quelques minutes (alors que les procédés antérieurs en présence de tiers solvant exigent des durées de plusieurs heures), ce qui accroît encore le caractère inattendu du résultat obtenu. Compte tenu de cette courte durée de réaction et de l'absence de solvant dans le milieu réactif, le procédé de l'invention bénéficie d'une bonne rentabilité industrielle liée à la plus-value qu'apportent au produit traité ses propriétés hydrophobes. On constate en outre, que la chaîne cellulosique de la matière cellulosique ou amylicée de départ reste pratiquement intacte et que, seules, certaines fonctions alcool sont transformées. L'irradiation micro-ondes est avantageusement réalisée en deux phases successives : une phase de courte durée avec une densité de puissance absorbée au moins égale à 5 watts/cm^3 afin de porter le milieu à la température de réaction, et une phase plus longue, avec une densité de puissance absorbée sensiblement comprise entre 1 watt/cm^3 et 4 watts/cm^3 pendant une durée de réaction préférentiellement comprise entre 5 et 10 minutes. Pendant la réaction, la température du milieu est avantageusement régulée entre 180°C et 195°C . Ces paramètres garantissent un respect de la chaîne polymère, tout en conduisant à un bon taux de greffage (degré de substitution de l'ordre de 0,17).

Les matières cellulosiques traitées conformément à l'invention peuvent être utilisées pour la fabrication de matériaux de construction ou d'ameublement, ou matériaux de calage, susceptibles de demeurer en atmosphère humide ou aqueuse en conservant une bonne stabilité dimensionnelle. Ces matières cellulosiques hydrophobes peuvent également être utilisées à l'état divisé pour adsorber les corps gras contenus dans des solutions aqueuses. Les matières amylicées traitées conformément à l'invention peuvent être utilisées pour fabriquer des films d'emballage peu sensibles à l'humidité.

Selon un mode de mise en œuvre préférentiel, on ajuste la quantité de réactif gras par rapport à la matière cellulosique ou amylicée dans une proportion correspondant à une plage sensiblement comprise entre 3 et

15 moles d'acide gras ou ester d'acide gras par équivalent OH de matière cellulosique ou amylicée. Cette proportion paraît favoriser le taux de greffage obtenu.

5 Dans le cas d'une hydrophobation par transestérification, on utilise de préférence un ou des acides gras saturés comportant entre 8 et 12 atomes de carbone.

Dans le cas d'une hydrophobation par transestérification, on utilise avantageusement un ou des esters d'acide gras du groupe suivant : méthyl octanoate, méthyl décanoate, méthyl dodécanoate, méthyl tétradodécanoate, 10 méthyl hexadodécanoate, méthyl octadodécanoate, huiles végétales en particulier coprah ou palmiste.

Selon un mode de mise en œuvre préféré, le catalyseur est utilisé sous forme solide et préalablement mélangé de façon homogène à l'acide gras ou à l'ester d'acide gras. On simplifie ainsi les manipulations, tout en 15 facilitant les dosages. Le catalyseur est de préférence dosé de façon que la proportion pondérale catalyseur/matière cellulosique ou amylicée corresponde à une plage sensiblement comprise entre 10^{-2} et 10^{-4} mole de catalyseur par équivalent OH de matière cellulosique ou amylicée. On peut en particulier utiliser comme catalyseur un carboxylate.

20 Le procédé de l'invention permet de traiter les matières solides cellulosiques ou amylicées se présentant avec une teneur en humidité courante comprise entre $1,7 \cdot 10^{-2}$ et $7 \cdot 10^{-2}$ g d'eau par g de matière sèche.

Dans le cas de la matière cellulosique, il est possible d'améliorer l'efficacité de la réaction de greffage en favorisant la diffusion du 25 réactif gras au cœur de la matière grâce à un traitement préalable consistant à mettre la matière cellulosique en présence d'un excès d'eau en vue de réaliser un gonflement des fibres, à déplacer l'eau absorbée au moyen d'un alcool et à déplacer ensuite l'alcool au moyen d'un acide gras ou ester d'acide gras identique à celui utilisé pour la réaction.

30 Le procédé de l'invention est illustré dans les exemples qui suivent.

EXEMPLE 1 :

1) Phase solide :

La matière solide utilisée dans cette exemple est de la cellulose (fournie par "SIGMA" marque déposée) ayant un degré de polymérisation (D.P.) de 980 et un taux d'humidité de 7% ($7,10^{-2}$ g d'eau par g de matière sèche).

2) Pré-traitement :

La cellulose subit un traitement préalable consistant à la mettre en présence d'un excès d'eau (deux lavages successifs, chacun au moyen de 20 ml d'eau par g de cellulose) en vue de réaliser un gonflement des fibres, à déplacer l'eau absorbée par de l'éthanol (2 lavages à l'éthanol avec les mêmes proportions que les lavages à l'eau) puis à déplacer ensuite cet alcool au moyen de l'acide caprylique (acide octanoïque) identique à celui utilisé pour la réaction (2 lavages à l'acide avec les proportions précitées).

La cellulose ainsi traitée contient environ 5% d'eau, 5% d'éthanol et 350% d'acide caprylique.

3) Phase liquide :

La phase liquide est composée du réactif, l'acide caprylique (fourni par "ALDRICH" marque déposée), et du catalyseur, le sel potassique de l'acide laurique. Les quantités de réactif et de catalyseur sont respectivement de 5 moles et 10^{-2} moles par équivalent OH de la cellulose.

Afin de favoriser l'homogénéité de cette phase liquide, le catalyseur solide est préalablement dispersé dans l'acide gras.

4) Réaction sous micro-ondes :

On met ensuite les phases solide et liquide en contact en agitant le milieu hétérogène que l'on soumet à une irradiation micro-ondes dans un four micro-onde de "PROLABO" (marque déposée), référencé "Synthewave 1000".

La densité de puissance micro-ondes appliquée est de 15 watts/cm³ pendant 10 minutes afin de porter le milieu réactionnel à une température de 195°C puis elle est ensuite ajustée à 2,5 watts/cm³ pendant 5 minutes afin de réaliser la réaction à cette température.

5) Résultats-analyses :

La phase solide est séparée du milieu réactionnel par filtration et nettoyage à l'éthanol. Elle est ensuite séchée à 105°C puis analysée.

Le degré de substitution obtenu est de 0,17 et le rendement de récupération de la phase solide de 85%. Le taux de greffage est suffisant pour conférer au produit un caractère hydrophobe marqué. En effet, après dépôt d'une goutte d'eau sur le produit (mis sous forme de pastille par pressage), celle-ci reste à la surface même après plusieurs minutes alors qu'elle est immédiatement absorbée lorsqu'on la dépose sur la cellulose de départ.

10 EXEMPLE 2 :

1) Phase solide - Pré-traitement :

La matière solide utilisée dans cet exemple est identique à celle de l'exemple 1 et subit un traitement préalable identique.

2) Phase liquide :

15 La phase liquide est composée du réactif, l'acide caprylique (fourni par "ALDRICH"), et du catalyseur, le sel potassique de l'acide stéarique. Les quantités de réactif et de catalyseur sont respectivement de 10 moles et 10^{-2} moles par équivalent OH de la cellulose.

Afin de favoriser l'homogénéité de cette phase liquide, le catalyseur solide est préalablement dispersé dans l'acide gras.

3) Réaction sous micro-ondes :

On met ensuite les phases solide et liquide en contact en agitant le milieu hétérogène que l'on soumet à une irradiation micro-ondes.

25 La densité de puissance micro-ondes appliquée est de 7,5 watts/cm³ pendant 10 minutes afin de porter le milieu réactionnel à une température de 195°C puis elle est ensuite ajustée à 1,3 watt/cm³ pendant 30 secondes afin de réaliser la réaction à cette température.

4) Résultats-analyses :

30 La phase solide est séparée du milieu réactionnel par filtration et nettoyage à l'éthanol. Elle est ensuite séchée à 105°C puis analysée.

Le degré de substitution obtenu est de 0,14 et le rendement de récupération de la phase solide de 94%. Le taux de greffage permet toujours de conférer au produit un caractère hydrophobe marqué.

EXEMPLE 3 :

5 1) Phase solide :

La matière solide utilisée dans cet exemple est identique à celle de l'exemple 1.

2) Pré-traitement :

La cellulose ne subit aucun traitement préalable.

10 3) Phase liquide :

La phase liquide est composée du réactif, l'acide caprylique (fourni par "ALDRICH"), et du catalyseur, le sel potassique de l'acide stéarique. Les quantités de réactif et de catalyseur sont respectivement de 10 moles et 10^{-2} moles par équivalent OH de la cellulose.

15 Afin de favoriser l'homogénéité de cette phase liquide, le catalyseur solide est préalablement dispersé dans l'acide gras.

4) Réaction sous micro-ondes :

On met ensuite les phases solide et liquide en contact en agitant le milieu hétérogène que l'on soumet à une irradiation micro-ondes.

20 La densité de puissance micro-ondes appliquée est de 7,5 watts/cm³ pendant 10 minutes afin de porter le milieu réactionnel à une température de 195°C puis elle est ensuite ajustée à 1,3 watt/ cm³ pendant 5 minutes afin de réaliser la réaction à cette température.

5) Résultats-analyses :

25 La phase solide est séparée du milieu réactionnel par filtration et nettoyage à l'éthanol. Elle est ensuite séchée à 105°C puis analysée.

Le degré de substitution obtenu est de 0,06 et le rendement de récupération de la phase solide de 88%. Le taux de greffage, plus faible, confère au produit un caractère hydrophobe moins important. En effet, après
30 dépôt d'une goutte d'eau sur le produit (mis sous forme de pastille par pressage), celle-ci est absorbée au bout de 5 minutes.

EXEMPLE 4 :

1) Phase solide :

La matière solide utilisée dans cet exemple est de la cellulose (fournie par "SIGMA") ayant un degré de polymérisation (D.P.) de
5 980 et un taux d'humidité de 7%.

2) Pré-traitement :

La cellulose subit un traitement préalable identique à celui utilisé dans l'exemple 1.

3) Phase liquide :

10 La phase liquide est composée du réactif, l'acide caprylique (fourni par "ALDRICH"), et du catalyseur, le sel potassique de l'acide laurique. Les quantités de réactif et de catalyseur sont respectivement de 8 moles et 10^{-2} moles par équivalent OH de la cellulose.

Afin de favoriser l'homogénéité de cette phase liquide, le
15 catalyseur solide est préalablement dispersé dans l'acide gras.

4) Réaction sous micro-ondes :

On met ensuite les phases solide et liquide en contact en agitant le milieu hétérogène que l'on soumet à une irradiation micro-ondes.

La densité de puissance micro-ondes appliquée est de
20 $7,5 \text{ watts/cm}^3$ pendant 10 minutes afin de porter le milieu réactionnel à une température de 150°C puis elle est ensuite ajustée à $1,3 \text{ watt/cm}^3$ pendant 5 minutes afin de réaliser la réaction à cette température.

5) Résultats-analyses :

La phase solide est séparée du milieu réactionnel par
25 filtration et nettoyage à l'éthanol. Elle est ensuite séchée à 105°C puis analysée.

Le degré de substitution obtenu est de 0,05 et le rendement de récupération de la phase solide de 98%. Le taux de greffage, plus faible, confère au produit un caractère hydrophobe moins important. En effet, après dépôt d'une goutte d'eau sur le produit (mis sous forme de pastille par pressage),
30 celle-ci est absorbée au bout de 3 minutes.

EXEMPLE 5 :

1) Phase solide :

La matière solide utilisée dans cet exemple est toujours de la cellulose.

5 2) Pré-traitement :

La cellulose subit un traitement préalable consistant à la mettre en présence d'un excès d'eau en vue de réaliser un gonflement des fibres, à déplacer l'eau absorbée par de l'éthanol puis à déplacer ensuite cet alcool au moyen de l'ester méthylique de l'acide laurique (le laurate de méthyle) identique
/ 10 à celui utilisé pour la réaction.

La cellulose ainsi traitée contient 5% d'eau, 5% d'éthanol et 350% de laurate de méthyle.

3) Phase liquide :

La phase liquide est composée du réactif, le laurate de
15 méthyle (fourni par "FLUKA" marque déposée), et du catalyseur, le sel potassique de l'acide laurique. Les quantités de réactif et de catalyseur sont respectivement de 4,4 moles et 10^{-2} moles par équivalent OH de la cellulose.

Afin de favoriser l'homogénéité de cette phase liquide, le catalyseur solide est préalablement dispersé dans l'acide gras.

20 4) Réaction sous micro-ondes :

On met ensuite les phases solide et liquide en contact en agitant le milieu hétérogène que l'on soumet à une irradiation micro-ondes

La densité de puissance micro-ondes appliquée est de 7,5 watts/cm³ pendant 10 minutes afin de porter le milieu réactionnel à une
25 température de 195°C puis elle est ensuite ajustée à 1,3 watt/cm³ pendant 5 minutes afin de réaliser la réaction à cette température.

5) Résultats-analyses :

La phase solide est séparée du milieu réactionnel par filtration et nettoyage à l'éthanol. Elle est ensuite séchée à 105°C puis analysée.

30 Le degré de substitution obtenu est de 0,11 et le rendement de récupération de la phase solide de 86%. Le taux de greffage permet de toujours de conférer au produit un caractère hydrophobe marqué.

EXEMPLE 6 :

1) Phase solide :

La matière solide utilisée dans cet exemple est la même cellulose que celle de l'exemple 1.

5 2) Pré-traitement :

La cellulose subit un traitement préalable consistant à la mettre en présence d'un excès d'eau en vue de réaliser un gonflement des fibres, à déplacer l'eau absorbée par de l'éthanol puis à déplacer ensuite cet alcool au moyen de l'acide caprylique (acide octanoïque) identique à celui utilisé pour la
10 réaction.

La cellulose ainsi traitée contient 5% d'eau, 5% d'éthanol et 350% d'acide caprylique.

3) Phase liquide :

La phase liquide est composée du réactif, l'acide caprylique
15 (fourni par "ALDRICH"), et du catalyseur le carbonate de potassium (K_2CO_3). Les quantités de réactif et de catalyseur sont respectivement de 8 moles et 10^{-2} moles par équivalent OH de la cellulose.

Afin de favoriser l'homogénéité de cette phase liquide, le catalyseur solide est préalablement dispersé dans l'acide gras.

20 4) Réaction sous micro-ondes :

On met ensuite les phases solide et liquide en contact en agitant le milieu hétérogène que l'on soumet à une irradiation micro-ondes.

La densité de puissance micro-ondes appliquée est de 7,5 watts/cm³ pendant 10 minutes afin de porter le milieu réactionnel à une
25 température de 195°C puis elle est ensuite ajustée à 1,3 watt/cm³ pendant 5 minutes afin de réaliser la réaction à cette température.

5) Résultats-analyses :

La phase solide est séparée du milieu réactionnel par filtration et nettoyage à l'éthanol. Elle est ensuite séchée à 105°C puis analysée.

30 Le degré de substitution obtenu est de 0,14 et le rendement de récupération de la phase solide de 86%. Le taux de greffage permet toujours de conférer au produit un caractère hydrophobe marqué.

EXEMPLE 7 :

1) Phase solide :

La matière solide utilisée dans cet exemple est de la sciure de sapin ayant un taux d'humidité de 20%.

5 2) Pré-traitement :

La sciure de sapin ne subit aucun pré-traitement préalable.

3) Phase liquide :

La phase liquide est composée du réactif, l'acide caprylique (fourni par "ALDRICH"), et du catalyseur, le sel potassique de l'acide laurique.

10 Les quantités de réactif et de catalyseur sont respectivement de 8 moles et 10^{-2} moles par équivalent OH de la cellulose.

Afin de favoriser l'homogénéité de cette phase liquide, le catalyseur solide est préalablement dispersé dans l'acide gras.

4) Réaction sous micro-ondes :

15 On met ensuite les phases solide et liquide en contact en agitant le milieu hétérogène que l'on soumet à une irradiation micro-ondes.

La densité de puissance micro-ondes appliquée est de $7,5 \text{ watts/cm}^3$ pendant 10 minutes afin de porter le milieu réactionnel à une température de 195°C puis elle est ensuite ajustée à $1,3 \text{ watt/cm}^3$ pendant

20 5 minutes afin de réaliser la réaction à cette température.

5) Résultats-analyses :

La phase solide est séparée du milieu réactionnel par filtration et nettoyage à l'éthanol. Elle est ensuite séchée à 105°C puis analysée.

25 Le taux d'estérification obtenu est de 590 méq ester par équivalent OH de la cellulose et le rendement de récupération de la phase solide de 83%. Le taux de greffage obtenu permet de conférer au produit un caractère hydrophobe (après dépôt d'une goutte d'eau sur le produit, celle-ci reste à la surface même après plusieurs minutes.

REVENDEICATIONS

1/ - Procédé pour conférer un caractère hydrophobe à une matière solide cellulosique ou amyliacée, dans lequel on greffe un corps gras sur les fonctions alcools de la matière en présence d'un catalyseur basique, caractérisé en ce qu'on réalise le greffage (a) en mettant la matière solide
5 cellulosique ou amyliacée en suspension dans une phase liquide composée d'un acide gras ou ester d'acide gras ayant un ou plusieurs groupements acyles possédant chacun au moins six atomes de carbone, (b) en agitant le milieu hétérogène en présence du catalyseur basique pour réaliser une mise en contact
10 des phases, et (c) en soumettant le milieu hétérogène à une irradiation micro-ondes de façon à porter ledit milieu à une température sensiblement comprise entre 150°C et 210°C pendant une durée sensiblement comprise entre 30 secondes et 30 minutes.

2/ - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on soumet le milieu à une irradiation micro-ondes telle que, dans une première
15 phase, la densité de puissance absorbée soit au moins égale à 5 watts/cm³ afin de porter le milieu à la température de réaction précitée, et dans une seconde phase, la densité de puissance absorbée soit sensiblement comprise entre 1 et 4 watts/cm³ au cours du déroulement de la réaction.

3/ - Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel on utilise le catalyseur sous forme solide et on le mélange préalablement de façon homogène à l'acide gras ou à l'ester d'acide gras.
20

4/ - Procédé selon l'une des revendications 1, 2 ou 3, dans lequel on dispose dans le milieu hétérogène une quantité de catalyseur correspondant à une plage sensiblement comprise entre 10⁻² et 10⁻⁴ mole de
25 catalyseur par équivalent OH de matière cellulosique ou amyliacée.

5/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on utilise comme catalyseur un carboxylate.

6/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on met la matière solide cellulosique ou amyliacée en suspension dans
30 la phase liquide dans une proportion correspondant à une plage sensiblement

comprise entre 3 et 15 moles d'acide gras ou ester d'acide gras par équivalent OH de matière cellulosique ou amyliacée.

7/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on utilise un acide gras saturé ou un mélange d'acides gras saturés ayant
5 entre 8 et 12 atomes de carbone.

8/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel on utilise un ou des esters d'acides gras du groupe suivant : méthyl octanoate, méthyl décanoate, méthyl dodécanoate, méthyl tétradodécanoate, méthyl hexadécanoate, méthyl octadécanoate, huiles végétales en particulier
10 coprah ou palmiste.

9/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 pour conférer un caractère hydrophobe à une matière solide cellulosique, caractérisé en ce que, préalablement, on met la matière cellulosique en présence d'un excès d'eau en vue de réaliser un gonflement des fibres, on déplace l'eau absorbée au
15 moyen d'un alcool, et on déplace ensuite l'alcool au moyen d'un acide gras ou ester d'acide gras identique à celui utilisé pour la réaction.

10/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on soumet le milieu hétérogène à une irradiation micro-ondes de façon à le porter à une température comprise entre 180°C et 195°C pendant
20 une durée comprise entre 5 et 10 minutes.

11/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, appliqué pour conférer un caractère hydrophobe à une matière solide cellulosique ou amyliacée ayant une teneur en humidité comprise entre $1,7 \cdot 10^{-2}$ et $7 \cdot 10^{-2}$ g d'eau par g de matière sèche.

25

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 570547
FR 9902221

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	MAREK SIKORA ET AL.: "Chemical starch modification in the field of microwaves. III Reaction of potato starch with carboxyamides and carboxylic esters." POLISH JOURNAL OF FOOD AND NUTRITION SCIENCES, vol. 6/47, no. 3, 1997, pages 25-30, XP002122506 * abrégé * * page 25, ligne 10 * * page 25, ligne 15 - page 26, ligne 6 * * page 26, ligne 15 - ligne 25 * * page 29, ligne 29 - ligne 35 * ---	1
A	WO 98 01497 A (SOUND PIPE LTD) 15 janvier 1998 (1998-01-15) * abrégé * * page 2, ligne 3 - ligne 10 * * page 8, ligne 1 - ligne 3 * -----	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C08H C08B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
12 novembre 1999		Mazet, J-F
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)