

N° d'ordre : 2048

**THESE**

présentée pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE**

**ECOLE DOCTORALE : Sciences des Procédés**

**SPECIALITE : Sciences des Agroressources**

par

**Laure CANDY**

---

**ETUDE DES CONDITIONS DE SYNTHÈSE ET DES PROPRIÉTÉS  
D'ASA (ANHYDRIDES ALKENYLES SUCCINIQUES) D'ESTERS  
D'HUILES VÉGÉTALES - APPLICATION À L'INDUSTRIE  
PAPETIÈRE**

---

Soutenue le 9 Décembre 2003 devant le jury composé de :

- |             |   |                    |
|-------------|---|--------------------|
| <b>M.</b>   | <b>Wolfgang GLASSER</b><br>Professeur au VIRGINIA TECH. – Blacksburg – USA                                | <b>Rapporteurs</b> |
| <b>M.</b>   | <b>Michel PINA</b><br>Directeur de Recherche au CIRAD – Montpellier                                       |                    |
| <b>Mlle</b> | <b>Elisabeth BORREDON*</b><br>Professeur à l'INPT – LCA – ENSIACET – Toulouse                             | <b>Examineurs</b>  |
| <b>MM.</b>  | <b>Carlos VACA-GARCIA</b><br>Maître de Conférences – LCA – ENSIACET – Toulouse                            |                    |
|             | <b>Sylvain CLAUDE</b><br>Responsable Prospective et Innovation – ONIDOL – Paris                           |                    |
|             | <b>Jean GRAILLE</b><br>Professeur, Consultant en Technologie des Lipides – Montpellier                    |                    |
| <b>MM.</b>  | <b>Michel FEBVET</b><br>Responsable Recherche et Développement – Papeteries de<br>Clairefontaine – Etival | <b>Invités</b>     |
|             | <b>Alain LEMOR</b><br>Responsable Recherche – NOVANCE – Compiègne   |                    |
|             | <b>Antoine GASET</b><br>Professeur à l'INPT – LCA – ENSIACET – Toulouse                                   |                    |
| <b>Mme</b>  | <b>Magali ROCHER</b><br>Ingénieur – ADEME – Angers  |                    |

\* Directeur de thèse

**Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle – UMR 1010 INRA/INP-ENSIACET  
118, Route de Narbonne – 31077 Toulouse Cedex 04**



*A mes parents  
Qui ont toujours été présents  
Et qui m'ont permis de réaliser  
Tout ce que je souhaitais*

*A mes yeux, vous êtes  
Des soutiens sans faille*

*Merci*



*Mademoiselle Elisabeth BORREDON et Monsieur Antoine GASET, je vous remercie pour votre accueil chaleureux au sein de votre laboratoire de recherche.*

*Mademoiselle BORREDON, votre disponibilité et votre dynamisme au quotidien ont été des moteurs pour l'avancement de ce travail. Je suis très honorée de pouvoir dire que vous avez été mon encadrante lors de ma thèse. Merci pour tout.*

*Carlos, merci d'avoir toujours été disponible, de bonne humeur, inventif et constructif. Etre encadrée par une personne aussi sympathique et compétente que toi n'est pas monnaie courante. Pendant trois ans, je suis persuadée que j'ai eu beaucoup de chance de te côtoyer et de travailler avec toi. Tu m'as énormément appris, et toujours avec le sourire.*

*Monsieur GASET, je vous remercie pour m'avoir montré comment il était possible de faire coexister efficacement la recherche fondamentale et l'industrie dans le domaine prometteur des Agro-ressources.*

*Professor GLASSER, I would like to thank you for having accepted to correct my PhD thesis, even if it was written in a foreign language. I have been really honored to have you as examiner.*

*Monsieur Michel PINA, je tiens à vous remercier pour avoir accepté de juger mon manuscrit et pour avoir donné votre avis éclairé sur mes travaux de thèse.*

*Monsieur Sylvain CLAUDE, je vous suis très reconnaissante d'avoir eu confiance en ce projet. Grâce à votre concours et à vos connaissances, chaque réunion fut pour moi l'occasion de progresser et d'en apprendre un peu plus en lipochimie. J'ai beaucoup apprécié travailler avec vous.*

*Monsieur Michel FEBVET, merci pour votre collaboration active, tant sur le plan théorique que sur le plan pratique. Grâce à vous, j'ai pu intégrer mon travail de recherche à l'industrie papetière aussi bien à l'échelle du laboratoire qu'à l'échelle pilote. Sans votre concours, l'application papetière n'aurait pas pu être développée.*

*Monsieur Alain LEMOR, je vous remercie pour votre participation au projet et pour avoir mis vos moyens à notre disposition.*

*Monsieur Jean GRAILLE, en tant qu'expert en lipochimie, je suis très flattée que vous ayez accepté de faire partie de mon jury. Je vous en remercie très sincèrement.*

*Madame Magali ROCHER, le soutien économique de l'ADEME m'a permis de réaliser ma thèse dans de très bonnes conditions. Je vous suis reconnaissante d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Par ailleurs, je tiens à remercier l'ensemble du personnel du laboratoire, Thérèse CATARELLI, Mireille JUAN, Isabelle NOEL, Marie-Christine TALOU et Michel Le GAL pour leur aide et leur disponibilité.*

*J'ai pu commencer ma thèse dans de bonnes conditions grâce au travail réalisé par Marie MORARD qui avait déjà largement contribué à l'étude appliquée de l'ASA végétal au laboratoire. Merci Marie.*

*Merci à toutes les personnes qui sont passées par le projet ASA sans lesquelles une partie du travail n'aurait pas pu être effectuée. Maud, Laurent, Gladys, Marjorie, Vanessa, Nathalie, Ludovic, j'ai été ravie de vous encadrer lors de ma thèse. Un merci particulier à Christelle BRENOT pour sa contribution à la synthèse pilote d'ASA.*

*C'est fou tout ce qu'on peut mettre derrière des initiales. ASA, dans ma tête, ça restera finalement : Aux Sacrées Années !*

*Au laboratoire, dans les recoins duquel j'ai découvert quelques spécimens rares de personnes merveilleusement gentilles qui ont transformé le quotidien en plaisir. Tout d'abord, merci à Gaëlle pour son soutien, ses petits gestes amicaux et son dynamisme. Ces moments furent un plaisir très cher amie ! Aux garçons du groupe BB : Sam (tes conseils avisés), Fred (tes blagues toujours douteuses), Gérald (ta douce ironie), Samedy (cambodgien de mon cœur), Jesus (mon chéri au déhanchement mythique), Julien (ta gentillesse permanente) et surtout Jérôme (ton regard tendre et lucide sur ma vie), vous avez été adorables. Sans oublier tous ceux qui sont passés par la labo, y sont restés ou s'en sont allés : Nico (merci pour ton amitié), Christophe (si attentionné), Dana (toujours légère), Eric (souvent lourd), Jérémy (hi, hi, hi), les drôles de dames toujours prêtes à aider : Anne, Nadine, Cathy, Mumu et Virginie, ABP (droopy), Tête de sot (et goret en plus), Philippe (HPLC et fêtes de Dax) mais aussi : Will, Sabine, Hervé, Urbain, Olivier, Bélinda, Ika, Céline, Marjorie, Leon, Sophie...*

*A ma piboute de sœur. Reste toujours la même, Amande, s'il te plaît ! Merci pour ton caractère, ton humour, ta fragilité aussi...*

*A ceux dont les cœurs resteront toujours dans les Alpes. Ma Clairette, merci pour toutes ces années d'amitié. Vincent, Xavier, Guillaume, Jérôme, Antoine, Fred... le souvenir de votre compagnie m'a toujours donné le sourire et me le donnera encore longtemps.*

*Plein de pensées pour les gorettes, goretts et leurs petits ! Goofy, Max, Sté, Mathy, Mimi, Pascale, Amel, Céline... vous êtes définitivement une deuxième tribu dans mon cœur. Merci pour les discussions, les soirées M&M's et toute votre énergie.*

*Enfin, je tiens à remercier tout l'équipage du rugby. Les terrains de Saint Orens ont été une véritable bouffée d'oxygène ces 3 années. Plus particulièrement, merci à Walker pour sa bonne humeur de tous les instants. Sans oublier et dans le désordre : Babou, Fefe, Nadège, Tata, Fliquette, Kakalie, Coco, les Elsa et les Audrey, Delph, Elo, Sabine et Jeannette, Véro, Trotti, Melba, Sandie, Gilles, Jean-Pierre, Maya, Sylvie, Julie, Cyndia, Charlotte, Pascale et Pierre...*





# Table des matières

<b>Introduction.....</b>	<b>1</b>
--------------------------	----------

## **Chapitre I : Présentation des anhydrides alkényles succiniques et de leur application au collage en papeterie..... 5**

<b>1. L'INDUSTRIE DU PAPIER.....</b>	<b>7</b>
1.1. ASPECTS ECONOMIQUES .....	7
1.2. LA FABRICATION DU PAPIER A PARTIR DE LA PATE DE CELLULOSE .....	9
<b>2. LES AGENTS DE COLLAGE EN PAPETERIE .....</b>	<b>14</b>
2.1. LES AGENTS DE COLLAGE UTILISES A L'ECHELLE INDUSTRIELLE .....	15
2.1.1. <i>Le collage acide avec les résines de colophane.....</i>	<i>16</i>
2.1.2. <i>Le collage neutre ou basique par l'AKD.....</i>	<i>18</i>
2.1.3. <i>Le collage neutre ou basique par les ASA .....</i>	<i>21</i>
2.1.4. <i>Comparaison des différents agents de collage industriels.....</i>	<i>25</i>
2.2. LES METHODES DE COLLAGE ALTERNATIVES .....	26
2.2.1. <i>Collage par les anhydrides d'acides gras .....</i>	<i>26</i>
2.2.2. <i>Collage par l'acide stéarique .....</i>	<i>27</i>
2.2.3. <i>Collage avec des composés végétaux maléïnisés.....</i>	<i>28</i>
2.2.4. <i>Collage par des « produits de la réaction de Diels-Alder » .....</i>	<i>29</i>
2.2.5. <i>Collage par des esters de polyols et des glycérides .....</i>	<i>30</i>
<b>3. GENERALITES SUR LES ASA D'ORIGINE PETROCHIMIQUE ET VEGETALE .....</b>	<b>31</b>
3.1. BILAN BIBLIOGRAPHIQUE DES TRAVAUX REALISES SUR L'ASA.....	31
3.2. PRESENTATION DES CONDITIONS DE SYNTHESE DES ASA .....	41
3.3. LES PRINCIPAUX DOMAINES D'APPLICATION DES ASA .....	44

## **Chapitre II : Etude préliminaire de la synthèse d'oléo-anhydrides alkényles succiniques pour une application en collage papetier..... 61**

<b>1. SYNTHESE DES OLEO-ASA.....</b>	<b>63</b>
1.1. ESSAIS PRELIMINAIRES DE COLLAGE AVEC L'ASA D'ESTERS METHYLIQUES DE COLZA .....	63
1.2. LES SOURCES VEGETALES UTILISEES POUR LA PREPARATION DE NOUVEAUX OLEO-ASA .....	64
1.3. PREPARATION DES OLEATES D'ALKYLES.....	68
1.3.1. <i>Par acylation ou estérification.....</i>	<i>68</i>
1.3.2. <i>Par transestérification.....</i>	<i>72</i>
1.4. MALEINISATION DES SOURCES VEGETALES SELECTIONNEES : SYNTHESE DES OLEO-ASA .....	74
<b>2. ETUDE DES CAPACITES DE COLLAGE DES OLEO-ASA.....</b>	<b>82</b>
2.1. ETUDE DES CAPACITES DE COLLAGE DES OLEO-ASA D'ESTERS METHYLIQUES DE SOURCE COMMERCIALE	83
2.2. ETUDE DES CAPACITES DE COLLAGE DES OLEO-ASA D'ESTERS D'ALKYLES DE TOURNESOL OLEIQUE ET DE COLZA.....	85
2.3. ETUDE DES CAPACITES DE COLLAGE DES OLEO-ASA D'OLEATES D'ALKYLES .....	87
<b>3. OPTIMISATION DE LA SYNTHESE DES OLEO-ASA CONDUISANT A UN BON COLLAGE .....</b>	<b>93</b>

3.1. ETUDE DU RENDEMENT EN OLEO-ASA .....	96
3.2. ETUDE DU TAUX DE CONVERSION DE L'OLEATE D'ALKYLE .....	98
3.3. ETUDE DE L'INDICE COLORIMETRIQUE.....	100
3.4. ETUDE DE LA VISCOSITE.....	103
<b>4. PURIFICATION DU MILIEU REACTIONNEL.....</b>	<b>106</b>
4.1. ESSAIS DE PURIFICATION PAR PRECIPITATION DES PRODUITS SECONDAIRES DANS UN SOLVANT AROMATIQUE.....	107
4.2. AJOUT D'UN SOLVANT LORS DE LA SYNTHÈSE D'ASA D'EMTO.....	110
4.2.1. Essais préliminaires.....	111
4.2.2. Optimisation de la synthèse en milieu solvant.....	112
4.2.3. Influence de la durée de réaction.....	118
4.3. PURIFICATION PAR ULTRAFILTRATION ASSOCIEE A UNE DISTILLATION « FLASH ».....	121
<b>5. ESSAI DE COLLAGE A L'ECHELLE PILOTE AVEC L'ASA ISSU D'OLEATE DE PROPYLE... 126</b>	
5.1. OBTENTION DE L'ASAOPR.....	126
5.2. TESTS DE COLLAGE A L'ECHELLE PILOTE – ESSAIS PRELIMINAIRES .....	128

## **Chapitre III : Utilisation des oléo-anhydrides alkényles succiniques comme agents de collage en papeterie ..... 137**

<b>1. CARACTERISTIQUES DES OLEO-ANHYDRIDES ALKENYLES SUCCINIQUES POUR LE COLLAGE EN PAPETERIE.....</b>	<b>139</b>
1.1. COMPORTEMENT EN EMULSION DES OLEO-ASA POUR LE COLLAGE .....	139
1.1.1. Détermination de la taille des particules.....	140
1.1.2. Tensions de surface.....	142
1.1.3. Etude de la stabilité de l'émulsion.....	143
1.2. EVALUATION DE LA RETENTION DE L'AGENT DE COLLAGE .....	146
<b>2. ETUDE COMPARATIVE DU COMPORTEMENT DES OLEO-ASA ET DES ASA PETROCHIMIQUES LORS DU PHENOMENE DE « STRIPPING ».....</b>	<b>148</b>
<b>3. ETUDE COMPARATIVE DU COMPORTEMENT DES OLEO-ASA ET DES ASA PETROCHIMIQUES LORS DE L'HYDROLYSE.....</b>	<b>151</b>
3.1. CHOIX DE LA METHODE ANALYTIQUE .....	153
3.2. MODE OPERATOIRE POUR LE SUIVI DE L'HYDROLYSE DE L'ASA EN ASACIDE .....	155
3.3. CINETIQUES D'HYDROLYSE DE L'ASA.....	156
<b>4. ETUDE COMPARATIVE DE LA REACTIVITE DES OLEO-ASA ET DES ASA D'ORIGINE PETROCHIMIQUE VIS-A-VIS DE LA CELLULOSE.....</b>	<b>163</b>
4.1. DONNEES DE LA LITTERATURE .....	163
4.2. RESULTATS PRELIMINAIRES .....	166
<b>5. LES OLEO-ASA : ASPECTS ENVIRONNEMENTAUX .....</b>	<b>169</b>

## **Chapitre IV : Caractérisation des oléo-anhydrides alkényles succiniques .....177**

<b>1. ASPECTS STRUCTURAUX DES OLEO-ASA.....</b>	<b>179</b>
<b>2. ETUDE DES RELATIONS STRUCTURE-PROPRIETES DES OLEO-ASA.....</b>	<b>190</b>
2.1. VISCOSITE.....	190

2.2. DENSITE.....	197
2.3. COULEUR.....	201
2.4. TEMPERATURES DE FUSION.....	203
2.5. TEMPERATURES DE DEGRADATION.....	209
2.6. INDICES HLB.....	213
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>221</b>
<b>Partie Expérimentale.....</b>	<b>227</b>
<b>1. REACTIFS ET SUBSTRATS.....</b>	<b>231</b>
<b>2. PROTOCOLES OPERATOIRES POUR LA PREPARATION DES OLEATES D'ALKYLES.....</b>	<b>233</b>
2.1. PAR ESTERIFICATION.....	233
2.2. PAR ACYLATION.....	235
2.3. PAR TRANSESTERIFICATION.....	237
<b>3. PROTOCOLES OPERATOIRES POUR LA SYNTHÈSE D'OLEO-ASA.....</b>	<b>238</b>
3.1. SYNTHÈSE DES 28 OLEO-ASA POUR LES TESTS DE COLLAGE.....	238
3.2. OPTIMISATION DE LA SYNTHÈSE DES ASAOE, ASAOPR ET ASAOIPR.....	239
3.2.1. <i>Protocole</i> .....	239
3.2.2. <i>Calculs concernant le plan de Doehlert pour 2 variables</i> .....	239
3.3. PRODUCTION D'UN KILOGRAMME D'ASAOPR POUR L'ESSAI PILOTE.....	241
3.3.1. <i>Synthèse d'oléate de propyle</i> .....	241
3.3.2. <i>Synthèse d'ASAOPr</i> .....	241
<b>4. TECHNIQUES DE PURIFICATION DES OLEO-ASA.....</b>	<b>242</b>
4.1. DISTILLATION SOUS VIDE.....	242
4.2. PURIFICATION PAR SOLVANT.....	242
4.3. AJOUT D'UN SOLVANT LORS DE LA SYNTHÈSE D'ASAEMTO.....	243
4.4. ULTRAFILTRATION ASSOCIEE A LA DISTILLATION « FLASH ».....	244
4.4.1. <i>Ultrafiltration</i> .....	244
4.4.2. <i>Distillation flash</i> .....	245
<b>5. ETUDES DES PROPRIETES DES OLEO-ASA COMME AGENTS DE COLLAGE.....</b>	<b>246</b>
5.1. TESTS DE CARACTERISATION DES 28 OLEO-ASA COMME AGENTS DE COLLAGE.....	246
5.1.1. <i>Préparation et étude de l'émulsion d'ASA</i> .....	246
5.1.2. <i>Préparation des formettes et tests de collage</i> .....	247
5.2. ETUDE PILOTE DU COLLAGE AVEC L'ASAOPR.....	247
5.3. ETUDE DU STRIPPING.....	249
5.3.1. <i>Protocole opératoire</i> .....	249
5.3.2. <i>Calcul d'incertitude</i> .....	250
5.4. ETUDE DE L'HYDROLYSE DE L'ASA.....	251
5.5. ETUDE DE LA REACTIVITE DE L'ASA VIS-A-VIS DE LA CELLULOSE.....	252
5.6. ANALYSE DCO.....	254
<b>6. CARACTERISATION DES OLEO-ASA ET DES OLEATES D'ALKYLES.....</b>	<b>256</b>
6.1. CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE HAUTE PERFORMANCE.....	256
6.2. CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE.....	257
6.2.1. <i>Etude des profils d'esters d'acides gras</i> .....	257
6.2.2. <i>Suivi de la transestérification de l'EMTO</i> .....	258
6.3. SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE.....	259

6.4. SPECTROMETRIES RMN <sup>1</sup> H ET <sup>13</sup> C.....	260
6.5. SPECTROMETRIE DE MASSE .....	265
6.6. ANALYSES COLORIMETRIQUES .....	268
6.7. ANALYSE RHEOMETRIQUE .....	268
6.8. MESURE DE LA DENSITE .....	269
6.9. DETERMINATION DES TEMPERATURES DE FUSION PAR DSC.....	269
6.10. ETUDE DE DEGRADATION PAR ATG-ATD.....	271
6.11. HLB .....	271

## **Introduction**



Malgré le développement rapide des nouvelles technologies, la papeterie reste une des industries majeures sur un plan économique au niveau mondial. Par exemple, en 2002, près de dix millions de tonnes de papiers et cartons ont ainsi été produites en France<sup>1</sup>. Des innovations sont toujours apportées dans ce secteur d'activité. Actuellement, les principaux enjeux sont : la découverte de nouveaux produits, dont les additifs, et le développement de procédés et de techniques performants et respectueux de l'environnement.

Parmi les additifs utilisés pour la fabrication du papier d'écriture, les agents de collage permettent de contrôler la pénétration de l'eau dans la feuille par formation d'une surface hydrophobe sur la cellulose. Trois grandes familles d'agents de collage sont actuellement utilisées : les résines de colophane, les alkyls cétènes dimères (AKD) et les anhydrides alkényles succiniques (ASA). Actuellement, ces deux derniers remplacent progressivement les résines de colophane. Les ASA présentent des qualités supérieures à celles des AKD, ce qui explique leur utilisation croissante, surtout dans le marché nord-américain.

Les ASA présents actuellement en papeterie sont issus de la réaction entre des oléfines pétrochimiques insaturées linéaires ou ramifiées (C<sub>14</sub> à C<sub>20</sub>), préalablement isomérisées et l'anhydride maléique. Les ressources pétrolières s'épuisant, les industries mettant en œuvre ces dérivés pétroliers doivent se préoccuper de leur remplacement par des molécules ayant des propriétés analogues mais issues de la matière végétale, ressource renouvelable.

Depuis de nombreuses années, le Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle de l'ENSIACET s'intéresse à la valorisation non alimentaire de la biomasse et notamment à celle des dérivés des huiles végétales. Il a été démontré que le greffage d'acides gras ou d'esters d'acides gras sur la cellulose lui conférerait un caractère hydrophobe. Ces procédés d'hydrophobation ont été généralisés à de nouvelles molécules, dérivées des huiles végétales. Ainsi, la synthèse d'ASA par ène-réaction entre l'anhydride maléique et des esters d'acides gras issus d'huiles végétales métropolitaines de tournesol et de colza a été exploitée pour augmenter la durabilité du bois contre les attaques biologiques (insectes, champignons). Face aux résultats intéressants obtenus dans ce domaine d'application, nous avons logiquement utilisé notre savoir faire au niveau de la synthèse d'ASA pour les tester comme agents de collage.

---

<sup>1</sup> COPACEL. <http://www.copacel.fr/français.htm>. (27 octobre 2003)

L'objectif de ce travail a donc été de synthétiser de nouveaux agents de collage d'origine végétale, appelés oléo-ASA. Ceux-ci devront être aussi performants que les dérivés pétrochimiques utilisés actuellement tout en restant économiquement compétitifs mais avec un impact environnemental plus faible.

Cette étude a pu être réalisée grâce à la participation financière et scientifique de plusieurs partenaires :

- l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME).
- L'organisation Interprofessionnelle des Producteurs d'Oléagineux (ONIDOL) et la société NOVANCE au niveau de la valorisation non alimentaire des esters d'acides gras.
- Et les Papeteries de Clairefontaine en tant qu'utilisateur direct des agents de collage.

Dans le premier chapitre de ce mémoire seront présentés l'industrie du papier et les agents de collage utilisés en insistant plus particulièrement sur les ASA d'origine pétrochimique : leurs méthodes de fabrication et leurs applications.

Le deuxième chapitre permettra d'aborder la synthèse des oléo-ASA et l'étude de leurs capacités de collage à l'échelle laboratoire et à l'échelle pilote. Les conditions de préparation des molécules les plus performantes seront ensuite optimisées ainsi que leurs techniques de purification.

Le troisième chapitre sera consacré à l'évaluation des autres propriétés nécessaires pour avoir un bon agent de collage. Nous les comparerons avec celles des ASA d'origine pétrochimique.

Dans le quatrième chapitre, l'analyse structurale des molécules sera présentée ainsi que certaines caractéristiques physico-chimiques des différents oléo-ASA, nécessaires pour déterminer si elles peuvent être utilisées dans des applications autres que l'industrie papetière.



# **Chapitre I**

## **Présentation des anhydrides alkényles succiniques et de leur application au collage en papeterie**

# Chapitre I : Présentation des anhydrides alkényles succiniques et de leur application au collage en papeterie

<b>1. L'INDUSTRIE DU PAPIER.....</b>	<b>7</b>
1.1. ASPECTS ECONOMIQUES .....	7
1.2. LA FABRICATION DU PAPIER A PARTIR DE LA PATE DE CELLULOSE .....	9
<b>2. LES AGENTS DE COLLAGE EN PAPETERIE .....</b>	<b>14</b>
2.1. LES AGENTS DE COLLAGE UTILISES A L'ECHELLE INDUSTRIELLE .....	15
2.1.1. <i>Le collage acide avec les résines de colophane.....</i>	<i>16</i>
2.1.2. <i>Le collage neutre ou basique par l'AKD.....</i>	<i>18</i>
2.1.3. <i>Le collage neutre ou basique par les ASA.....</i>	<i>21</i>
2.1.4. <i>Comparaison des différents agents de collage industriels.....</i>	<i>25</i>
2.2. LES METHODES DE COLLAGE ALTERNATIVES .....	26
2.2.1. <i>Collage par les anhydrides d'acides gras .....</i>	<i>26</i>
2.2.2. <i>Collage par l'acide stéarique .....</i>	<i>27</i>
2.2.3. <i>Collage avec des composés végétaux maléinisés.....</i>	<i>28</i>
2.2.4. <i>Collage par des « produits de la réaction de Diels-Alder » .....</i>	<i>29</i>
2.2.5. <i>Collage par des esters de polyols et des glycérides .....</i>	<i>29</i>
<b>3. GENERALITES SUR LES ASA D'ORIGINE PETROCHIMIQUE ET VEGETALE .....</b>	<b>31</b>
3.1. BILAN BIBLIOGRAPHIQUE DES TRAVAUX REALISES SUR L'ASA.....	31
3.2. PRESENTATION DES CONDITIONS DE SYNTHESE DES ASA .....	41
3.3. LES PRINCIPAUX DOMAINES D'APPLICATION DES ASA .....	44

## 1. L'INDUSTRIE DU PAPIER

### 1.1. Aspects économiques

Selon la confédération française de l'industrie des papiers, des cartons et de la cellulose (COPACEL) <sup>(1)</sup>, plus de 200 sortes de papiers ont été dénombrées par la nomenclature française. La production, en 2002, en France, pour les différentes sortes de papiers et cartons est représentée dans la Figure 1-1.

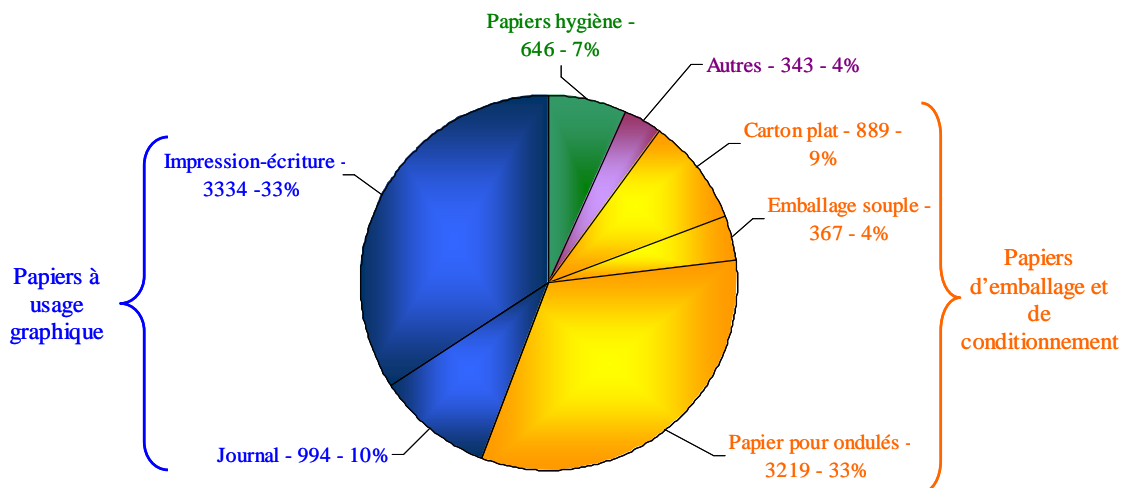


Figure 1-1 : Répartition des productions de papier (en 10<sup>3</sup> t) en France en 2002.

Entre les cartons, boîtes, sachets, prospectus, fax, photocopies, sorties d'imprimantes, etc..., la demande en papier n'a jamais été aussi forte et continue à progresser... Sa consommation déjà énorme devrait doubler dans les cinquante ans à venir. Le secteur papetier représente 2,5% de l'industrie mondiale.

A l'époque de l'expansion des nouvelles technologies, on continue à juger le niveau de développement d'un pays à la quantité de papier qui s'y consomme : plus de 300 kg par an et par habitant aux USA, plus de 200 kg en Europe, 30 en Chine et 20 en Afrique...

En France, cette industrie employait, en 2002, 23800 personnes, ce qui correspond à 132 usines de cartons-papiers. Ces usines ont à leur disposition 214 machines à papier et dégagent un chiffre d'affaires de 6,4 milliards €. La production française de papiers et cartons est de  $9,8 \cdot 10^6$  t/an au prix unitaire de 0,3 à 0,5 €/kg. La consommation apparente (production + importation – exportation) est de  $10,8 \cdot 10^6$  t avec une importation de  $6,1 \cdot 10^6$  t et une exportation de  $5 \cdot 10^6$  t en papiers et cartons.

L'industrie papetière utilise 14% en volume du bois coupé au niveau mondial. Contre toute attente, elle joue un grand rôle dans le développement de la forêt en effectuant des

plantations importantes, en assurant des éclaircies pour que les arbres poussent harmonieusement et en utilisant les sous-produits de la forêt. Le territoire français est boisé à plus de 30%. Sur les 55 m<sup>3</sup> de bois récoltés chaque année, 12 m<sup>3</sup> servent pour la fabrication du papier.

Afin de fabriquer la pâte à papier, le bois est travaillé jusqu'à l'obtention d'une suspension de fibres de cellulose individualisées ayant les meilleures caractéristiques morphologiques, optiques et mécaniques possibles. A cette fin, deux grands procédés existent:

- la voie **mécanique** (les rondins sont râpés par des meules ou les copeaux passent dans des disques défibreurs) qui fournit des pâtes à haut rendement. Pour la commercialisation, elles sont séchées sous forme de flocons et vendues en balles de 200 à 300 kg. Elles entrent dans la composition du papier journal, du papier pour magazines, et à moindre échelle dans celle des papiers à usage graphique (édition, bureau, écriture, enveloppe, affiche, imprimante), du carton, des papiers sanitaires et domestiques. Ces pâtes à haut rendement ont les caractéristiques suivantes :
  - propriétés mécaniques plus faibles que les pâtes chimiques,
  - prix de revient faible puisque le rendement est élevé,
  - bonne opacité, aptitude au calandrage, imprimabilité,
  - mauvais vieillissement,
  - peluchage.
- la voie **chimique** (cuisson du bois en élevant la température, sous pression, et en ajoutant des produits chimiques, pour que la lignine se ramollisse sous l'effet de la chaleur ou d'agents chimiques) qui peut succéder à un procédé alcalin au sulfate ou acide au bisulfite. Cette pâte peut être séchée ou utilisée sur site. Dans le premier cas, elle se présente sous la forme de feuilles épaisses. Celle issue d'un procédé alcalin sera utilisée dans l'emballage et pour les papiers impression-écriture après blanchiment ou en mélange. La pâte provenant d'un procédé acide, est, pour des raisons environnementales, uniquement utilisée pour les papiers raffinés tels que les ingraissables ou encore pour les ouates de cellulose.

La couleur des pâtes fabriquées d'après les procédés évoqués précédemment est plus ou moins claire et nécessite généralement un blanchiment sauf pour certaines applications (emballage par exemple). Cette étape finale se fait avant l'envoi vers les unités de fabrication du papier.

## 1.2. La fabrication du papier à partir de la pâte de cellulose<sup>(2-6)</sup>

Afin d'obtenir le papier, il faut disperser les fibres dans l'eau puis les travailler pour obtenir les caractéristiques papetières désirées et enfin les feutrer, les enchevêtrer et les sécher.

Intéressons nous plus précisément aux cinq différentes étapes mises en œuvre à partir de la pâte de cellulose pour la fabrication des papiers à usage graphique tels que le papier impression-écriture (Figure 1-2).

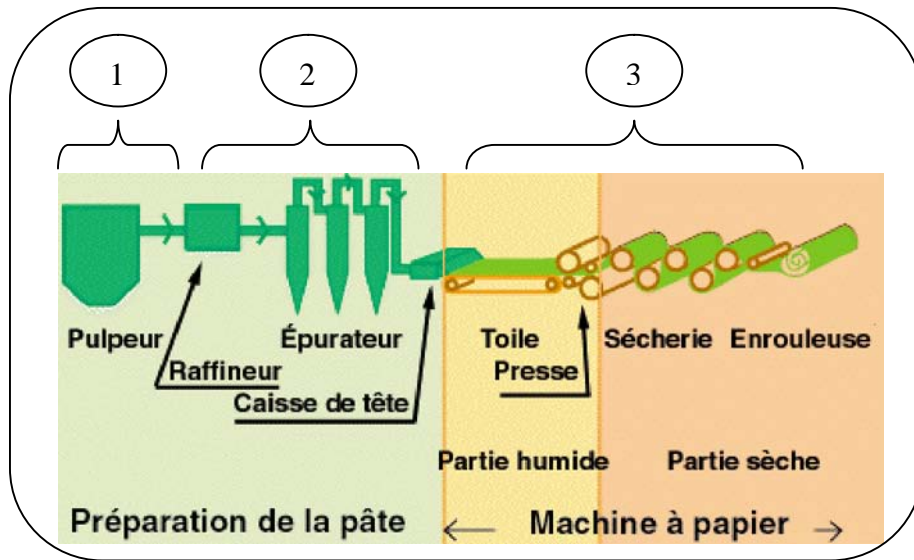


Figure 1-2 : Schéma général de la fabrication du papier

- **La désintégration des pâtes**

Les usines qui ne fabriquent pas leurs pâtes les reçoivent sous forme de balles de siccité (rapport en % entre le poids de fibres sèches et le poids de pâte (ou de papier) humide) voisine de 90%. La première opération de fabrication du papier consiste à mettre les fibres de cellulose en suspension dans l'eau. A cette fin, la pâte est passée dans un désintégrateur ou pulpeur qui permet d'obtenir des fibres individuelles, indépendantes les unes des autres. Il est constitué d'une cuve cylindrique munie d'un rotor, équipé de dents ou de lames, dont le rôle est de créer une agitation violente de la pâte dans l'eau.

## , Le raffinage

Les fibres individualisées doivent être raffinées avant utilisation. Le raffinage est effectué par passage forcé de la suspension fibreuse entre deux disques garnis de lames. Les transformations apportées aux fibres sont les suivantes :

- **une hydratation** qui provoque un gonflement de la fibre par pénétration de l'eau. La paroi fibreuse est ainsi délamérée, ce qui l'assouplit et la rend apte à se conformer en réseau. Ce phénomène favorise l'augmentation du nombre de liaisons interfibres à l'origine de la solidité du papier.

- **une fibrillation externe** qui résulte de la friction entre fibres ou entre fibres et lames. La mince paroi primaire des fibres est désagrégée. Des éléments fins, appelés fibrilles, se détachent de la paroi secondaire. De ce fait, la surface externe de la fibre se trouve augmentée et ses couches internes, plus riches en hémicelluloses, apparaissent, ce qui provoque une augmentation de l'énergie de liaison entre fibres.

- **une coupe** en vue de favoriser la répartition des fibres lors de la formation du réseau fibreux.

## f Le passage sur la machine à papier

Un schéma de machine à papier est donné dans la Figure 1-3.

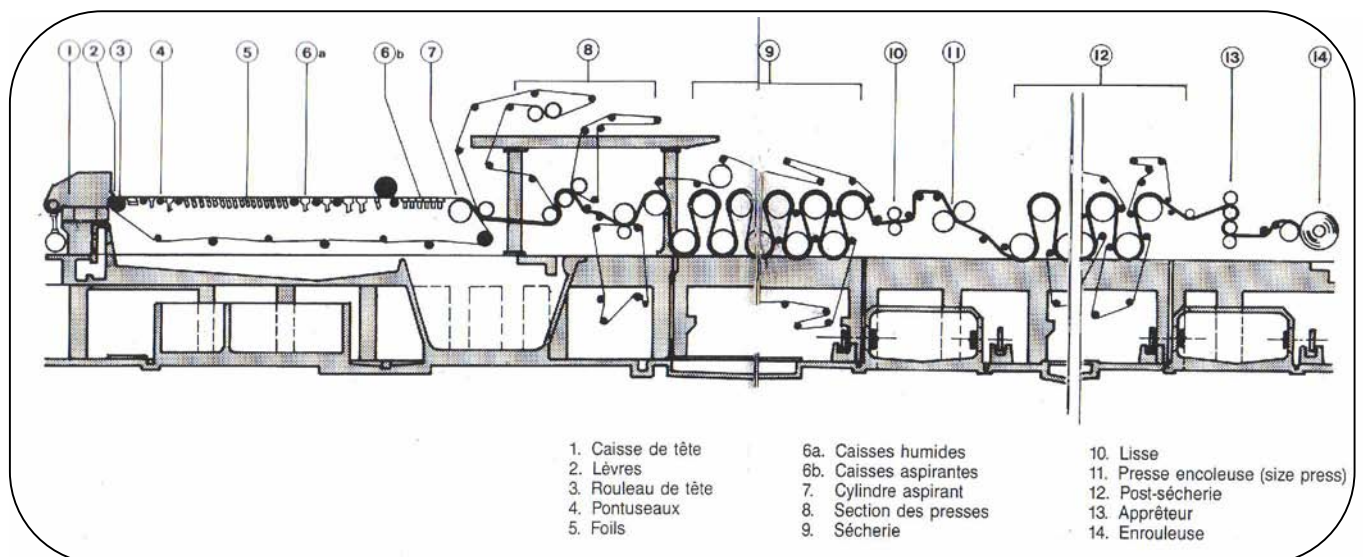


Figure 1-3 : Machine à papier

Après le raffinage, différents composés sont ajoutés à la suspension fibreuse avant son stockage dans les cuviers machines et passage sur la machine à papier (Figures 1-2 et 1-3). Ce sont :

- *des charges* : substances minérales insolubles comme le carbonate de calcium, le talc ou le kaolin qui permettent d'améliorer : l'opacité, l'inertie des feuilles, l'état de surface et dans certains cas la blancheur.

- *des produits de collage* qui permettent de limiter la pénétration de l'eau dans la feuille, ce qui implique d'introduire dans la suspension fibreuse une substance hydrophobe qui recouvre aussi uniformément que possible leur surface.

- *des agents de rétention* : sachant que les éléments fins sont entraînés par l'eau d'égouttage (eaux blanches), il est nécessaire d'ajouter des composés aptes à les retenir au maximum sur la feuille. Ces composés peuvent être d'origine minérale (sulfate d'aluminium, aluminat de sodium), organique naturelle (plusieurs types d'amidons) ou synthétique (polyamine, polyamide, polyacrylamide...).

- *des produits améliorant la solidité du papier* tels que les amidons et féculs, les galactomannanes, les gélatines, les résines polyamide-épichlorhydrine...

- *des colorants*

- *des antimousses*

- *et des bactéricides et fongicides.*

Après l'ajout de ces différents agents, la pâte subit :

- une épuration afin d'éliminer les impuretés indésirables
- une dilution pour favoriser l'enchevêtrement homogène des fibres
- et une désaération puisque les bulles sont à l'origine de mousses (d'où l'ajout d'agents antimousses) et de la formation de floes.

La suspension fibreuse arrive alors au niveau de la machine à papier sur la toile à des vitesses comprises entre 2,5 et 6 m/s à travers une section rectangulaire allongée. Ce jet, qui sort entre deux lèvres, doit être homogène, lisse et stable dans le temps. La caisse de tête assure sa répartition et sa défloculation. C'est alors sur la toile sans fin que se constitue le réseau fibreux. Le mouvement saccadé de va et vient latéral de la toile facilite la formation homogène de la feuille de papier et son égouttage. Les fibres s'alignent dans le sens de déplacement du flot de pâte. Au bout de la toile, des caisses aspirantes perforées assurent l'aspiration de l'eau et de l'air. La feuille quitte alors la toile avec une siccité comprise entre 16 et 23%.

Au fur et à mesure que la feuille avance dans la machine, le matelas fibreux devient de plus en plus solide c'est-à-dire de plus en plus résistant. Comment expliquer la solidité à sec du papier ? Le papier étant un réseau composé d'eau, d'air et de cellulose, sa solidité dépend des fibres, de la répartition de celles-ci et surtout des liaisons entre elles.

Celles-ci sont essentiellement des liaisons hydrogène. Elles prennent naissance entre les nombreux groupements hydroxyles à la surface des fibres et fibrilles. Après le pressage et le séchage d'une nappe de fibres humides, ces dernières qui se trouvent côte à côte ont tendance à former des liaisons hydrogène entre les surfaces de la cellulose, ceci au fur et à mesure que l'eau est éliminée de la feuille.

En plus du développement des liaisons hydrogène, l'enchevêtrement mécanique est nécessaire afin d'obtenir la structure de la feuille et une certaine résistance à l'état humide. A ce propos, la théorie de Campbell reste valable : les différents effets de tension de surface créés lors du retrait de l'eau hors du matelas fibreux fournissent une force interne obligeant les surfaces des fibres adjacentes à rentrer en contact entre elles et favorisant de fortes liaisons entre elles. En milieu aqueux, les fibres cellulosiques ont tendance à se mettre en réseau à l'origine de la solidité initiale du matelas fibreux humide.

A la sortie de la toile, le passage par les presses permet de :

- conférer à la feuille humide, encore fragile, une certaine résistance
- et de diminuer la quantité d'eau à évaporer en sécherie qui est l'étape la plus onéreuse.

C'est ainsi que la feuille supportée par un feutre est introduite dans une pince formée par deux rouleaux, ce qui permet d'extraire l'eau. L'opération de pressage s'effectue à travers plusieurs presses successives. A la sortie, la siccité de la feuille est de 33 à 45%.

Enfin, le séchage permet d'évaporer l'eau résiduelle et la vapeur formée et d'atteindre une siccité de 93-95%. Le transfert de la chaleur s'effectue toujours de la source chaude vers la feuille humide par conduction ou convection. En plus du circuit de sécherie, une presse encolleuse ou « size press » peut être utilisée afin d'augmenter certaines caractéristiques mécaniques en déposant une faible quantité de composé tel que l'amidon.



### „ La finition (Figure 1-3)

A l'issue de la sécherie, la surface du papier présente des crêtes et des creux avec des pores de toutes tailles. Afin de rendre les surfaces unies, douces et brillantes, on effectue une opération de calandrage ou de lissage qui aplanit les surfaces par compression entre des laminoirs à rouleaux superposés.

### ... Le couchage (Figure 1-3)

Environ 40% des papiers impression-écriture sont « couchés ». L'opération de couchage consiste à déposer sur une ou deux faces d'une feuille de papier un enduit à base de pigments fins et d'adhésifs afin de :

- transformer la surface rugueuse et macroporeuse du papier en une face unie et microporeuse.
- et d'améliorer la blancheur du papier, son aspect et son toucher.

Elle s'effectue après le lissage. Les coucheuses peuvent être des presses encolleuses ou à lames métalliques. Après cette étape, le papier subit à nouveau un séchage avant d'être bobiné.

Ainsi, la fabrication du papier est une succession de nombreuses étapes à l'issue desquelles ce dernier a acquis de multiples caractéristiques dont la résistance à la pénétration à l'eau. Cette propriété, conférée par l'ajout d'agent de collage à la pâte à papier, va maintenant faire l'objet d'une étude plus détaillée.

## 2. LES AGENTS DE COLLAGE EN PAPETERIE

Rappelons que le papier est un matériau très hydrophile à cause de :

- La structure chimique de la cellulose, qui est un homo-polysaccharide composé d'unités  $\beta$ -D-glucopyranose liées entre elles par une liaison glycosidique  $\beta$ -(1-4). La cellulose possède donc de nombreux groupements hydroxyles polaires (Figure 1-4).
- La présence de fibres sous forme de micro-capillaires.
- et de nombreux pores.

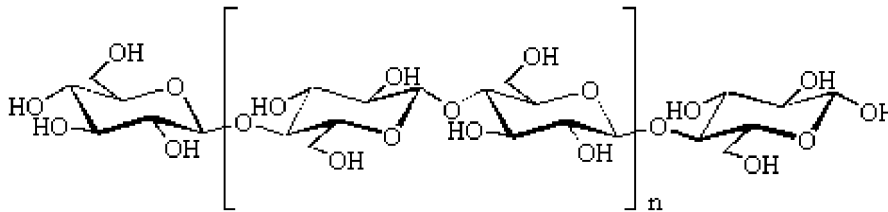


Figure 1-4 : Structure chimique de la cellulose

Le caractère hydrophile et polaire de la cellulose se traduit par une pénétration rapide de l'eau dans le papier<sup>(7)</sup>. Ce phénomène est retardé par l'hydrophobation du papier, dite opération de « *collage* » (ou « *paper sizing* » en anglais). Ainsi, la pénétration de liquides polaires, tels que l'eau ou les encres d'écriture, est régulée par le recouvrement des fibres par une substance hydrophobe<sup>(8)</sup>. Ces dernières, appelées agents de collage, sont généralement ajoutées à la pâte à papier et retenues par la fibre dans la partie humide du procédé papetier (collage interne). Elles peuvent aussi être appliquées en surface dans la partie sèche du procédé (collage de surface)<sup>(9)</sup>.

Le collage interne, le plus courant, est utilisé en papeterie depuis 1807. Pour répondre aux besoins de protection de la cellulose, les agents hydrophobes doivent répondre à 5 grands critères. Ils doivent être<sup>(10,11)</sup> :

- très retenus dans les fibres,
- distribués uniformément,
- capables de former des surfaces hydrophobes,
- ancrés au sein de la structure de la cellulose
- et chimiquement inertes envers les substances liquides présentes.

## 2.1. Les agents de collage utilisés à l'échelle industrielle

Trois grandes familles de composés sont utilisées comme agents de collage interne. Elles peuvent être classées selon leurs conditions de pH d'utilisation :

- En milieu acide, les résines de colophane, qui s'associent à la cellulose essentiellement par attraction électrostatique.
- En milieu neutre ou alcalin (conditions normales en papeterie), les ASA et les Alkyles Cétènes Dimères (A.K.D. : Alkyl Ketene Dimer) qui se fixent par liaison covalente sur la cellulose.

D'un point de vue économique, le marché mondial des agents de collage se chiffrait, en 1999, à environ 1 milliard de livres sterling<sup>(12)</sup>. 150 000 tonnes d'agent de collage interne, au prix unitaire variant de 3 à 30 £ le kilo, sont utilisés chaque année. La répartition de la consommation mondiale pour chaque type d'agent de collage en 1999 est donnée dans la Figure 1-5.

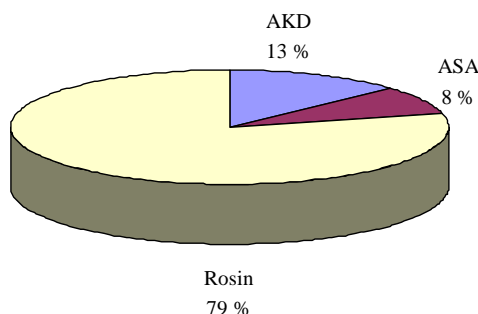


Figure 1-5 : Marché mondial du collage en 1999<sup>(12)</sup>.

L'utilisation du collage acide reste donc prédominante. Au niveau mondial, les plus gros consommateurs d'agent de collage, toutes catégories confondues, sont l'Europe et l'Amérique du Nord (Figure 1-6).

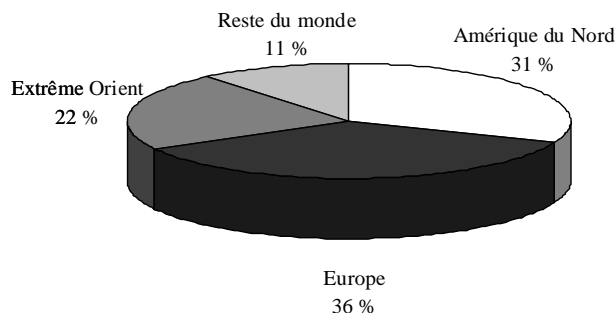


Figure 1-6 : Répartition mondiale de la consommation en agents de collage en (1999)<sup>(12)</sup>.

Aux USA, parmi les agents de collage neutres/basiques, les ASA sont utilisés majoritairement tandis qu'en Europe, ils ne représentent que 10% du marché. A titre indicatif, le prix de l'ASA est environ de 3000 €/par tonne.

### 2.1.1. Le collage acide avec les résines de colophane

La colophane se trouve dans la résine du pin maritime à raison de 75 %. Elle est constituée à 80-90 % d'acides résiniques, dont la formule brute est  $C_{19}H_{29}COOH$ <sup>(13)</sup>. Elle est communément appelée par sa dénomination anglophone « *rosin* », parfois francisée en « *rosine* ». Les principaux composants en sont : l'acide abiétique (7 isomères) et l'acide D-pimarique (3 isomères) (Figure 1-7).

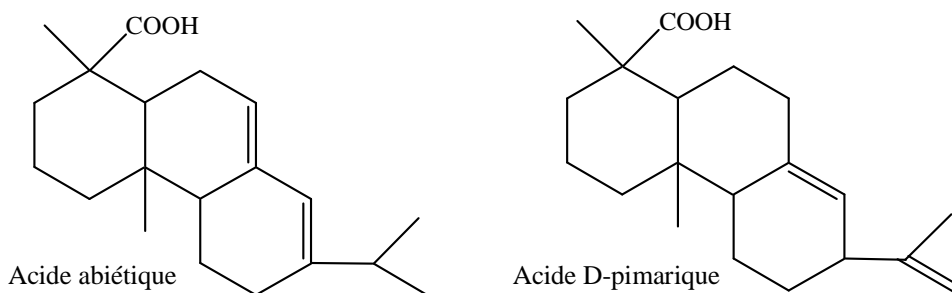


Figure 1-7 : Structure générale des acides résiniques (colophane).

La partie hydrophobe, représentée par les trois cycles hydrocarbonés, confèrera la résistance aux liquides polaires, et donc à l'eau, si elle est orientée de manière adéquate. Il est possible d'améliorer l'efficacité de collage de la colophane en faisant réagir les acides résiniques avec l'anhydride maléique ou l'acide fumarique pour former un acide tricarboxylique. Cette réaction stéréospécifique, qui est une cycloaddition de type Diels-

Alder, ne peut être appliquée qu'aux isomères *cis* de l'acide abiétique qui ont deux doubles liaisons conjuguées<sup>(8,9)</sup>. Le produit obtenu est appelé « résine fortifiée » (Figure 1-8). Ce dernier présente de meilleures capacités de collage et est donc le plus utilisé en papeterie.

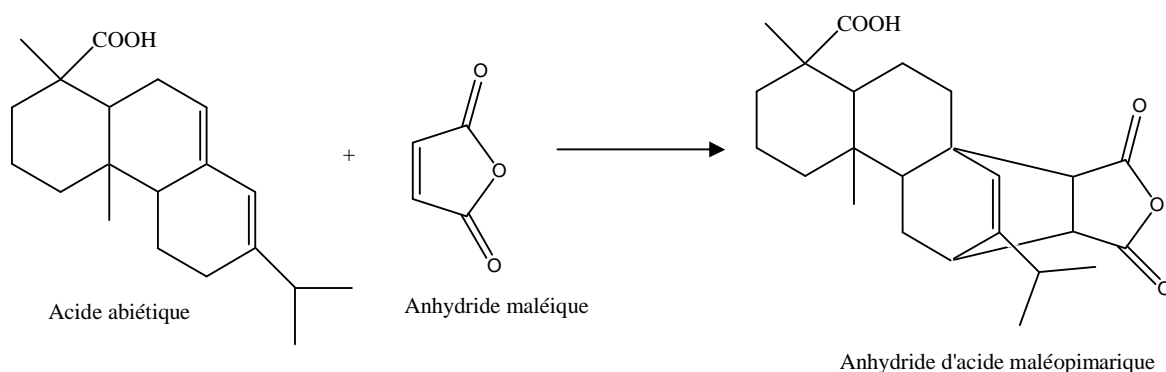


Figure 1-8 : Réaction de « fortification » de l'acide abiétique.

La localisation des zones à caractère hydrophobe des résines de colophane fortifiées peut être mieux visualisée par une représentation 3-D de la molécule (Figure 1-9).

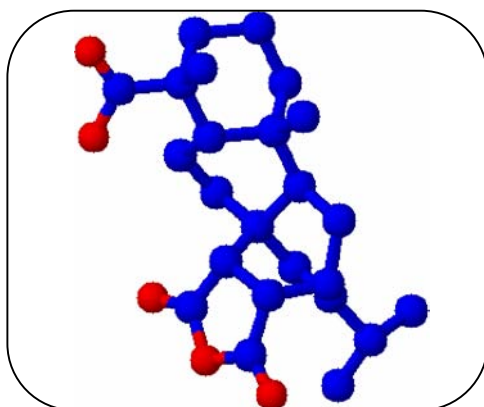


Figure 1-9 : Représentation 3-D de l'acide abiétique fortifié (anhydride d'acide maléopimarique).

Les fibres de cellulose en suspension dans l'eau présentent un caractère anionique en raison de la présence de groupements hydroxyles dans leur structure chimique. Les résines de colophane sont elles aussi anioniques et n'ont donc pas d'affinité inhérente pour les composés cellulosiques. C'est pourquoi on rajoute du sulfate d'aluminium (appelé « alum » en papeterie) à la pulpe de cellulose. Il y a alors formation d'un sel d'aluminium insoluble avec la résine. En milieu acide, ce sel chargé positivement est adsorbé et retenu par les fibres chargées négativement<sup>(14,15)</sup> (Figure 1-10).

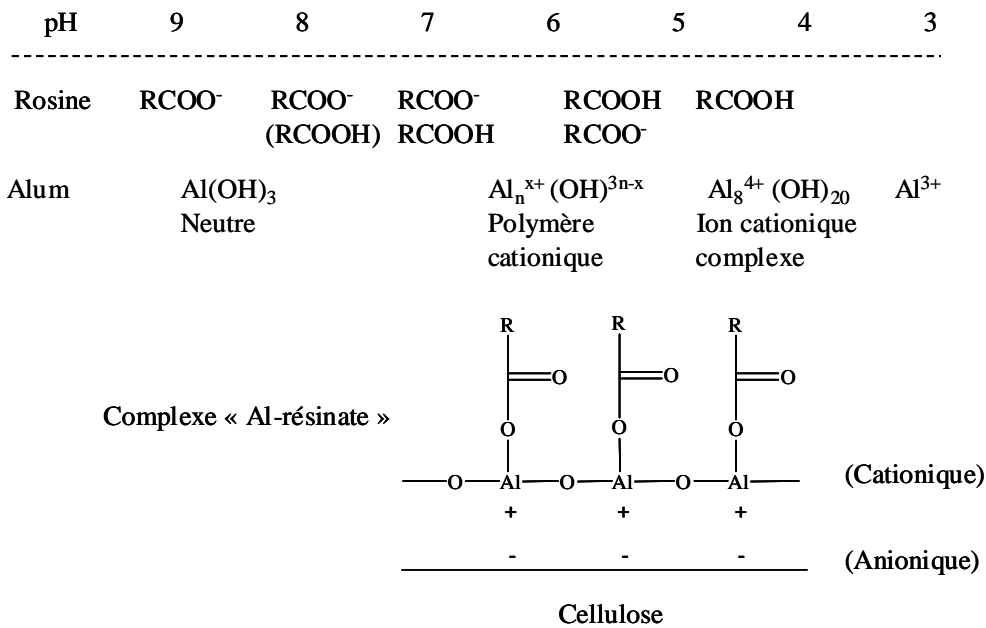


Figure 1-10 : Principe du collage du papier avec des résines de colophane<sup>(14)</sup>.

### 2.1.2. Le collage neutre ou basique par l'AKD

Les AKD ont été décrits dès 1956<sup>(16)</sup>. Ils sont issus de la dimérisation de chlorures d'acides gras ayant entre 14 et 18 atomes de carbone. La dimérisation s'effectue par déhydrohalogénéation du chlorure d'acide en présence de triéthanolamine dans un solvant organique (Figure 1-11).

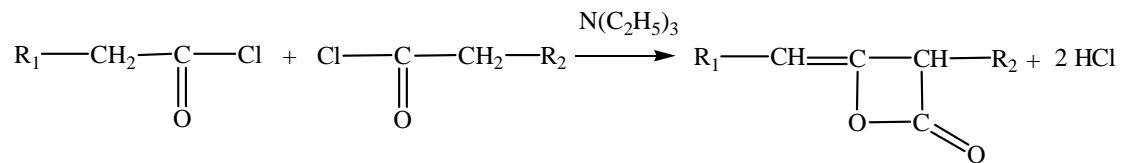


Figure 1-11 : Synthèse des AKD ; R = chaîne carbonée en C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub>.

Le choix du chlorure d'acide détermine le point de fusion de l'AKD obtenu. Ceux qui sont insaturés conduisent à un AKD liquide tandis que les structures saturées deviennent des composés solides à température ambiante. L'AKD commercial est, pour des raisons économiques, synthétisé à partir de chlorure de stéaroyle technique et possède une température de fusion de 50°C. L'amélioration des propriétés de collage a été démontrée pour des AKD ayant des points de fusion de l'ordre de 30-40°C<sup>(17)</sup>. L'efficacité du collage augmente avec la longueur de la chaîne carbonée, jusqu'à 14 atomes de carbone<sup>(11)</sup>.

Une représentation en trois dimensions d'une molécule d'AKD permet de mieux localiser les zones lui conférant un caractère hydrophobe (Figure 1-12).

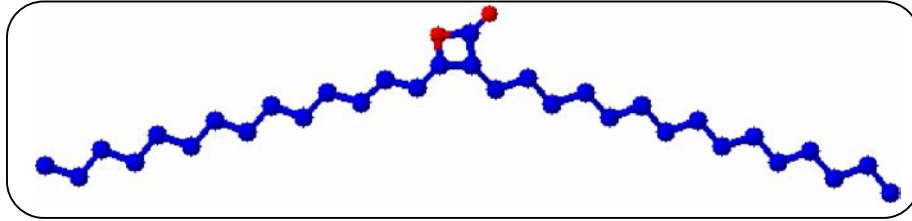


Figure 1-12 : Représentation 3-D d'une molécule d'AKD issue de la dimérisation du chlorure de stéaroyle.

Dans ce cas, le collage se fait par réaction entre la fonction lactone de l'AKD et les groupements hydroxyles de la cellulose, ce qui conduit à des  $\beta$ -céto-esters (Figure 1-13)<sup>(18-20)</sup>. Les queues hydrophobes se retrouvent alors orientées et immobilisées vers l'extérieur de la fibre.

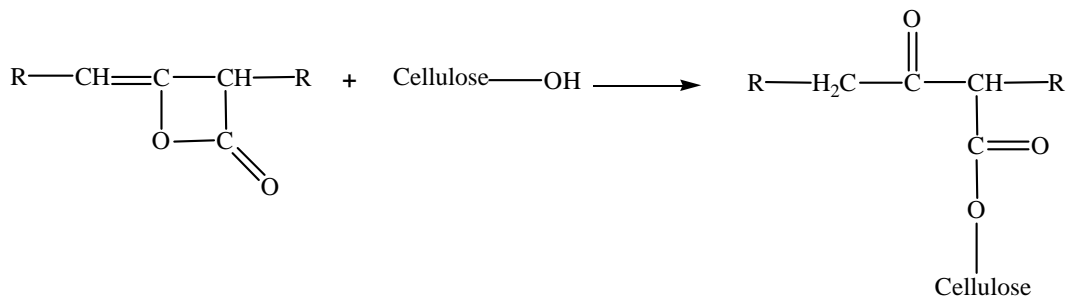


Figure 1-13 : Réaction de collage du papier par l'AKD.

Cette réaction est lente, de cinétique de pseudo ordre 1<sup>(19)</sup>. Elle peut être accélérée par catalyse alcaline, par exemple à l'aide d'ions bicarbonates qui favorisent le transfert d'un proton du groupement hydroxyle de la cellulose vers l'AKD<sup>(21)</sup>. Il permet également d'augmenter la rétention de l'AKD sur la surface des fibres pour qu'il soit mieux distribué<sup>(22)</sup>. La réaction peut aussi être favorisée par traitement thermique. La diffusion et la migration des agents de collage vers la surface des fibres sont alors améliorées.

Le phénomène de collage par l'AKD continue bien après que la feuille ait été retirée de la machine à papier. Il est ainsi dépendant des conditions de séchage et de conditionnement du papier.

L'AKD est utilisé sous forme d'émulsion contenant de l'amidon cationique et une petite quantité de tensioactif<sup>(9,23)</sup>. La granulométrie optimale est de l'ordre de 0,5-2  $\mu\text{m}$  avec une moyenne à 1  $\mu\text{m}$  afin d'obtenir un collage optimal<sup>(11)</sup>. L'AKD s'hydrolyse lentement en

$\beta$ -céto-acide. Ce dernier peut à son tour se décomposer en cétone après décarboxylation. Cette dernière ne contribue pas au collage mais ne lui est pas non plus défavorable (Figure 1-14).

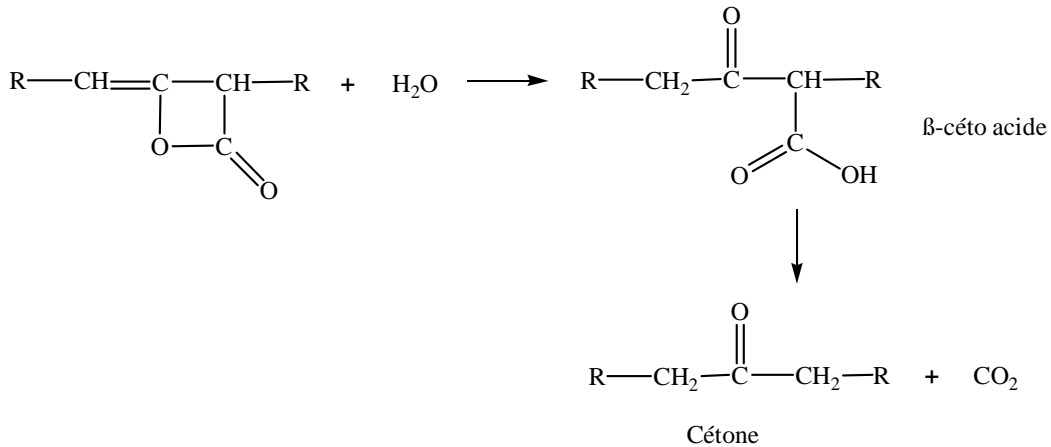


Figure 1-14 : Réaction d'hydrolyse de l'AKD en cétone.

Une comparaison des cinétiques des réactions d'estérification de la cellulose et d'hydrolyse de l'AKD a été menée par Marton<sup>(24)</sup> (Tableau 1-1).

On constate qu'à température ambiante, la réaction d'estérification de la cellulose est plus rapide que la réaction d'hydrolyse. Toutefois, à des températures plus élevées, le taux d'hydrolyse augmente car l'énergie d'activation de cette réaction est deux fois supérieure à celle de l'estérification<sup>(25)</sup>. De ce fait, les émulsions d'AKD doivent être conservées à basse température.

T (°C)	Estérification		Hydrolyse		k <sub>ester</sub> /k <sub>hydro</sub>
	k × 10 <sup>3</sup>	t <sub>1/2</sub>	k × 10 <sup>3</sup>	t <sub>1/2</sub>	
30	117	6	5	140	25
50	405	1.7	26	27	15
70	2160	0.3	200	3.5	10
Energie d'activation (kJ/mole)	Estérification		Hydrolyse		
	55		105		

Tableau 1-1 : Comparaison des cinétiques d'estérification et d'hydrolyse pour l'AKD selon MARTON<sup>(24)</sup>.



### 2.1.3. Le collage neutre ou basique par les ASA

Les ASA (Anhydrides Alkényles Succiniques) utilisés pour le collage industriel sont synthétisés en deux étapes<sup>(9,26-29)</sup> :

- Tout d'abord, les oléfines insaturées linéaires ou ramifiées sont isomérisées afin de déplacer aléatoirement la double liaison depuis la position  $\alpha$ . Ceci permettra d'obtenir un ASA liquide à température ambiante. La longueur de chaîne optimale est comprise entre 14 et 20 carbones. Une chaîne linéaire ayant de 16 à 18 atomes de carbone améliore le collage.
- Ensuite, le mélange d'alcènes isomérisés est mis en contact de l'anhydride maléique pour former l'ASA. L'anhydride maléique et les alcènes n'ayant pas réagi sont enfin éliminés.

Une représentation tridimensionnelle d'une molécule d'ASA d'octadécène est donnée dans la Figure 1-15.

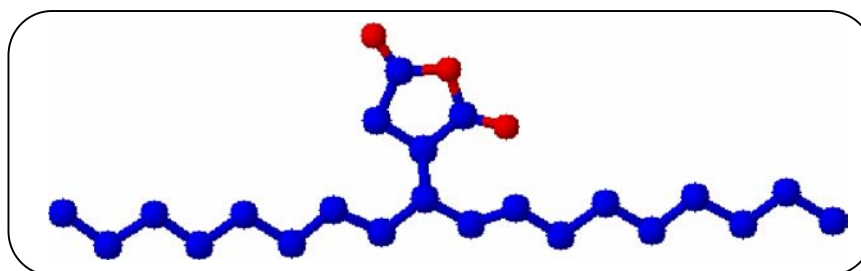


Figure 1-15 : Représentation 3D d'une molécule d'ASA de chaîne carbonée en C<sub>18</sub>.

L'ASA doit réagir avec les fibres en formant des liaisons esters avec les hydroxyles accessibles de la cellulose et des résidus hémicelluloses. Les chaînes hydrocarbonées sont orientées vers l'extérieur de la feuille, ce qui lui confère un caractère hydrophobe (Figure 1-16).

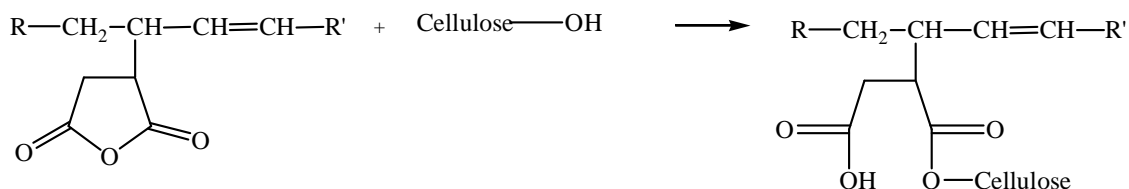


Figure 1-16 : Réaction de collage du papier par l'ASA.

Le collage est rapide. La feuille est encollée dès l'étape de séchage. Le collage est considéré comme total après le passage de la feuille dans les presses.

Dans ce cas également on peut avoir hydrolyse de l'ASA (Figure 1-17). En effet, il est ajouté sous forme d'émulsion aqueuse. Le diacide formé, généralement appelé « *ASA*Acide », peut former des sels ( $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ ). Il est alors défavorable au collage et peut être responsable de la rupture de l'émulsion.

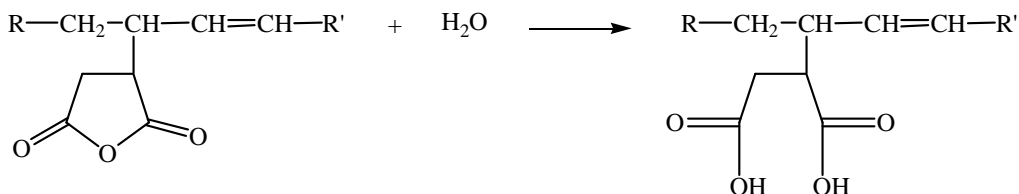


Figure 1-17 : Réaction d'hydrolyse de l'ASA : formation d'un diacide (ASAAcide).

L'émulsion doit donc être utilisée rapidement après sa préparation. Elle est préparée sur site. La taille optimale des particules est comprise entre 0,5 et 3  $\mu\text{m}$ . Des particules de taille inférieure à 0,5  $\mu\text{m}$  sont plus difficiles à produire et subissent des taux d'hydrolyse plus importants tandis que des particules de taille supérieure à 3  $\mu\text{m}$  ont tendance à casser l'émulsion et à conduire à des dépôts. L'optimum se situerait entre 1 et 2  $\mu\text{m}$ <sup>(30)</sup>. Une méthode de suivi rapide de la qualité de l'émulsion en industrie fut proposée par CHEN en 1986. Elle repose sur la mesure de la turbidité de l'émulsion qui dépend de la taille des particules : plus ces dernières sont petites, plus la turbidité est importante<sup>(31)</sup>.

L'obtention d'une émulsion stable, de granulométrie optimale dépend essentiellement de la formulation. A cette fin, on rajoute généralement des molécules d'amidon cationique<sup>(26,32)</sup>. Les gouttelettes d'ASA, ainsi que les charges sont entourées par les particules d'amidon cationique qui leur confèrent une charge positive et donc améliore la rétention de l'ASA sur les fibres de surface chargées négativement<sup>(22)</sup>. De plus, l'amidon cationique forme une barrière stérique efficace qui limite les collisions entre les gouttes d'ASA<sup>(33)</sup>. La rupture de l'émulsion est ainsi retardée. Plus le degré de substitution de l'amidon cationique est élevé, plus le collage est efficace. Les émulsions contenant de l'amidon cationique sans tensioactif restent stables à température ambiante et à pH 2,5 pendant plusieurs heures. L'ajout d'un tensioactif permet de diminuer la taille des gouttelettes et d'assurer ainsi une meilleure distribution des particules<sup>(33,34)</sup>. Par contre, certains tensioactifs diminuent le degré de collage ou moussent. Dans ce cas, si l'énergie mécanique est suffisante pour assurer une bonne distribution dans la taille des particules, il est préférable de s'abstenir d'en utiliser.

Les agents de stabilisation autres que les amidons cationiques ainsi que les compositions des émulsions correspondantes sont mentionnés dans le Tableau 1-2.

Référence	Agents stabilisateurs de l'émulsion	Présence de tensioactif	Composition de l'émulsion
(35)	Polyoxyalkylène	Non	5-10% Polyoxyalkylène 90-95% ASA
(36)	Polyoxyalkylène	Oui	5-17% Polyoxyalkylène + tensioactif anionique 83-95% ASA
(37,38)	Lanoline éthoxylée	Non	1-20% Lanoline éthoxylée 80-99% ASA
(39,40)	Huile de ricin éthoxylée	Non	1-15% Lanoline éthoxylée 85-99% ASA
(41)	-Polymères cationiques solubles dans l'eau -Amidon cationique	Oui	40 à 99,9% H <sub>2</sub> O 0.01 à 40% ASA 0.01 à 10% polymère 0.01 à 10% amidon
(42)	Polymères cationiques issus de l'addition de vinyles	Oui	50 à 99,9% H <sub>2</sub> O 0.01 à 40% ASA 0.01 à 10% polymère 0 à 10% tensioactif
(43)	- Polyacrylamide cationique - Huile minérale	Oui	90 à 92% ASA 2 à 3% tensioactif 2,5 à 4% huile minérale 2,5 à 4% polymère
(44)	Gomme naturelle	Non	60 à 99% H <sub>2</sub> O 0,1 à 20% ASA 0,01 à 20% gomme
(45)	Coacervat colloïdal	Non	

Tableau 1-2 : Les agents de stabilisation de l'émulsion d'ASA.

Ainsi, nous constatons que les polymères cationiques synthétiques servent de stabilisants. Ils sont aussi appelés « *promoteurs* »<sup>(9)</sup> puisqu'ils permettent de promouvoir les interactions électrostatiques entre les particules d'ASA de l'émulsion et les fibres cellulosiques<sup>(46)</sup>.

De façon générale, les paramètres qui affectent l'hydrolyse de l'ASA sont le pH, la température et le temps de contact<sup>(47)</sup>. Il est nécessaire de conserver les émulsions à des températures et des pH les plus bas possibles avant leur utilisation. Les ASAcides se retrouvent dans les eaux blanches du procédé (eaux d'égouttage) sous forme de sels de calcium et de magnésium qui forment des dépôts collants. En présence d'une petite quantité d'alum, le sel est non collant et est retenu par les fibres sans participer au collage. Ces ions aluminium permettent aussi la stabilisation des particules d'ASA<sup>(28,48)</sup>. Ainsi, l'alum augmente l'efficacité de collage en limitant la quantité d'ASA à utiliser<sup>(22,49)</sup>.

Afin d'améliorer l'efficacité de collage, il est également possible :

- de modifier la structure de l'ASA par déshydratation en présence de polyalkylène polyamine. Ce nouvel agent de collage aurait de meilleures propriétés à des températures élevées<sup>(50)</sup>.
- d'ajouter une substance hydrophobe non alkoxylée: ester d'acides gras, triglycéride, hydrocarbure, ester ou amide dérivés de l'ASA par réaction avec un alcool et une amine respectivement, huile de silicone, alcool<sup>(51)</sup>.
- de mélanger l'ASA classique avec le produit de décarboxylation issu de la synthèse entre une molécule d'alcène et 2 molécules d'anhydride maléique. Ce produit décarboxylé permettrait de contrôler efficacement la taille des particules (Figure 1-18)<sup>(52)</sup>.

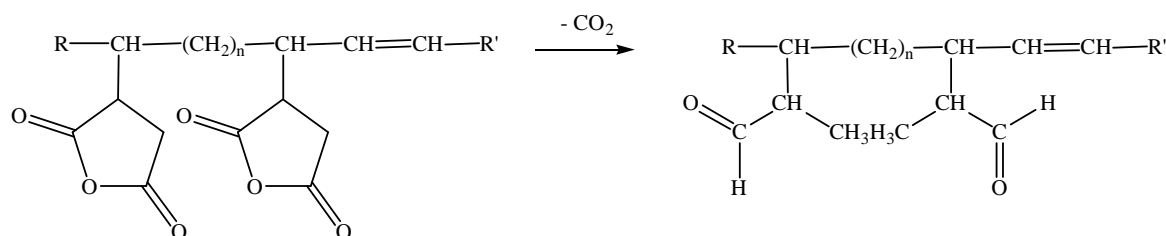


Figure 1-18 : Obtention des produits de décarboxylation pour le collage<sup>(52)</sup>.

Si on considère maintenant l'efficacité de collage en fonction de la structure de l'ASA, il faut noter que pour les chaînes alkényles en  $C_{12}$  et  $C_{14}$ , les résultats de collage sont identiques que l'insaturation soit en position  $\alpha$  ou qu'il y ait eu isomérisation préalable<sup>(53)</sup>. Par contre, pour des chaînes en  $C_{16}$  ou  $C_{18}$ , la forme isomérisée présente un meilleur collage<sup>(26,32,53)</sup>. Ceci pourrait s'expliquer par la liberté de mouvement des chaînes alkényles par rapport au motif anhydride. Dans le cas de chaînes alkényles plus longues, la mobilité est améliorée<sup>(53)</sup>.

Cette conclusion est confortée par une étude de SMITH<sup>(54)</sup> qui compare les performances de collage de différents ASA issus d'alcènes de longueur de chaîne alkényle variable pour lesquelles l'insaturation se déplace le long de la chaîne alkényle. Les meilleurs résultats sont obtenus pour des ASA issus d'octadéc-8-ène ( $C_{18}$ ) et d'hexadéc-7-ène ( $C_{16}$ ). Pour avoir un collage effectif, une des chaînes aliphatiques de l'ASA doit « couvrir » le groupement hydrophile de l'acide carboxylique tandis que l'autre donnerait le caractère hydrophobe à la cellulose greffée<sup>(54)</sup>.

Grâce à la modélisation moléculaire, il a pu être démontré que les ASA possédant une insaturation terminale sont plus linéaires et flexibles que les ASA d'insaturation centrale. Ils couvrent donc une surface spatiale plus grande<sup>(55)</sup>. Une fois greffé à la cellulose, l'ASA d'insaturation centrale serait donc plus rigide que l'ASA ayant une insaturation terminale. Ce dernier protégeant une plus grande surface de la fibre de cellulose, il serait plus efficace que l'ASA d'insaturation terminale.

Actuellement, on utilise de préférence des mélanges d'oléfines ayant des longueurs de chaînes aliphatiques comprises entre C<sub>16</sub> et C<sub>18</sub>, des configurations ainsi qu'une répartition des insaturations prédéfinies<sup>(56-58)</sup>.

#### ***2.1.4. Comparaison des différents agents de collage industriels***

Le collage, neutre ou basique, caractéristique des ASA et des AKD, remplace progressivement le collage acide. Plusieurs raisons justifient ce changement<sup>(9,10,16,59-61)</sup> :

- ∅ Le carbonate de calcium, charge ajoutée au papier très peu coûteuse et très intéressante d'un point de vue blancheur, peut être utilisé en grande quantité alors qu'il est partiellement détruit par le procédé acide.
- ∅ Le collage s'effectue par réaction avec la cellulose et non plus par dépôt sur cette dernière. Il est ainsi plus efficace.
- ∅ Les agents basiques sont utilisés en quantité cinq fois moindres que les résines de colophane.
- ∅ Les caractéristiques mécaniques et la tenue au vieillissement du papier sont améliorées.
- ∅ Les pâtes chimiques peuvent être raffinées plus rapidement, d'où une consommation d'énergie diminuée.
- ∅ Enfin, les matières en suspension dans les effluents sont réduites.

Tous ces avantages ont compensé les dépenses inhérentes aux changements de technologie.

La comparaison de l'efficacité de l'ASA et de l'AKD comme agents de collage peut se résumer par les caractéristiques suivantes<sup>(22,61)</sup> (Tableau 1-3).

Caractéristiques	Collage par l'AKD	Collage par l'ASA
Taux de réaction	Lent à modéré avec les fibres et l'eau	Très rapide avec les fibres et l'eau
Etat physique	Produit solide hydrolysable	Produit liquide hydrolysable
Réactivité du produit hydrolysé	Non réactif	Cause des problèmes de dépôts et est défavorable au collage
Etat à la réception en papeterie	Emulsion (8-12% de solide)	Produit huileux nécessitant une émulsification sur site
Stabilité de l'émulsion	Plusieurs mois	Plusieurs heures
Développement du collage	1-12 h sous conditions naturelles	Immédiatement sur machine à papier
Tolérance à l'alum	Faible	Elevée
Echelle d'efficacité pH	Neutre à alcaline	pH = 5-9

Tableau 1-3 : Comparaison des caractéristiques des agents de collage basiques<sup>(22,61)</sup>.

L'ASA permet donc d'accéder à un collage rapide avec une grande tolérance envers des charges telles que l'alum. Les constantes cinétiques de la réaction d'estérification entre l'agent de collage et la cellulose ont été respectivement évaluées sur des modèles à  $3,4 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$  et à  $4,8 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$  pour l'ASA et l'AKD<sup>(62)</sup>. L'ASA est donc l'agent de collage qui réagit le plus rapidement avec la cellulose. Par contre, le problème majeur avec l'ASA est sa grande réactivité à l'hydrolyse, ce qui implique des contraintes techniques importantes<sup>(63,64)</sup>. Malgré cet inconvénient, on observe de nos jours une utilisation majoritaire de l'ASA, surtout dans le marché Nord-américain.

## **2.2. Les méthodes de collage alternatives**

En marge du collage industriel à grand tonnage, d'autres molécules ont été développées afin de conférer un caractère hydrophobe au papier.

### ***2.2.1. Collage par les anhydrides d'acides gras***

Ce type d'agent de collage fut brièvement utilisé pour le collage interne en Amérique du Nord<sup>(65)</sup>. Il est obtenu à partir d'acides gras en C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>. Les différentes réactions se produisant alors avec la cellulose et un additif papetier dénommé PAE (résine de polyamideamine-épichlorohydrine) sont résumées dans la Figure 1-19.

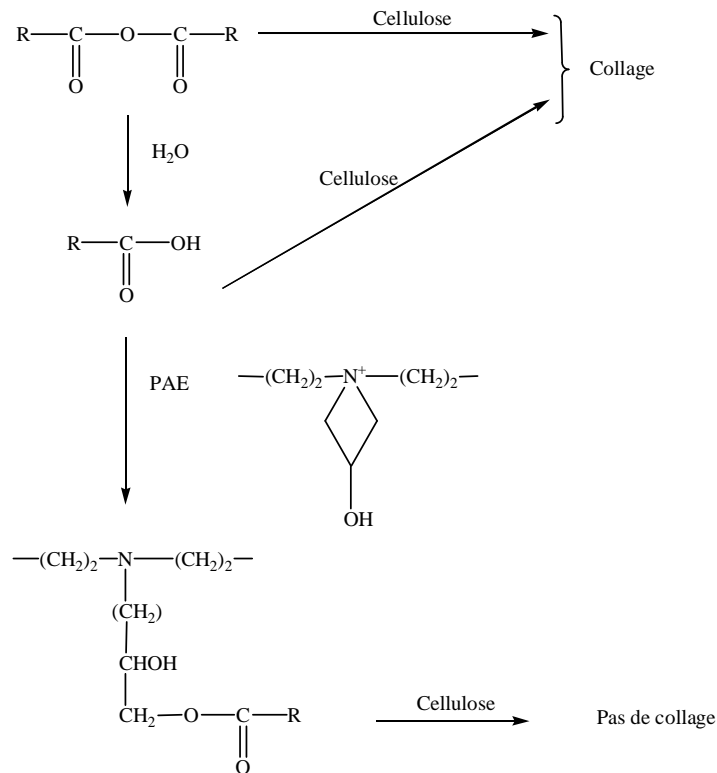


Figure 1-19 : Schéma de collage avec des anhydrides d'acides gras.

Cet agent de collage est moins réactif que l'ASA et l'AKD certainement à cause de sa plus grande hydrophobicité et de sa plus faible réactivité vis-à-vis de l'eau.

En absence de PAE, les composés anhydride et acide (provenant de l'hydrolyse) contribueraient tous les deux au collage. Par contre, en présence de PAE, des liaisons esters se forment entre cette résine et les acides. Ces agents ne contribueraient pas au collage.

### 2.2.2. Collage par l'acide stéarique

L'utilisation de l'acide stéarique ( $C_{18:0}$ ) comme agent de collage est limité à des papiers spécialisés tels que le papier photo<sup>(66)</sup>. La méthode d'utilisation est similaire à celle des résines de colophane mais de coût plus élevé. Contrairement aux résines, cet acide ne s'oxyde pas et possède d'excellentes qualités de blancheur et de clarté.

Le collage s'effectue, en condition acide, par l'intermédiaire du stéarate d'aluminium (complexe issu de l'ajout de sel d'aluminium) en 3 étapes :

1. Formation d'un précipité de basse d'énergie
2. Dépôt du précipité à la surface des fibres

3. Conversion, en conditions humide et chaude, de l'ensemble mouillé (précipité-surface de la fibre) en une surface stable de basse énergie.

L'acide stéarique utilisé est un produit technique contenant d'autres acides gras. La composition du mélange influence les capacités de collage. Il est meilleur quand la longueur de la chaîne alkyle augmente. L'acide béhénique (C<sub>22:0</sub>) serait plus efficace que les acides stéarique et isostéarique<sup>(67)</sup>. Cependant, avec un mélange 50/50 stéarique-palmitique, l'influence de la longueur de chaîne est minimisée.

### 2.2.3. Collage avec des composés végétaux maléinisés

HISKENS et DUDLEY<sup>(68)</sup>, ont déposé, en 1979, pour le compte de Tenneco Chemicals, un brevet concernant les produits de réaction entre l'anhydride maléique et le radical oléyle, présent soit sous forme d'acide oléique, soit sous forme d'oléate d'alkyle (Figure 1-20).

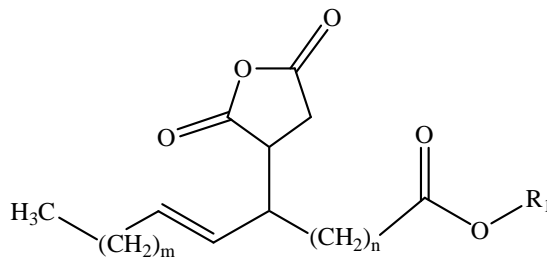


Figure 1-20 : Agents de collage issus de composés végétaux maléinisés ;  
(n+m)=13 et R1 = (H ; C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> linéaire ou ramifié)<sup>(68)</sup>.

Les meilleurs résultats de collage ont été obtenus avec l'oléate d'octyle maléinisé.

Des résultats intéressants ont aussi été mentionnés à partir d'huile végétale maléinisée.

Les huiles d'abrasin, de lin, d'olive et de ricin sont les plus performantes.

Les avantages de ces agents de collage sont les suivants :

- Ø Ils confèrent au papier une bonne résistance aux solutions acides comme les encres acides ou les acides citrique ou lactique.
- Ø Ils peuvent être utilisés pour la fabrication de papiers destinés à la production d'articles pour usage alimentaire, en raison de leur préparation à partir d'oléates «maléinisés», dérivés de substances naturelles comme l'huile d'olive.
- Ø Ils conviennent au collage dans des conditions alcalines.
- Ø Ils ne diminuent pas la résistance du papier et augmentent celle des feuilles finies.



- Ø Des conditions de séchage modérées sont suffisantes afin d'obtenir un plein effet d'encollage.

#### 2.2.4. Collage par des « produits de la réaction de Diels-Alder »

La société Cognis a mis à jour, en 1999<sup>(69)</sup>, des agents de collage obtenus par la fortification de résines estérifiées ou de dimères d'acides gras par l'anhydride maléique. L'addition de Diels-Alder a alors lieu entre un anhydride dicarboxylique insaturé (anhydride maléique) et un ester de résine et/ou un dimère d'acide gras préalablement estérifié par un alcool de C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub>.

Des exemples de molécules obtenues par ce procédé sont donnés dans la Figure 1-21.

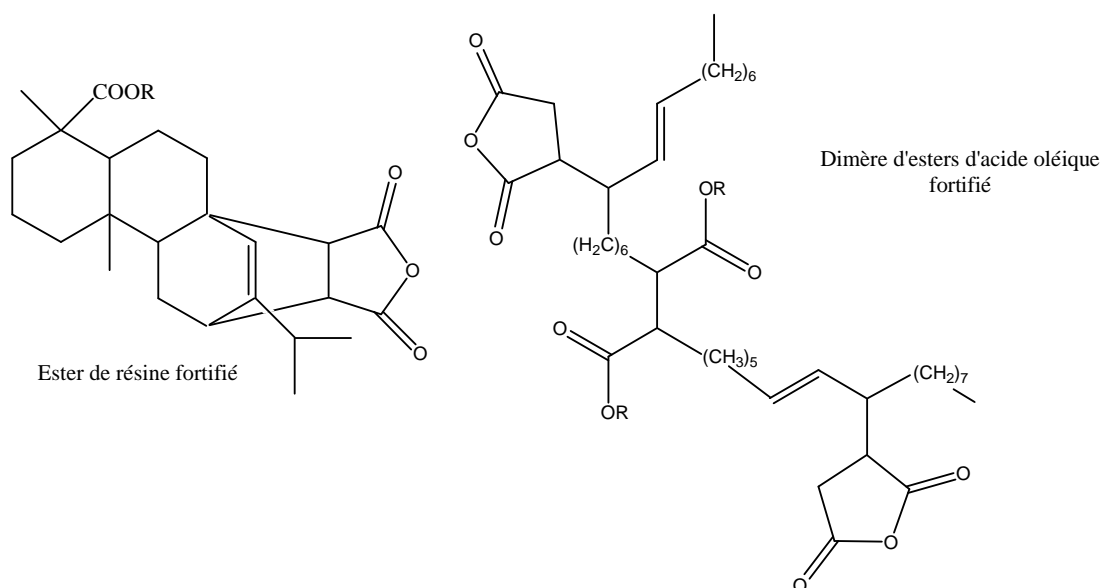


Figure 1-21 : Exemples d'agents de collage issus de la réaction de Diels-Alder<sup>(69)</sup>.

Les agents de collage les plus efficaces sont les produits issus de la fortification des résines estérifiées par des alcools en C<sub>8</sub> (octanol et 2-éthylhexanol) et des dimères d'acides gras estérifiés par le méthanol. Ces molécules peuvent être utilisées seules ou mélangées avec les agents de collage classiques tels que les AKD ou les ASA.

#### 2.2.5. Collage par des esters de polyols et des glycérides

BEHLER et coll.<sup>(70)</sup> ont travaillé sur l'obtention d'agents de collage à partir d'acides gras estérifiés par des polyols éthoxylés tels que le glycérol, l'éthylène glycol ou des sucres.

Ils ont ainsi breveté l'utilisation de « *glycérides partiels* » pour le collage, plus particulièrement de mono et diglycérides à base d'acides gras tels que l'acide oléique, linoléique, stéarique ayant réagi avec l'oxyde d'éthylène.

Ces agents de collage peuvent être utilisés en l'état ou additionnés d'ASA ou d'AKD.

Ces méthodes de collage alternatives, malgré leurs intérêts liés à l'utilisation de ressources renouvelables, n'ont donné lieu qu'à des applications ponctuelles. L'ASA et l'AKD restent majoritaires.

Actuellement, la consommation d'ASA comme agent de collage est en augmentation dans les papeteries nord-américaines. Les entreprises européennes se tournent donc elles aussi vers l'ASA. Puisque l'ASA d'origine pétrochimique est le seul utilisé à l'échelle industrielle, nous pouvons émettre l'hypothèse que le développement d'un produit nouveau d'origine végétale, possédant des capacités de collage identiques devrait intéresser les papeteries européennes comme nouvelle source d'approvisionnement. C'est pour cette raison que notre intérêt se portera uniquement sur les ASA d'origine végétale en tant qu'agent de collage. C'est ainsi que nous allons présenter tout d'abord leurs méthodes de préparation et leurs autres domaines d'applications envisageables.

### **3. GENERALITES SUR LES ASA D'ORIGINE PETROCHIMIQUE ET VEGETALE**

Les Anhydrides Alkényles Succiniques (Alkenyl Succinic Anhydrides en anglais, abrégé en ASA) sont des molécules de synthèse issues de la ène-réaction entre l'anhydride maléique (énophile) et un alcène non conjugué possédant un hydrogène en position allylique (Figure 1-22). R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent des atomes d'hydrogène ou bien des chaînes aliphatiques.

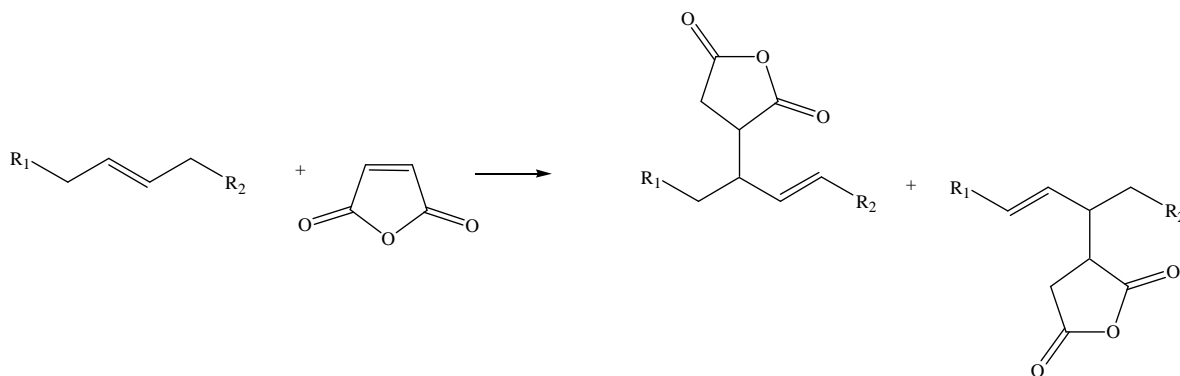


Figure 1-22 : Réaction de synthèse des ASA ; R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> =H, chaînes aliphatiques.

Une présentation des premières études réalisées sur les ASA nous permettra de mieux fixer les bases de la réflexion qui ont ensuite servi pour l'élucidation de la formation des ASA et qui restent valables de nos jours pour l'établissement de corrélations structures-propriétés.

Il est également important de signaler que les travaux portant sur la structure et le mécanisme réactionnel de formation des ASA ont été réalisées principalement à partir d'alcènes d'origine végétale (réaction souvent appelée « *maléinisation* ») tandis que ceux portant sur les conditions de synthèse ont utilisé comme substrat des alcènes d'origine pétrochimique (oléfines).

#### **3.1. Bilan bibliographique des travaux réalisés sur l'ASA**

De nombreux auteurs se sont intéressés dès 1930 à la réaction entre l'anhydride maléique et les corps gras insaturés issus d'huiles végétales, d'une part pour le potentiel des produits obtenus et, d'autre part, afin de déterminer le mécanisme réactionnel (Tableau 1-4).

Sur ce dernier point, la plupart des études comparent la réactivité des systèmes conjugués et non conjugués vis-à-vis de l'anhydride maléique.

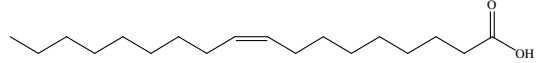
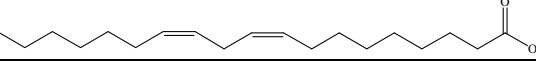
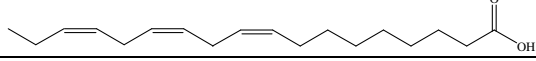
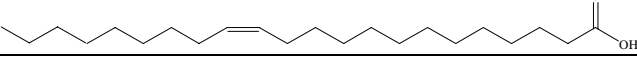
Nom courant	Formule dénomminative	Position de la double liaison	Formule développée
Acide oléique	C <sub>18:1 Δ9</sub>	9 <i>cis</i>	
Acide linoléique	C <sub>18:2 Δ9,12</sub>	9, 12 <i>cis</i>	
Acide linoléique	C <sub>18:3 Δ9,12,15</sub>	9, 12, 15 <i>cis</i>	
Acide érucique	C <sub>22:1 Δ13</sub>	13 <i>cis</i>	

Tableau 1-4 : Principaux acides gras insaturés issus d'huiles végétales utilisés dans les premières synthèses de l'ASA végétal.

Dans leurs premiers travaux, MORRELL et coll. ont étudié la réaction entre l'anhydride maléique et différents acides gras ou dérivés tels que :

- l'acide octadécénoïque (sous ses formes *cis* et *trans*)<sup>(71)</sup>
- l'acide β-éléostéarique<sup>(72)</sup>, ce qui a conduit à l'obtention d'un produit sous forme de résine qui, une fois estérifié, peut être utilisé comme laque ou vernis.
- et les esters d'acides gras insaturés à plus longue chaîne carbonée (C<sub>20</sub> et C<sub>22</sub>)<sup>(73)</sup>.

En 1939, BEVAN<sup>(74)</sup> constate des différences de réactivité entre les composés conjugués et non-conjugués vis-à-vis de l'anhydride maléique. Selon cet auteur, les composés conjugués réagissent dès 100°C alors qu'il est nécessaire d'augmenter la température à plus de 180°C pour faire réagir les composés non conjugués. Dans tous les cas, les produits obtenus sont des liquides visqueux.

Le premier à avancer quelques explications sur la structure des produits issus de la réaction de maléinisation est CLOCKER<sup>(75)</sup>. Selon lui, l'addition entre l'acide linoléique et l'anhydride maléique formerait un cycle à 4 atomes de carbone (Figure 1-23). Cette hypothèse ne sera pas confirmée par la suite.

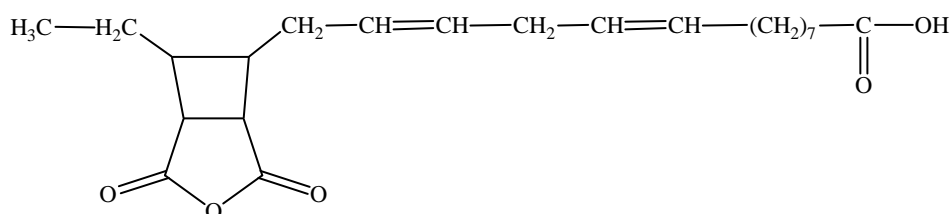


Figure 1-23 : « Produit de condensation » entre l'acide linoléique et l'anhydride maléique d'après Clocker<sup>(75)</sup>.

Il en serait de même pour l'ASA formé à partir d'acide oléique avec une addition sur la double liaison en C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub>. Plus tard, en 1944, la même structure a été proposée par JAHN<sup>(76)</sup> pour des ASA issus de la réaction entre l'octadécène et l'anhydride maléique.

Les différents brevets déposés par CLOCKER<sup>(75,77-84)</sup> concernent la synthèse et les applications de ces « *produits de condensation* » obtenus à partir d'acides oléfiniques acycliques (< C<sub>10</sub>), leurs esters ou leurs anhydrides et des acides, des esters ou des sels aliphatiques insaturés, non conjugués et non hydroxylés (C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>). Cela concerne une très large gamme de molécules naturelles : des huiles végétales aux esters gras en passant par les acides gras. Selon cet auteur, les domaines d'applications seraient les suivants :

- Après ajout de sels métalliques, on peut les utiliser comme peintures ou vernis<sup>(77)</sup>.
- Ils améliorent les propriétés d'adhérence des dérivés cellulosiques sur les métaux. Ils servent par exemple d'additifs pour les revêtements à base de dérivé cellulosique<sup>(78)</sup>.
- Certains se transforment en sels solubles dans l'eau après réaction du groupement acide ou anhydride avec NaOH ou KOH. Ils deviennent alors des agents de dispersion<sup>(79)</sup> ou de polissage de surface<sup>(81)</sup>. C'est également le cas pour les produits issus de la condensation de chlorures d'alkyles et d'alcools gras<sup>(85)</sup>.
- Combinés à des métaux tels que le cobalt, le cuivre et le nickel par exemple, on obtient des agents siccatifs pour les peintures<sup>(80)</sup>.
- Ceux issus de l'acide oléique ou de ses dérivés peuvent être utilisés comme plastifiant ou agent de dispersion pour les peintures<sup>(82)</sup>.
- Mélangés avec un colorant classique, ils interviennent alors dans les industries textiles, cosmétiques et papetières (encres d'impression)<sup>(83)</sup>.
- Après réaction avec le phénol, on récupère des résines<sup>(84)</sup>.

Par ailleurs, dès 1948, des applications dans le domaine des lubrifiants sont décrites pour des composés issus de la réaction entre un ASA d'origine végétale et un alcool à haut poids moléculaire, ce qui conduit à un ester<sup>(86)</sup>, dont les caractéristiques varient selon la nature de l'isomère de l'acide gras utilisé au départ<sup>(87)</sup>. Cette même réaction, réalisée à partir d'ASA pétrochimiques conduit à des agents de traitement des textiles<sup>(88)</sup>.

Bien que les synthèses et les utilisations des ASA –qui ne s'appellent pas encore ainsi à cette époque– soient nombreuses dès 1940, leur structure et par conséquent le mécanisme réactionnel de leur formation n'avaient pas encore été élucidés. Seules quelques hypothèses, notamment celles de CLOCKER avaient été énoncées.

C'est BICKFORD et coll. <sup>(89)</sup> qui, en 1942, en se basant uniquement sur l'indice d'iode des composés, ont les premiers décrit la synthèse sur un plan mécanistique :

- Ø La réaction entre l'anhydride maléique et les esters d'acides gras insaturés non conjugués se fait à des températures supérieures à 200°C.
- Ø A 200°C, l'oléate (C<sub>18:1</sub>), le linoléate (C<sub>18:2</sub>) et le linoléate de méthyle (C<sub>18:3</sub>) réagissent respectivement avec 1 mole, 2 moles et 2,5 moles d'anhydride maléique.
- Ø L'oléate de méthyle se fixe sur l'anhydride maléique en gardant l'insaturation.
- Ø La première molécule d'anhydride maléique attaque le linoléate de méthyle au niveau d'une double liaison, ce qui n'est pas le cas de la deuxième.
- Ø Avec le linoléate de méthyle, les 2 premières molécules d'anhydride maléique font disparaître les doubles liaisons alors que la troisième molécule s'ajoute sans affecter l'insaturation.

Selon ces auteurs, la réaction la plus probable serait l'addition de Diels-Alder. Sur le linoléate de méthyle, préalablement conjugué, on obtiendrait la molécule de la Figure 1-24 ou son équivalent si la réaction crée une cyclisation entre les carbones en position 10 et 13.

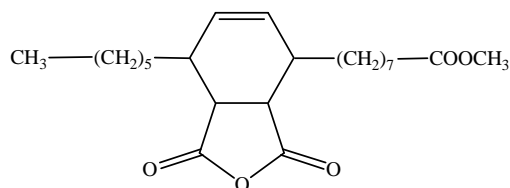


Figure 1-24 : Produit de la réaction entre l'anhydride maléique et le linoléate de méthyle, préalablement conjugué, selon BICKFORD et coll. <sup>(89)</sup>

Cette hypothèse est confortée par le fait que seuls les composés conjugués perdent une de leurs doubles liaisons. Ceci impliquerait bien évidemment une isomérisation préalable du composé.

Dans le cas où l'insaturation est conservée, on aurait formation d'un anhydride succinique substitué par transfert d'un atome d'hydrogène de l'ester d'acide gras vers l'anhydride et par addition du radical anhydride succinique sur la chaîne grasse au niveau des

carbones 8 à 11. Dans ce cas, la double liaison serait conservée dans sa position initiale comme l'indique la Figure 1-25.

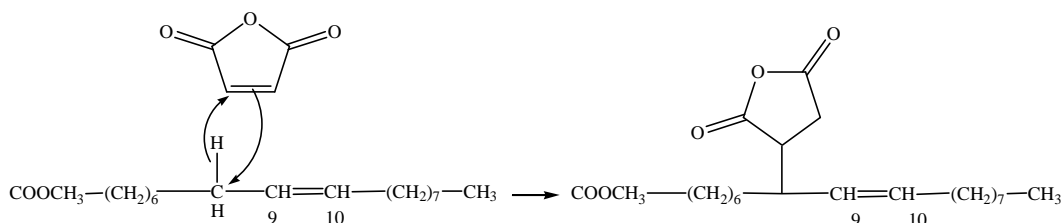


Figure 1-25 : Produit de la réaction entre l'anhydride maléique et l'oléate de méthyle selon BICKFORD et coll. (89)

Par contre, selon ROSS et coll.<sup>(90)</sup>, l'anhydride maléique réagirait avec l'oléate de méthyle majoritairement au niveau de la double liaison qui subirait un déplacement vers les positions 8-9 ou 10-11 avec migration d'un hydrogène en position allylique vers le motif succinique. Ceci a été confirmé, en 1948, par BICKFORD et coll.<sup>(91)</sup>. Le produit d'addition serait donc formé de 4 molécules (Figure 1-26).

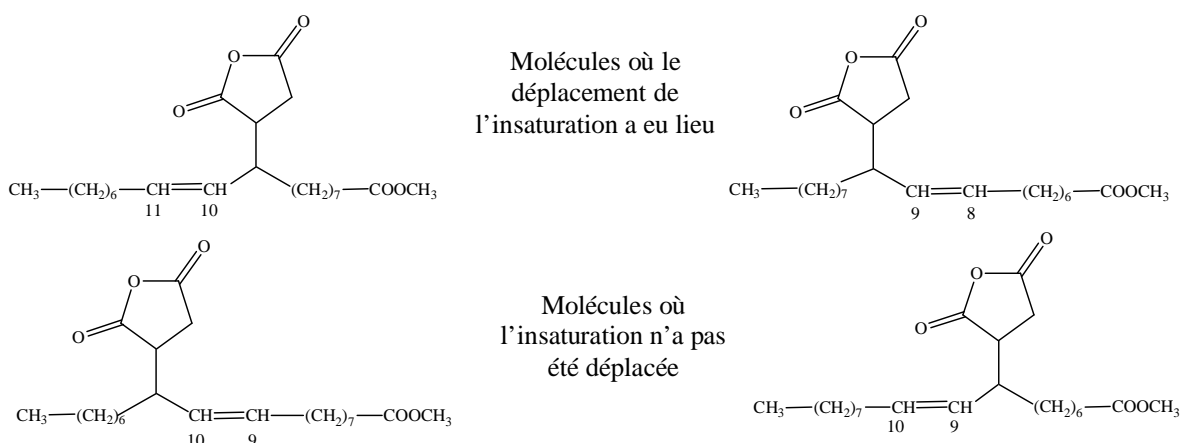


Figure 1-26 : Les différentes molécules issues de l'addition de l'anhydride maléique sur l'oléate de méthyle selon BICKFORD et coll.<sup>(91)</sup>.

La réaction se ferait par un mécanisme radicalaire<sup>(91,92)</sup>. Selon TEETER et coll.<sup>(93)</sup>, en 1948, le mécanisme d'addition avec une molécule monoinsaturée passe par la formation d'un bi-radical stabilisé par un transfert intramoléculaire d'un atome d'hydrogène (Figure 1-27). Cette idée a été reprise par FARMER en 1947<sup>(94)</sup> et HUNDERT en 1952<sup>(95)</sup>.

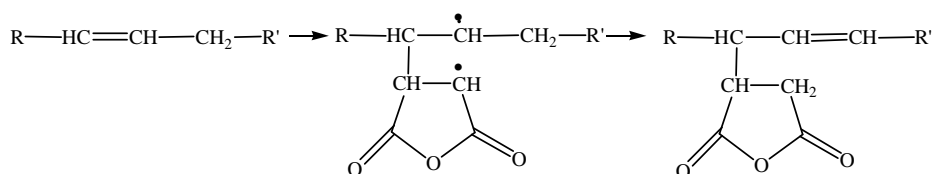


Figure 1-27 : Réaction d'addition de l'anhydride maléique sur une molécule monoinsaturée selon TEETER et coll.<sup>(93)</sup> et FARMER<sup>(94)</sup>.

En ce qui concerne le linoléate de méthyle, l'attaque radicalaire aurait lieu sur la double liaison en formant un biradical. Ce dernier serait stabilisé par la fermeture du cycle sur le carbone 13 et le transfert intramoléculaire d'un atome d'hydrogène du carbone 11 vers le 9 (Figure 1-28).

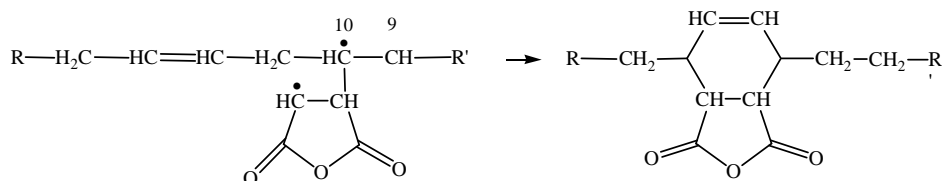


Figure 1-28 : Réaction d'addition de l'anhydride maléique sur une molécule di-insaturée selon TEETER et COLL.<sup>(93)</sup> et FARMER<sup>(94)</sup>.

D'après PLIMMER<sup>(96)</sup>, en 1949, la seconde molécule d'anhydride maléique se fixerait sur le cycle à 6 chaînons issu de la réaction de type Diels-Alder pour donner le produit représenté dans la Figure 1-29.

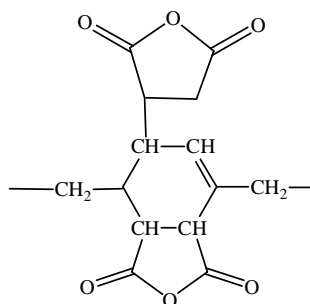


Figure 1-29 : Produit résultant de l'addition d'une deuxième molécule d'anhydride sur un produit conjugué monosubstitué selon PLIMMER<sup>(96)</sup>.

Concernant les produits minoritaires issus de ces différentes synthèses, PLIMMER<sup>(96)</sup> suggère qu'une partie de l'anhydride serait décarboxylée pour former un céto-acide se recombinant finalement en une cétone non-hydrolysable. Une autre possibilité serait l'énolisation de ce même céto-acide suivie d'une lactonisation. Les dernières recherches effectuées à ce sujet dans les années 70 par FORNEY et SHEERIN<sup>(97)</sup> suggèrent de surcroît la formation d'une spirodilactone à partir de 2 moles d'anhydride maléique et d'un système oléfinique  $\alpha, \delta$  insaturé.

En tenant compte des travaux plus récents, les deux types de réaction majoritaires ayant lieu sont :



∅ La ène-réaction si le composé insaturé est non conjugué et qui se déroule selon un mécanisme radicalaire au cours duquel un atome d'hydrogène en position allylique sur la chaîne alkényle se déplace vers le motif succinique tandis que la double liaison migre en position  $\alpha$  (Figure 1-30).

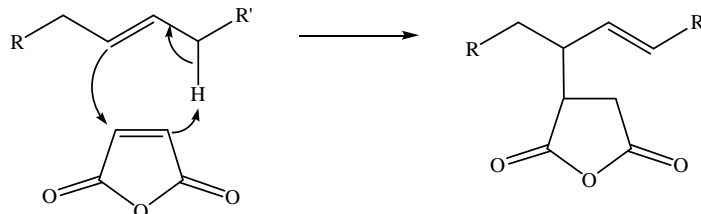


Figure 1-30 : Mécanisme réactionnel de la ène-réaction à partir d'une molécule insaturée non conjuguée.

∅ La réaction de Diels-Alder si le composé insaturé est conjugué (Figure 1-31).

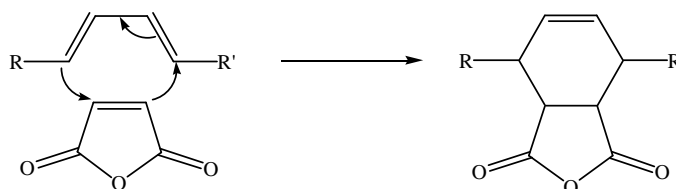


Figure 1-31 : Mécanisme réactionnel de Diels-Alder sur une molécule insaturée conjuguée.

Dans le cas de la réaction avec le linoléate de méthyle ( $C_{18:2}$ ), deux fractions (A et B) ont pu être séparées par distillation sur colonne<sup>(98)</sup> (Tableau 1-5).

	Molécule	Mécanisme
Fraction A	$H_3C-(CH_2)_4-CH-CH=CH-CH=CH-CH_2-(CH_2)_6-COOCH_3$	Déplacement de la double liaison pour former un diène conjugué.
	$H_3C-(H_2C)_3-CH-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH-(CH_2)_6-COOCH_3$	Pas de déplacement de la double liaison.
	$H_3C-(H_2C)_4-CH-CH=CH-CH=CH-CH-(CH_2)_6-COOCH_3$	Une double liaison déplacée et une double liaison non déplacée pour former un diène conjugué.
Fraction B		Perte d'une insaturation.

Tableau 1-5 : Les différents produits d'addition sur le linoléate de méthyle selon RHEINECK et KHOE<sup>(98)</sup>.

De la même manière, 2 fractions ont pu être également isolées par chromatographie sur couche mince à partir du produit de réaction entre l'anhydride maléique et le linoléate ( $C_{18:3}$ ) de méthyle (Tableau 1-6).

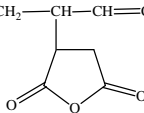
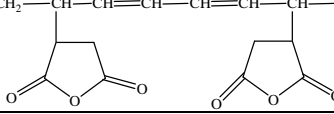
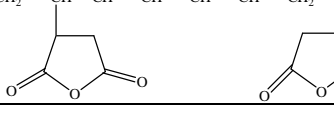
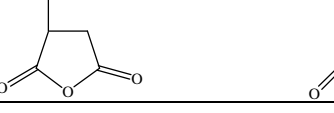
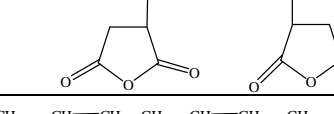
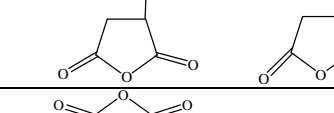
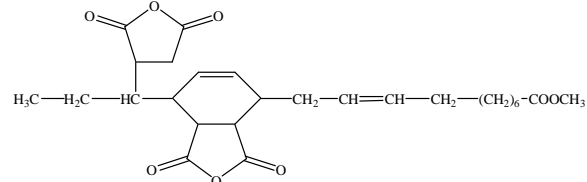
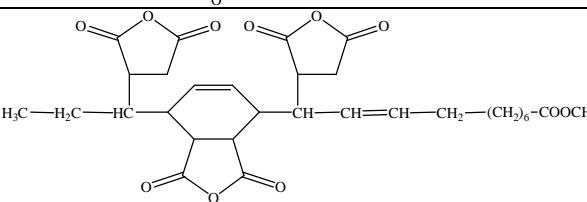
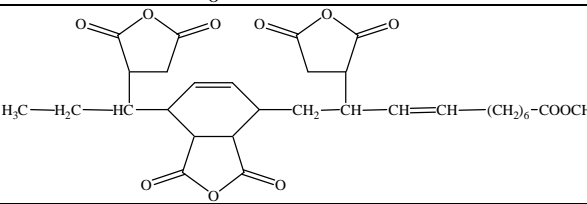
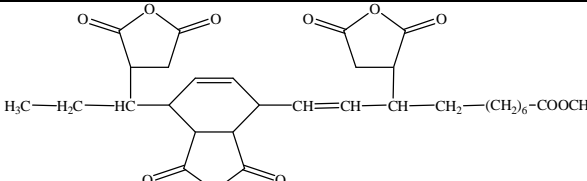
	Molécule	Mécanisme
Fraction A	$H_3C-CH_2-CH-CH=CH-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-(CH_2)_6-COOCH_3$ 	Déplacement de la double liaison et la création de diènes et de triènes conjugués.
	$H_3C-CH_2-CH-CH=CH-CH=CH-CH-CH=CH-CH_2-(CH_2)_6-COOCH_3$ 	
	$H_3C-CH_2-CH-CH=CH-CH=CH-CH_2-CH-CH=CH-(CH_2)_6-COOCH_3$ 	
	$H_3C-CH_2-CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH-CH_2-(CH_2)_6-COOCH_3$ 	
	$H_3C-CH_2-CH=CH-CH-CH=CH-CH-CH=CH-CH_2-(CH_2)_6-COOCH_3$ 	
	$H_3C-CH_2-CH=CH-CH-CH=CH-CH_2-CH-CH=CH-(CH_2)_6-COOCH_3$ 	
Fraction B		Formation d'un produit disubstitué par addition de Diels-Alder sur le diène conjugué.
		Formation d'un produit trisubstitué par addition de Diels-Alder sur le diène conjugué.
		
		

Tableau 1-6 : Les différents produits d'addition sur le linoléate de méthyle selon RHEINECK et KHOE<sup>(98)</sup>.

Une étude analogue a été réalisée grâce à la RMN  $^{13}\text{C}$  sur certains dérivés de l'huile de lin modifiée par l'anhydride maléique<sup>(99)</sup>.

Si l'on se concentre sur l'étude de la ène-réaction, il paraît évident que la configuration de l'alcène de départ a une influence sur la réactivité et sur la configuration du produit final.

Au delà des aspects purement qualitatifs, HOLMBERG et JOHANSSON<sup>(100)</sup> ont tenté, en 1982, de quantifier dans quelle mesure la réaction prépondérante entre l'anhydride maléique et l'oléate d'éthyle (Figure 1-32) :

- retenait la double liaison dans sa position initiale (voie a)
- ou déplaçait cette dernière en position allylique (voie b : ène-réaction).

Le ratio voie a/voie b étant égal à 1/2, le déplacement de la double liaison est prédominant. Pour l'isomère *trans* de l'oléate d'éthyle, dont la double liaison est plus accessible, le ratio égal à 6/1 prouve que la ène-réaction est favorisée.

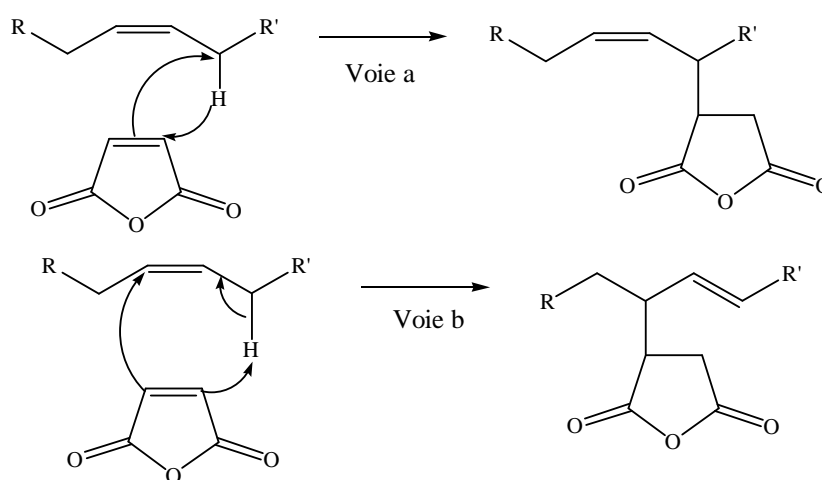


Figure 1-32 : Les différentes voies de réaction selon HOLMBERG et JOHANSSON<sup>(100)</sup>.

En 1986, NAHM et CHENG<sup>(101)</sup> ont proposé d'effectuer une étude systématique de la ène-réaction par RMN  $^{13}\text{C}$  entre les oléfines linéaires et l'anhydride maléique. Ils ont démontré que la distribution des produits de réaction dépend de l'orientation endo ou exo des réactifs, de la configuration *cis* ou *trans* initiale et de la conformation de l'état de transition. Ainsi, il a été possible de déterminer :

- **la régiosélectivité** : c'est-à-dire sur quel atome de carbone de la double liaison se lie préférentiellement l'anhydride. L'addition s'effectue de préférence sur les carbones les moins encombrés. Plus la double liaison est déplacée vers le centre de la chaîne, moins la régiosélectivité est visible.
- **la diastéréosélectivité** : à savoir la configuration des deux centres chiraux formés lors de la ène-réaction. Un réactif en configuration *trans* fournit préférentiellement l'isomère erythro tandis qu'un réactif en configuration *cis* fournit majoritairement l'isomère thréo.
- **la stéréochimie de la double-liaison** des isomères formés qui correspond à une configuration *cis* ou *trans*. Pour un réactif de configuration *cis*, le produit obtenu est à 100% de configuration *trans*. Si le réactif a une configuration *trans*, une partie des molécules se changent en configuration *cis*.

Concernant la régiosélectivité et la diastéréosélectivité, les résultats obtenus, deux ans plus tard, pour des molécules naturelles telles que l'oléate d'éthyle<sup>(102)</sup> ou l'oléate de méthyle<sup>(103)</sup> sont en accord avec ceux de NAHM et CHENG<sup>(101)</sup>.

Finalement, la cinétique de la ène-réaction<sup>(102)</sup> entre des alcènes et l'anhydride maléique serait d'ordre 1 par rapport à l'alcène et à l'anhydride maléique. Elle serait lente avec un temps de demi réaction de plusieurs heures. Les alcènes de configuration *cis* réagiraient plus lentement que les alcènes de configuration *trans*.

### **3.2. Présentation des conditions de synthèse des ASA**

Les ASA, d'origine fossile ou végétale, sont obtenus par réaction entre un alcène et l'anhydride maléique à des températures généralement comprises entre 150°C et 280°C, pendant des durées de réaction allant de 2 h à 10 h. La réaction peut se dérouler dans des réacteurs autoclaves sous pression autogène. Ces conditions relativement poussées sont nécessaires car l'énergie d'activation de la réaction est importante, de l'ordre de 20 kcal/mol<sup>(104)</sup>. Puisque la vitesse de cette dernière augmente avec la température, il est conseillé de travailler à des températures élevées afin d'améliorer le rendement. Cependant, ceci implique la formation de produits secondaires issus de réactions parallèles telles que<sup>(104)</sup> :

- la polymérisation de l'anhydride maléique (décomposition à hautes températures sous l'effet de la lumière et de contaminants chimiques)
- l'oligomérisation de l'oléfine
- et la copolymérisation entre l'oléfine et l'anhydride.

Ces diverses polymérisations se font selon un mécanisme radicalaire. Certaines décompositions thermiques ont également été constatées :

- de l'ASA par rétroène réaction ou par cracking<sup>(105)</sup>
- de l'anhydride maléique par cracking.

Les polymères ainsi obtenus ressemblent à des goudrons. Ils encrassent les réacteurs, ce qui peut aboutir, dans le pire des cas, à l'arrêt d'une production. De surcroît, la formation de ces produits secondaires entraîne une surconsommation d'anhydride maléique, économiquement défavorable. Enfin, les solutions d'ASA sont de couleur brun foncé, ce qui limite leur champ d'applications.

Ainsi, de nombreuses solutions ont été envisagées afin d'optimiser la synthèse des **ASA d'origine pétrochimique** et de limiter les réactions parasites, par exemple par élimination de l'air du milieu réactionnel afin d'inhiber les polymérisations radicalaires. Les réactions s'effectuent alors sous atmosphère statique de gaz inerte<sup>(106)</sup>.

Cette technique n'est pas suffisante. L'ajout de certains composés s'est avéré être plus efficace (Tableau 1-7).

Réf	Année	Composé utilisé	Intérêt
(106)	1950	Sel de métal alcalin pour éliminer les peroxydes	Réduction du phénomène de polymérisation radicalaire
(107)	1989	Hydroquinone	
(104)	1997	Quinone, hydroquinone, dialkylsulfoxides, acétonates de métaux de transition	
(108)	1969	Stabilisation thermique de l'anhydride maléique par ajout de composés phénoliques encombrés	Limitation de la décomposition thermique de l'anhydride maléique
(109)	1976	Composé inorganique halogéné	
(110)	1981	Composés à base de bore tels que l'acide borique, le tributylborate ou le borax	
(111)	1968	Composé aromatique hydroxylé ou aminé	Limitation des réactions secondaires
(112)	1973	Séquestrant contenant du phosphore et antioxydant hydroxyaromatique	
(113,114)	1975	Dialkylhydantoïne bromée	
(115)	1976	$\alpha$ -chloro ou bromo cétones et/ou $\alpha$ -chloro ou bromo acétals	
(116)	1976	Bromure d'acétyle ; bromure de benzoyle ; N-bromosuccinimide	
(117)	1990	Arylfluorophosphite	
(118)	1977	Brome	Catalyseur de la ène-réaction
(119)	1978	Chlore en 2 étapes	
(120)	1982	Sel de nickel	
(121,122)	1983	Alkyl d'aluminium halogéné	
(123,124)	1986,88	Alkoxyde	
(125)	1991	Tri-(2,4-di-tertbutylphényl)-phosphite	
(126)	1981	Phénol bromé	Catalyseur de la ène-réaction combinée à la réduction des produits secondaires
(127)	1983	Dérivé du furane qui pourrait former une cyclo-addition réversible de type Diels-Alder avec l'anhydride maléique. Il permet ainsi d'éviter la décomposition thermique de l'anhydride.	
(128)	1988	Acétylacétonate d'aluminium	
(129)	1997	Composé aromatique contenant azote et soufre combiné à un antioxydant phénolique	

Tableau 1-7 : Composés utilisés pour améliorer la sélectivité de la synthèse d'ASA pétrochimiques.

Toutefois, ces composés présentent quelques inconvénients<sup>(129)</sup> :

- Ø Les composés hydroxy- ou amino-aromatiques, les phénols encombrés, les composés phosphorés et l'acétonate d'aluminium ne réduisent que partiellement la formation de produits secondaires. La couleur reste toujours foncée et le rendement en ASA est faible.
- Ø Les composés halogénés ou les acides de Lewis, qui catalysent la réaction principale sont efficaces. Cependant, ils sont difficiles à éliminer du milieu réactionnel et sont toxiques pour l'environnement.
- Ø Les alkoxydes et les arylfluorophosphites n'ont comme avantage que l'amélioration de la coloration.

∅ Les composés furaniques, au même titre que les composés halogénés, sont très difficilement extractibles du milieu réactionnel final et les quantités à mettre en œuvre sont importantes.

C'est pourquoi, des solvants organiques inertes<sup>(130-132)</sup> tels que le xylène ou le toluène, facilitant le transfert des molécules d'anhydride sous forme dispersée vers les composés oléfiniques ont été testés. On diminue ainsi le risque de polymérisation de ce composé ou de copolymérisation avec les oléfines.

De même, le fait de travailler en plusieurs étapes permettrait de maîtriser le taux de conversion de la réaction<sup>(133-135)</sup>. Il est possible de contrôler les quantités de réactifs mises en jeu et, par conséquent, de minimiser la formation de produits secondaires. Toutefois, MORARD<sup>(105)</sup> a montré qu'en absence de catalyseur, les rendements après de 8 h de réaction à 220°C étaient identiques, que l'anhydride maléique soit ajouté au début de la réaction ou en continu au cours des 8 h.

Dans certains cas, les produits secondaires ne sont pas gênants même si l'ASA obtenu est plus visqueux et possède un point d'ébullition plus élevé. Afin de les favoriser dans la deuxième étape de la synthèse, on rajoute alors des initiateurs de polymérisation radicalaire<sup>(133-136)</sup>. Ces mélanges réactionnels sont des agents modificateurs de résines, des anti-rouille, ou bien des milieux dispersants pour les huiles lubrifiantes<sup>(133-135)</sup>.

Il convient de souligner que peu de travaux concernent l'optimisation de la synthèse des **ASA d'origine végétale**. On peut citer toutefois :

- l'ajout d'un acide de Lewis tel que  $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$  ou  $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ , qui permet de travailler à des températures bien inférieures tout en augmentant les rendements<sup>(102,137)</sup>.
- l'ajout d'un acide minéral tel que l'acide phosphorique ou chlorhydrique<sup>(138)</sup>.
- l'ajout d'un catalyseur métallique, homogène ou hétérogène, à base de rhodium ou de platine afin de pouvoir diminuer la température de la réaction<sup>(139,140)</sup>. Il est ainsi possible d'effectuer la ène-réaction à des températures comprises entre 90°C et 150°C et d'atteindre des rendements de plus de 80%.
- l'utilisation d'un bullage de  $\text{SO}_2$  gazeux afin de catalyser la ène-réaction<sup>(141)</sup>.
- et l'ajout d'iode comme catalyseur<sup>(142)</sup>.

De plus, deux études récentes sur la synthèse d'ASA à partir d'esters méthyliques d'acides gras de tournesol et de colza, sans solvant ni catalyseur, ont démontré que les conditions pour un rendement optimal en ASA sont une durée de 8 h, une température comprise entre 210 et 235°C et un excès de 1,5 moles d'anhydride maléique par mole d'ester<sup>(143,144)</sup>.

Afin de compléter cette présentation, rappelons les principaux domaines d'application de ces deux types d'ASA.

### **3.3. Les principaux domaines d'application des ASA**

Depuis les années 40, les applications pour les ASA n'ont cessé de s'accroître et de se diversifier. Ces molécules peuvent être utilisés en l'état ou après modification chimique du motif anhydride afin de leur conférer de nouvelles propriétés.

La plupart des applications connues ont été **exclusivement** développées à partir d'ASA d'origine pétrochimique :

- Agent d'hydrophobation en papeterie, notamment pour le papier d'écriture (chaîne oléfinique de C<sub>12</sub> à C<sub>24</sub>)<sup>(26,32)</sup> : débouché principal.
- Additif plastifiant pour les protéines de soja : production d'un film protéinique thermoplastique stable par réaction du motif succinique avec les groupements amines et hydroxyles des protéines<sup>(145)</sup>.
- Agent plastifiant pour le PVC<sup>(127)</sup>.
- Additif dans les formulations de pesticides et de tensioactifs<sup>(107)</sup>, dans la formulation de cires<sup>(146)</sup>, de détergents<sup>(85)</sup>.
- Intermédiaire en synthèse organique comme par exemple réactif pour les polyamines afin de former des polysuccinimides<sup>(133)</sup> qui sont ensuite utilisés comme additifs pour détergents de carburants ou comme dispersants pour les lubrifiants de moteurs<sup>(131)</sup>.
- Coagulants alimentaires obtenus à partir d'ASA issus d'alcènes en C<sub>8</sub> puis condensés sur des amines<sup>(129)</sup>.
- Agent de finition pour le cuir (chaîne oléfinique en C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)<sup>(129)</sup>.



De nombreuses autres applications ont été développées **en parallèle** aussi bien à partir **d'ASA d'origine végétale que pétrochimique**, à savoir :

- Agent de protection du bois<sup>(105,147-150)</sup>.
- Agent de traitement des résines époxy : les ASA sont miscibles avec ces résines et améliorent leurs propriétés mécaniques en permettant un crosslinking et donc un rétrécissement du volume de la résine<sup>(151-153)</sup>.
- Additif dans les compositions cosmétiques<sup>(154,155)</sup>.
- Agent antirouille et anticorrosion<sup>(86,142)</sup> dont les propriétés dépendent de la longueur de la chaîne alkényle. Plus cette dernière est longue et ramifiée, plus les performances sont intéressantes<sup>(156)</sup>. Ce sont principalement des ASA dont la chaîne oléfinique contient entre 16 et 35 atomes de carbone<sup>(117)</sup>.
- Additif lubrifiant pour les carburants : obtenu par estérification ou amidation préalable de l'ASA par un composé polyhydroxylé ou polyaminé<sup>(157)</sup>. Ce sont des ASA de masse molaire comprise entre 250 et 3000 g/mol<sup>(124)</sup>.

Les **ASA végétaux**, présentent quelques applications spécifiques comme par exemple:

- Additif dans les peintures et les revêtements<sup>(77,141,158,159)</sup>, les vernis et laques<sup>(72)</sup> et les cirages<sup>(82)</sup>.
- Agent de dispersion<sup>(81)</sup>.
- Inhibiteur de corrosion soluble dans l'eau. Dans ce cas, l'ASA réagit préalablement avec un polyol. La fonction ester est neutralisée et le produit obtenu permet de diminuer les risques de corrosion dans les conduites acheminant des mélanges eau-hydrocarbures<sup>(142)</sup>. Ce sont des ASA de masse molaire comprise entre 200 et 350 g/mol.
- Comme additif dans les formulations de colles et adhésifs après un traitement oxydatif ou radicalaire afin de faire polymériser les doubles liaisons restantes<sup>(160)</sup>.
- Comme réactif pour la synthèse de polymères pouvant substituer le polyester et le polyvinylester<sup>(161)</sup> ou servir de renforcement pour les fibres de verre ou de carbone<sup>(162)</sup>. Pour cela, l'étape de polymérisation radicalaire est favorisée par l'ajout de catalyseurs de type peroxyde<sup>(163)</sup>. Les molécules obtenues peuvent réagir avec le styrène pour produire des résines rigides. La réaction avec des polyols permet de former de nouveaux polymères<sup>(164,165)</sup>, des résines thermodures qui

peuvent servir de matrices et être renforcées avec des fibres de lin ou de chanvre<sup>(153)</sup>.

Actuellement, la croissance de la consommation mondiale d'ASA comme agent de collage est flagrante. Maintenant que les papeteries nord-américaines ont montré un intérêt croissant pour ce produit, les entreprises européennes se tournent elles aussi progressivement vers l'ASA. Cependant, elles ne souhaitent pas seulement utiliser l'ASA mais aussi investir dans la recherche concernant ce produit.

Les ASA utilisés actuellement pour le collage papetier sont synthétisés, à l'échelle industrielle, à partir des alcènes issus du cracking du pétrole. Bien que les molécules d'origine naturelle aient déjà démontré un potentiel de collage intéressant, elles n'ont pour le moment donné lieu qu'à des méthodes alternatives, non exploitées à l'échelle industrielle. Or, la substitution d'ASA pétrochimique par une molécule d'origine végétale permettrait de donner un label « vert » à cet additif. C'est dans cet objectif que les Papeteries de Clairefontaine ont initié un projet de recherche sur la synthèse d'ASA d'origine végétale à des fins de collage en papeterie.

Ce nouvel agent de collage devra bien évidemment être aussi performant que les dérivés pétrochimiques utilisés actuellement. Il devra être obtenu par une technique de synthèse viable à l'échelle industrielle à partir de dérivés végétaux accessibles et peu coûteux comme ceux issus de l'huile de colza ou de tournesol. Son prix de revient devra concurrencer celui de l'ASA pétrochimique.

Provenant d'une ressource végétale, il aura alors des propriétés de biodégradabilité lui conférant un avantage par rapport aux dérivés pétrochimiques. De plus, puisque les molécules naturelles ont des structures différentes de celles des alcènes, les ASA d'origine végétale (oléo-ASA) pourraient présenter de nouvelles propriétés et donc résoudre certains problèmes typiques liés à l'usage de leurs homologues pétrochimiques, à savoir :

- une hydrolyse rapide en diacide,
- un entraînement de l'ASA par la vapeur d'eau, ASA qui se dépose dans les conduites d'aération et les encrassent.

Ils pourraient aussi présenter des avantages quant à leur réactivité vis-à-vis de la cellulose et à leur stabilité en émulsion par exemple. Les oléo-ASA auraient alors une plus-value supplémentaire pour justifier la substitution des molécules d'origine fossile.

Enfin, l'usage de dérivés d'huiles végétales à des fins non alimentaires permettrait de répondre à la politique de diversification de débouchés pour la production agricole.

## REFERENCES

1. COPACEL. <http://www.copacel.fr/francais.htm>. (21 juillet 2003).
2. VALLETTE P. and DE CHOUDENS C. Le bois, la pâte, le papier : 3<sup>ème</sup> édition: Grenoble, (1992).
3. VILARS J. Aspects techniques de la fabrication des pâtes et du papier: Paris, (1962).
4. CHENE M. Chimie appliquée à l'analyse des matériaux et produits cellulosesiques: Paris, (1963).
5. RYDHOLM S.A. Pulping processes; Interscience: New York (1965).
6. CASEY J.P. Pulp and paper chemistry and chemical technology, 3rd edition; Sons J.W.a. Ed.: New York, Vol. 4 (1983).
7. MARTIN G. Le papier. In *Collection Que sais-je ?*; mille e. Ed.; Presses Universitaires de France: Paris (1964).
8. STRAZDINS E. Chemistry and application of rosin size. In *The Sizing of Paper : Second Edition*; REYNOLDS W.F. Ed.; Tappi Press: Atlanta: 1-32 (1989).
9. NEIMO L. Internal sizing of paper. In *Papermaking Science and Technology*; Fapet Oy: Helsinki, Vol. 4: 151-203 (1999).
10. DUMAS D.H. An overview of cellulose-reactive sizes. *Tappi J.* 64: 43-46 (1981).
11. SCOTT W.E. Sizing with synthetic sizing materials. In *Principles of Wet End Chemistry*; Tappi Ed.; Tappi Press: Atlanta: 99-110 (1996).
12. ROBERTS J. "Recent advances in AKD and ASA sizing"; Scientific & Technical Advances in the Internal & Surface Sizing of Paper & Board, 2-3 décembre 1999, Florence, Italy (1999).
13. SOLTES E.J. and ZINKEL D.F. Chemistry of rosin. In *Naval Stores*; ZINKEL D.F.; RUSSELL J. Eds.; Pulp Chemicals Association: New York: 261-345 (1989).
14. STRAZDINS E. Paper sizes and sizing. In *Naval Stores*; ZINKEL D.F.; RUSSELL J. Eds.; Pulp Chemicals Association, Inc.: New York: 575-624 (1989).
15. STRAZDINS E. Theoretical and practical aspects of alum use in papermaking. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 2: 128-134 (1989).
16. DAVIS J.W., ROBERSON W.H. and WEISGERBER C.A. A new sizing agent for paper - Alkylketene Dimers. *Tappi* 39: 21-23 (1956).

17. BRUNGARDT B. "Effect of fatty acid structure on AKD performance"; Scientific & Technical Advances in the Internal & Surface Sizing of Paper & Board, 2-3 décembre 1999, Florence (1999).
18. CATES R.E., DUMAS D.H. and EVANS D.B. Alkyl ketene dimer sizes. In *The Sizing of Paper : Second Edition*; REYNOLDS W.F. Ed.; Tappi Press: Atlanta: 33-50 (1989).
19. LINDSTROM T. and SODERBERG G. On the mechanism of sizing with alkylketene dimers. Part 1. Studies on the amount of alkylketene dimer required for sizing different pulps. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 2: 26-33 (1986).
20. BOTTORFF K.J. AKD sizing mechanism: a more definitive description. *Tappi J.* 77: 105-116 (1994).
21. LINDSTROM T. "On the mechanism of sizing with alkyl ketene dimers"; 1986 TAPPI Papermakers Conference Proceedings (1986).
22. HODGSON K.T. A review of paper sizing using alkyl ketene dimer versus alkenyl succinic anhydride. *Appita* 47: 402-406 (1994).
23. BOBU E. Old and new aspects on the AKD sizing system. *Wochenblatt Für Papierfabrikation* 128: 976-981 (2000).
24. MARTON J. "Kinetic aspects in furnish interactions : sizing as an example"; 1995 Tappi Papermakers Conference, Chicago (1995).
25. MARTON J. Practical aspects of alkaline sizing. On kinetics of alkyl ketene dimer reactions: hydrolysis of alkyl ketene dimer. *Tappi J.*: 139-143 (1990).
26. WURZBURG O.B. Process of sizing paper with a reaction product of maleic anhydride and an internal olefin. US 3,821,069 (1974).
27. FARLEY C.E. and WASSER R.B. Sizing with alkenyl succinic anhydride. In *The Sizing of Paper: Second Edition*; REYNOLDS W.F. Ed.; Tappi Press: Atlanta: 51-62 (1989).
28. FARLEY C.E. "Principles of ASA sizing"; 1990 Neutral/Alkaline Papermaking (1990).
29. BAHR E. Leimung mit System-ASA. *Wochenblatt Für Papierfabrikation* 129: 1112-1116 (2001).
30. CHASE M. "Advancements in alkaline sizing"; Scientific & Technical Advances in the Internal & Surface Sizing of Paper & Board, 11-12 décembre 1997, London (1997).
31. CHEN G.C.I. and WOODWARD T.W. Optimizing the emulsification and sizing of alkenyl succinic anhydride. *Tappi J.* 69: 95-97 (1986).

32. WURZBURG O.B. Novel paper sizing process. US 3,102,064 (1963).
33. LINDSTROM M.J. and SAVOLAINEN R.M. The effect of emulsion composition of ASA on sizing performance in The paper web. *J. Dispers. Sci. Technol.* 17: 281-306 (1996).
34. NISHIYAMA M., ISOGAI A. and ONABE F. Structures of alkenyl succinic anhydride (ASA) components in ASA-sized papersheet. *Sen'i Gakkaishi* 52: 180-188 (1996).
35. MAZZARELLA E.D., WOOD L.J. and MALICZYSZYN W. Method of sizing paper. US 4,040,900 (1977).
36. OKADA M., NISHIGAKIUCHI Y. and TOMINAGA Y. Sizing composition. US 4,529,447 (1985).
37. MAZZARELLA E.D., MALICZYSZYN W. and ATKINSON J. Storage stable paper size composition containing ethoxylated lanolin. US 4,711,671 (1987).
38. MAZZARELLA E.D., MALICZYSZYN W. and ATKINSON J. Storage stable paper size composition containing ethoxylated lanolin. US 4,747,910 (1988).
39. MAZZARELLA E.D., MALICZYSZYN W. and ATKINSON J. Storage stable paper size composition containing ethoxylated castor oil. US 4,728,366 (1988).
40. MAZZARELLA E.D., MALICZYSZYN W. and ATKINSON J. Storage stable paper size composition containing ethoxylated castor oil. US 4,832,792 (1989).
41. NOVAK R.W. Emulsification of alkenyl succinic anhydride sizing agents. US 4,606,773 (1986).
42. RENDE D.S. and BRESLIN M.D. Paper sizing method and emulsion. US 4,657,946 (1987).
43. NIKOLOFF K. and TAKACS E. Alkenyl succinic anhydride emulsion. US 5,176,748 (1993).
44. DOSTIE D.R. and NOWICKI R.J. ASA size emulsion with a natural gum for paper products. WO 99/51816 (1999).
45. LAUZON R.V. Sizing composition. WO 00/34583 (2000).
46. ISOGAI A. Retention behavior of alkenyl succinic anhydride size on handsheets. *Sen'i Gakkaishi* 56: 328-333 (2000).
47. WASSER R.B. The reactivity of alkenyl succinic anhydride: its pertinence with respect to alkaline sizing. *J. Pulp Pap. Sci.* 13: J29-J32 (1987).
48. JAYCOCK M.J., MEREDREW C.J. and ROBERTS J.C. Paper sizing composition. WO 00/20686 (2000).

49. FARLEY C.E. "Use of alum to improve ASA sizing efficiency in alkaline paper"; Tappi Papermakers Conference, April 1991, Seattle (1991).
50. TAKAHASHI Y. and HATANAKA S. Sizing agent for paper. EP 513,802 (1992).
51. DAUPLAISE D.L., DILTS K.C. and PROVERB R.J. Paper sizing compositions and methods. WO 01/88262 (2001).
52. TAKAHASHI Y. and HATANAKA S. Paper sizing agent composition. EP 522,564 (1992).
53. ROBERTS J.C. "The effect of substituted alkene structure on ASA sizing"; Scientific & Technical Advances in the Internal & Surface Sizing of Paper & Board, 27-28 janvier 1993 (1993).
54. SMITH D. "ASA components, their synthesis and relative sizing performances"; Scientific & Technical Advances in the Internal & Surface Sizing of Paper & Board, 2-3 décembre 1999, Florence, Italy (1999).
55. PROVERB R.J. "Molecular modelling studies of hydrophobic sizing agents"; Scientific & Technical Advances in the Internal & Surface Sizing of Paper & Board, 11-12 décembre 1997, London (1997).
56. ZHANG J.J. and LAI S.M. Novel alkenyl succinic anhydride compositions and the use thereof. WO 01/92637 (2001).
57. SWEENEY W.A. Alkenyl succinic anhydride composition. US 5,104,486 (1992).
58. LEGLOAHEC V.N., GOINS D.E., FREE M.R. and HU P.C. Sizing agents and starting materials for their preparation. US 6,231,659 (2001).
59. BRINK H.G. and GASPAR L.A. "Alkenylsuccinic anhydride sizing in alkaline papermaking"; 1983 Alkaline Papermaking Seminar (1983).
60. FARLEY C.E. "Optimizing and troubleshooting an ASA sizing system"; Alkaline papermaking (1985).
61. BOBU E. and CIMPOESU G.H. Present trends in alkaline papermaking. *Cell. Chem. Technol.* 27: 225-232 (1993).
62. YU L. and GARNIER G. The role of vapour deposition during internal sizing : a comparative study between ASA and AKD. *J. Pulp Pap. Sci.* 28: 327-331 (2002).
63. COUSART F.H. "Problems with ASA sizing"; 1989 Papermakers Conference (1989).
64. JENKINS S. "ASA- friend or foe ?"; Scientific & Technical Advances in the Internal & Surface Sizing of Paper & Board, 27-28 janvier 1993, United Kingdom (1993).



65. ISOGAI A. Mechanism of paper sizing by cationic emulsion of fatty acid anhydrides. *J. Pulp Pap. Sci.* 25: 211-215 (1999).
66. ARNISON T., CROUSE B. and GRIGGS W. Internal sizing with stearic acid. In *The Sizing of Paper*; REYNOLDS W.F. Ed.; Tappi Press: Atlanta: 79-86 (1971).
67. SWANSON R.E. Mechanism of cellulose sizing produced by vapor adsorption. *Tappi* 61: 77-80 (1978).
68. HISKENS I.R. and DUDLEY M.I. Procédé d'encollage de papier. FR 2,396,120 (1979).
69. LAGARDEN M., KNUDSEN E., HILL K., PEGELOW U., PI SUBIRANA R., PINILLA J.A. and WEGENER M. Verwendung von Diels-Alder-Addukten. DE 199,39,307 (1999).
70. BEHLER A., HILL K., LAGARDEN M., PEGELOW U., WEGENER M., PI SUBIRANA R., PINILLA J.A. and KNUDSEN E. Use of polyolesters as hydrophobicizing agents for paper. DE 199,39,308 (2001).
71. MORRELL R.S. and SAMUELS H. The doubly conjugated system in alpha- and beta-eleostearic acids. *J. Chem. Soc.* 318: 2251-2254 (1932).
72. MORRELL R.S., MARKS S. and SAMUELS H. Improvements in the manufacture and production of lacquer varnishes. GB 407,957 (1934).
73. MORRELL R.S. and DAVIS W.R. Investigation of the interaction between the methyl esters of unsaturated aliphatic acids of the C20 and C22 class, containing four and five ethenoid linkings respectively, and maleic anhydride. *Journal of the Society of Chemical Industry* 55: 101T-103T (1949).
74. BEVAN E.A. Maleic acid resins. In *Varnish Making. Papers of the Second Conference of the Oil and Colour Chemists Association, May, 1939*; Chemical Publishing Co. I. Ed.: New York: 34-60 (1939).
75. CLOCKER E.T. Condensation product and method-a. US 2,188,882 (1940).
76. JAHN A.J. Alkylated cyclobutane carboxylic acid products and process for producing them. US 2,365,703 (1944).
77. CLOCKER E.T. Condensation product and method-b. US 2,188,883 (1940).
78. CLOCKER E.T. Coating composition and method. US 2,188,884 (1940).
79. CLOCKER E.T. Condensation product and method-c. US 2,188,885 (1940).
80. CLOCKER E.T. Condensation product and method-d. US 2,188,886 (1940).
81. CLOCKER E.T. Oily dispersion material. US 2,188,887 (1940).

82. CLOCKER E.T. Condensation product and method-e. US 2,188,888 (1940).
83. CLOCKER E.T. Condensation product and method-f. US 2,188,889 (1940).
84. CLOCKER E.T. Olefinic condensation product combined with a phenol and method. US 2,188,890 (1940).
85. KYRIDES L.P. Washing, wetting and emulsifying agent. US 2,283,214 (1942).
86. BLAIR C.M. Composition of matter. US 2,444,328 (1948).
87. DANZIG M.J., O'DONNELL J.L., BELL E.W., COWAN J.C. and TEETER H.M. Reactions of conjugated fatty acids. V. Preparation and properties of Diels-Alder adducts and their esters from *trans-trans* conjugated fatty acids derived from soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 34: 136-138 (1957).
88. VAN PESKI A.J. and COLTOF W. Capillary-active agent. US 2,294,259 (1942).
89. BICKFORD W.G., KRAUCZUNAS P. and WHEELER D.H. The reaction of nonconjugated unsaturated fatty acid esters with maleic anhydride. *Oil & Soap* 19: 23-27 (1942).
90. ROSS J., GEBHART A.I. and GERECHT J.F. The addition of olefinic esters to maleic anhydride. *J. Am. Chem. Soc.* 68: 1373-1376 (1946).
91. BICKFORD W.G., FISHER G.S., KYAME L. and SWIFT C.E. Autoxidation of fats. II. Preparation and oxidation of methyl oleate-maleic anhydride adduct. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 25: 254-257 (1948).
92. FARMER E.H., KOCH H.P. and SUTTON D.A. Course of autoxidation reactions in polyisoprenes and allied compounds. VII. Rearrangement of double bonds during autoxidation. *J. Chem. Soc.* 38: 541-47 (1943).
93. TEETER H.M., GEERTS M.J. and COWAN J.C. Polymerization of drying oils. III. Some observations on reaction of maleic anhydride with methyl oleate and methyl linoleate. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 25: 158-162 (1948).
94. FARMER E.H. Certain fundamental concepts relating to non-polar mechanisms in olefinic system. *Journal of the Society of Chemical Industry* 66: 86-93 (1947).
95. HUNDERT M.B. Maleinization with maleic anhydride and fumaric acid. *Am. Paint J.* 36: 78,80,82,84,86,88 (1952).
96. PLIMMER H. The reaction of maleic anhydride with nonconjugated unsaturated fatty materials. *J. Oil Colour Chem. Assoc.* 32: 99-112 (1949).
97. FORNEY L.S. and SHEERIN T.J. Preparation of electrodeposition resins: lactone formation during maleinization. *Amer. Chem. Soc. Div. Org. Coatings Plast. Chem.* 31: 280-287 (1971).

98. RHEINECK A.E. and KHOE T.H. Reaction of maleic anhydride with cis-isolated unsaturated fatty acid esters. *Fette Seifen Anstrichm.* 71: 644-652 (1969).
99. WOO J.T.K. and EVANS J.M. A method to elucidate the structure of maleinized linseed oil. *J. Coat. Technol.* 49: 42-50 (1977).
100. HOLMBERG K. and JOHANSSON J.A. Addition of maleic anhydride to esters of mono-unsaturated fatty acids. *Acta Chem. Scand.* B36: 481-485 (1982).
101. NAHM S.H. and CHENG H.N. Transition-state and stereochemistry of the ene reaction between olefins and maleic anhydride. *J. Org. Chem.* 51: 5093-5100 (1986).
102. METZGZER J.O. and LEISINGER K.F. Die En-Reaktion und Ihre Anwendung auf ungesattigte Fettstoffe. *Fat Sci. Technol.* 90: 1-5 (1988).
103. METZGZER J.O. and BIERMANN U. Produkte der thermischen En-Reaktion von ungesättigten Fettstoffen und Maleinsäureanhydrid. *Fat Sci. Technol.* 96: 321-323 (1994).
104. MAEKIPEURA P., KAPANEN M., TULISALO J. and KOSKIMIES S. Additives usable in preparation of alkenyl succinic anhydride-a. WO 97/23474 (1997).
105. MORARD M. "Etude d'un procédé d'amélioration de la durabilité de bois d'oeuvre à l'aide d'un anhydride alkényle succinique (ASA) d'origine végétale". Thèse de Doctorat. Institut National Polytechnique. Toulouse (2001).
106. ROSS J.R. and GEBHART A.I. Process for producing condensation products. US 2,496,358 (1950).
107. FAKOUKAKIS E.P., BELLMANN G. and MUSTATEA S.V. Process for the production of alkenyl-succinic anhydrides. EP 0,359,316 (1989).
108. ZAWESKI E.F. and FILBEY A.H. Hindered phenol stabilized maleic anhydride and its use in making alkenyl succinic anhydrides. US 3,476,774 (1969).
109. PUSKAS I. and CENGEL J.A. Tar reduction by inorganic halide for reaction of unsaturated anhydride and polybutene. US 3,935,249 (1976).
110. POWELL J.C. Stabilized acid anhydrides. US 4,257,958 (1981).
111. IRWIN P.G., SELWITZ V. and SELWITZ C.M. Process for reacting an olefin with maleic anhydride to obtain an alkenyl succinic anhydride. US 3,412,111 (1968).
112. KEY M.D. and LEE R. Production of alkenyl succinic anhydrides. GB 1,337,724 (1973).
113. CENGEL J.A. and PUSKAS I. Process of making alkenyl succinic anhydride. US 3,927,041 (1974).

114. POWELL J.C. Production of alkenyl substituted aliphatic dicarboxylic anhydrides. US 4,414,397 (1983).
115. PUSKAS I. and CENGEL J.A. Polybutene composition containing halo-carbonyl additives. US 3,953,475 (1976).
116. PUSKAS I. and CENGEL J.A. Polybutene composition containing halogen-containing additives and use thereof. US 3,954,812 (1976).
117. HALE P.S. and SHIN K.H. Alkenyl succinic anhydrides process. US 4,958,034 (1990).
118. SOULA G. Process for the preparation of alkenyl-succinic anhydride. GB 1,480,453 (1977).
119. COHEN J.M. Two-step method for the alkenylation of maleic anhydride and related compounds. US 4,110,349 (1978).
120. CANE C. and YEOMANS B. Polyalkenyl bis(succinic acids or anhydrides). GB 2,081,274 (1982).
121. SCHAFFHAUSEN J.G. Use of a catalyst to inhibit formation of tar during the "ene" reaction of an ethylenically unsaturated alpha, beta dicarboxylic acid compound and an ethylenically unsaturated hydrocarbon. US 4,396,774 (1983).
122. SNIDER B.B. Lewis-acid-catalyzed ene reactions. *Acc. Chem. Res.* 13: 426-432 (1980).
123. BRONSTERT K., VOGEL H.H. and RATH H.P. Reaction of olefins with maleic anhydride. US 4,599,433 (1986).
124. FRIED H.E. and EDWARDS C.L. Process for the preparation of a substituted succinic anhydride. EP 0,317,004 (1988).
125. SHIN K.H. and HALE P.S. Alkenyl succinic anhydrides process. US 5,021,169 (1991).
126. POWELL J.C. Process for preparing an alkenyl-substituted dicarboxylic acid anhydride. US 4,278,604 (1981).
127. WOLLENBERG R.H. Process for the preparation of alkenyl succinic anhydrides. US 4,388,471 (1983).
128. FRIED H.E. Reaction of olefins with maleic anhydride. US 4,761,488 (1988).
129. MAEKIPEURA P., KAPANEN M., TULISALO J. and KOSKIMIES S. Additives usable in preparation of alkenyl succinic anhydride-b. WO 97/30039 (1997).
130. POWELL J.C. Synthesis of alkenyl saturated aliphatic polycarboxylic acid anhydrides. US 4,496,746 (1985).

131. BINET D., GATEAU P. and DURAND J.P. Procédé de fabrication d'anhydrides alkenyls ou polyalkenyls succiniques sans formation de résines. EP 727,445 (1996).
132. BINET D., PAILLE F., GATEAU P. and DURAND J.P. Procédé simplifié de fabrication d'alkenyl succinimides ou de polyalkenyl succinimides. EP 785,219 (1997).
133. HARRISON J.J. and RUHE W.R. Two-step thermal process for the preparation of alkenyl succinic anhydride. WO 94/02572 (1994).
134. HARRISON J.J. and RUHE W.R. Two-step radical catalyzed process for the preparation of alkenyl succinic anhydride. US 5,286,799 (1994).
135. HARRISON J.J. and RUHE W.R. One-step process for the preparation of alkenyl succinic anhydride. US 5,319,030 (1994).
136. KURODA K. and YAMANOUCHI H. Process for preparing a composition containing an alkenyl succinic anhydride. US 4,599,432 (1986).
137. BIERMANN U. and METZGER J.O. Lewis acid induced additions to unsaturated fatty compounds. *Fat Sci. Technol.* 95: 326-328 (1993).
138. ESLAMI E. Contribution à l'étude des produits d'addition de l'anhydride maléique avec l'acide oléique et de certains de leurs dérivés. *Journal Recherches CNRS Laboratoire de Bellevue Paris* 61: 333-355 (1962).
139. BEHR A. and HANDWERK H.P. Übergangsmetallkatalysierte Addition von Maleinsäureanhydrid an Fettstoffe. *Fat Sci. Technol.* 94: 204-208 (1992).
140. BEHR A. and HANDWERK H.P. Process for producing branched fats. US 5,342,965 (1994).
141. CUMMINGS L.O. Manufacture of maleyl-fatty acid adduct. US 3,639,650 (1972).
142. FISCHER E.R., ALFORD J.A. and BOYD P.G. Acid-anhydride esters as oil field corrosion inhibitors. US 5,292,480 (1994).
143. QUESADA J., MORARD M., VACA-GARCIA C. and BORREDON E. Preparation of alkenyl succinic anhydrides from vegetable oil FAME. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 80: 281-286 (2003).
144. QUESADA J. Production of alkenyl succinic anhydrides from low-erucic and low-linolenic rapeseed oil methyl esters. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 105: 281-287 (2003).
145. BRANDENBURG A.H. and SHALABY W. Modified soy protein and thermoplastic articles therefrom. US 6,034,198 (2000).
146. STARKS L.J. and STEPHENSON E.K. Wax compositions comprising alkenyl succinic-anhydride capped poly(oxyalkylenated) colorants. US 6,022,402 (2000).

147. SUTTIE E.D., HILL C.A.S., JONES D. and ORSLER R.J. Chemically modified solid wood. I. Resistance to fungal attack. *Mater Org.* 32: 159-182 (1998).
148. VITANIEMI P., JAMSA S., PAAJANEN L. and PIIPPONEN J. Method for binding oil to wood. WO 96/38275 (1996).
149. DEKKER G.H. Wood preserver. EP 1,174,231 (2002).
150. MORARD M., VACA-GARCIA C., BORREDON E., GASET A., LEMOR A. and MAISONABE P. Procedure for treatment of a lignocellulosic material, in particular wood, for its preservation and improvement of its mechanical properties, and the material obtained. FR 2833202 (2003).
151. JUNG J.C., LEE S.K. and CHOI K.Y. Chain length effect of alkenyl succinic on thermal and mechanical properties of the cured epoxy resins. *Angew. Makromol. Chem.* 3266: 129-136 (1991).
152. LEE J.R., PARK S.J. and LEE S.G. "A volumetric expanding study on anhydride curing epoxy system"; Annual Technical Conference - Society of Plastic Engineers (1998).
153. WARTH H., MULHAUPT R., HOFFMANN B. and LAWSON S. Polyester networks based upon epoxidized and maleinated natural oils. *Angew. Makromol. Chem.* 249: 79-92 (1997).
154. GIRET M.J., LANGLOIS A. and DUKE R.P. Cleansing compositions. WO 92/06669 (1992).
155. LANGLOIS A. Cosmetic compositions. GB 2,319,177 (1998).
156. DEAK G., BARTHA L. and PRODER J. Synthesis of additives based on olefin-maleic anhydride reactions. In *Engine Oils And Automotive Lubrication*; BARTZ W.J. Ed.: 231-241 (1993).
157. WILLIAMSON W.F., LANDIS P.S. and RHODES B.N. Fuel lubricity additives. WO 99/61563 (1999).
158. BENTLEY J. The use of oils and fatty acids in paints and surface coatings. In *Lipid Technologies and Applications*; Gunstone F.D.; Padley F.B. Eds.; DEKKER, M.: New York: 711-736 (1997).
159. KAPPELMEIER C.P.A. and VAN DER NEUT J.H. Maleic treated oils. *Paint Oil Chemistry Review* 113: 11-18;31 (1950).
160. BACHON T., BOEGE K., TAMCKE T., KLEIN J., URBATH H. and WINDHOEVEL U. Adducts used as binders for adhesives or as tackifiers are obtained from unsaturated natural fats or oils by ene or Diels-Alder reactions followed by radical or oxidative treatment. DE 10,015,913 (2000).

161. ROSCH J. and MULHAUPT R. Polymers from renewable resources: polyester resins and blends based upon anhydride-cured epoxidized soybean oil. *Polym. Bull.* 31: 679-685 (1993).
162. CAN E., KUSEFOGLU S. and WOOL R.P. Rigid thermosetting liquid molding resins from renewable resources. I. Synthesis and Polymerization of soy oil monoglyceride maleate. *J. Appl. Polym. Sci.* 81: 69-77 (2001).
163. ESPINOZA A.M. Polymer composition derived from unsaturated vegetable oils. US 6,103,834 (2000).
164. WOOL R., KUSEFOGLU S., PALMESE G., KHOT S. and ZHAO R. High modulus polymers and composites from plant oils. US 6,121,398 (2000).
165. EREN T. and KUSEFOGLU S. "Polymerization of maleic acid modified soybean oil with diols and polyols"; DGF-AFECG Congress and Exposition, 8-10 octobre 2000, Wurzburg (2000).

**Etude des conditions de synthèse et des propriétés d'ASA (Anhydrides Alkényles Succiniques) d'esters d'huiles végétales –  
Application à l'industrie papetière**

---



## **Chapitre II**

### **Etude préliminaire de la synthèse d'oléo-anhydrides alkényles succiniques pour une application en collage papetier**

# Chapitre II : Etude préliminaire de la synthèse d'oléo-anhydrides alkényles succiniques pour une application en collage papetier

<b>1. SYNTHÈSE DES OLEO-ASA.....</b>	<b>63</b>
1.1. ESSAIS PRELIMINAIRES DE COLLAGE AVEC L'ASA D'ESTERS METHYLIQUES DE COLZA .....	63
1.2. LES SOURCES VEGETALES UTILISEES POUR LA PREPARATION DE NOUVEAUX OLEO-ASA .....	64
1.3. PREPARATION DES OLEATES D'ALKYLES.....	68
1.3.1. Par acylation ou estérification.....	68
1.3.2. Par transestérification.....	72
1.4. MALEINISATION DES SOURCES VEGETALES SELECTIONNEES : SYNTHÈSE DES OLEO-ASA.....	74
<b>2. ETUDE DES CAPACITES DE COLLAGE DES OLEO-ASA.....</b>	<b>82</b>
2.1. ETUDE DES CAPACITES DE COLLAGE DES OLEO-ASA D'ESTERS METHYLIQUES DE SOURCE COMMERCIALE	83
2.2. ETUDE DES CAPACITES DE COLLAGE DES OLEO-ASA D'ESTERS D'ALKYLES DE TOURNESOL OLEIQUE ET DE COLZA .....	85
2.3. ETUDE DES CAPACITES DE COLLAGE DES OLEO-ASA D'OLEATES D'ALKYLES .....	87
<b>3. OPTIMISATION DE LA SYNTHÈSE DES OLEO-ASA CONDUISANT A UN BON COLLAGE.....</b>	<b>93</b>
3.1. ETUDE DU RENDEMENT EN OLEO-ASA .....	96
3.2. ETUDE DU TAUX DE CONVERSION DE L'OLEATE D'ALKYLE .....	98
3.3. ETUDE DE L'INDICE COLORIMETRIQUE.....	100
3.4. ETUDE DE LA VISCOSITE.....	103
<b>4. PURIFICATION DU MILIEU REACTIONNEL.....</b>	<b>106</b>
4.1. ESSAIS DE PURIFICATION PAR PRECIPITATION DES PRODUITS SECONDAIRES DANS UN SOLVANT AROMATIQUE.....	107
4.2. AJOUT D'UN SOLVANT LORS DE LA SYNTHÈSE D'ASA D'EMTO .....	110
4.2.1. Essais préliminaires.....	111
4.2.2. Optimisation de la synthèse en milieu solvant.....	112
4.2.3. Influence de la durée de réaction.....	118
4.3. PURIFICATION PAR ULTRAFILTRATION ASSOCIEE A UNE DISTILLATION « FLASH ».....	121
<b>5. ESSAI DE COLLAGE A L'ECHELLE PILOTE AVEC L'ASA ISSU D'OLEATE DE PROPYLE... 126</b>	
5.1. OBTENTION DE L'ASAOPR.....	126
5.2. TESTS DE COLLAGE A L'ECHELLE PILOTE – ESSAIS PRELIMINAIRES .....	128

## **1. SYNTHÈSE DES OLEO-ASA**

Dans le chapitre précédent, les ASA, d'origines fossile ou végétale, ainsi que leur application dans le domaine papetier ont été présentés. Dans cette partie, nous nous intéresserons à la synthèse et à la purification d'anhydrides alkényles succiniques dérivés d'huiles végétales appelés oléo-ASA. Ces différentes molécules seront ensuite testées en tant qu'agent de collage, c'est-à-dire pour leur capacité à rendre hydrophobe la cellulose du papier.

### **1.1. Essais préliminaires de collage avec l'ASA d'esters méthyliques de colza**

Les esters méthyliques de l'huile de colza (EMC) représentent une matière première facilement accessible en France. Leur utilisation comme composés insaturés pour la préparation d'ASA a déjà fait l'objet d'une thèse de doctorat au sein du LCA<sup>(1,2)</sup>. Cet ASA que nous appellerons ASAEMC a montré par ailleurs un grand intérêt comme agent de protection du bois contre les champignons et les insectes xylophages<sup>(3)</sup>. Issu d'une ressource renouvelable économiquement intéressante, il nous est apparu comme évident de le tester prioritairement pour une application en tant qu'agent de collage.

Le test de collage que nous avons utilisé pour évaluer la résistance de pénétration à l'eau de nos papiers est le test normalisé Cobb<sub>60</sub><sup>(4)</sup>. Pour cela, une surface de l'échantillon de papier de 100 cm<sup>2</sup> est exposée à l'eau pendant 60 secondes puis l'excès d'eau est éliminé. La quantité d'eau restante est évaluée en g/m<sup>2</sup> par le gain de masse de l'échantillon. Plus cette valeur sera faible, plus le collage aura été efficace.

Bien qu'il n'existe pas de valeurs de référence normées pour l'évaluation de la qualité du collage, nous avons appliqué le référentiel suivant en accord avec les Papeteries de Clairefontaine, impliquée dans le projet :

- Cobb<sub>60</sub> > 60 : Collage médiocre
- 30 > Cobb<sub>60</sub> > 60 : Collage faible
- Cobb<sub>60</sub> < 30 : Collage efficace.

A ceci, deux valeurs de référence ont été rajoutées. Elles ont été obtenues à l'issue de tests sur des feuilles appelées formettes et réalisées à partir d'une suspension aqueuse de fibres de cellulose (cf Partie Expérimentale) :

- référence basse : une formette non collée pour laquelle le  $Cobb_{60}$  vaut 136, ce qui correspond à un pouvoir collant nul.
- référence haute : une formette collée avec un ASA d'origine pétrochimique commercial pour lequel le  $Cobb_{60}$  est égal à 19. Cette valeur équivaut à un collage efficace voire optimal pour l'application en papier d'écriture.

En accord avec les travaux de MORARD<sup>(1,2)</sup>, l'ASAEMC testé a été synthétisé à partir d'anhydride maléique et d'esters méthyliques de colza à 230°C avec un excès d'anhydride de 1,2 mole par rapport à l'ester. Ce milieu brut a été ensuite distillé sous pression réduite afin de ne conserver que des molécules d'oléo-ASA. Par HPLC, il a été possible de déterminer la composition de l'ASAEMC. Il contient 80% d'ASA d'oléate de méthyle et 20% d'ASA de linoléate de méthyle (Tableau 2-7).

Cet ASAEMC a été testé dans les mêmes conditions opératoires que celles utilisées avec les ASA pétrochimiques. Le test  $Cobb_{60}$  a été effectué sur des formettes obtenues par mise en contact d'une émulsion d'ASA et d'amidon cationique avec des fibres de cellulose. La reproductibilité des valeurs obtenues est de +/- 1 g/m<sup>2</sup>.

Le  $Cobb_{60}$  obtenu pour l'ASAEMC est de **97 g/m<sup>2</sup>**. Cette valeur très élevée démontre que cet ASA n'est pas exploitable en tant qu'agent de collage.

Face à ce résultat décevant, nous avons décidé de persévérer tout de même dans cette logique et de tester différents oléo-ASA obtenus à partir de molécules aliphatiques insaturées d'origine végétale pouvant réagir avec l'anhydride maléique. C'est ce que nous allons présenter dans la suite de ce travail.

## **1.2. Les sources végétales utilisées pour la préparation de nouveaux oléo-ASA**

Rappelons que les triglycérides, composés majoritaires des huiles et des graisses végétales, contenant plusieurs types de chaînes aliphatiques insaturées, peuvent être fonctionnalisés par diverses voies dont les principales sont présentées dans la Figure 2-1.

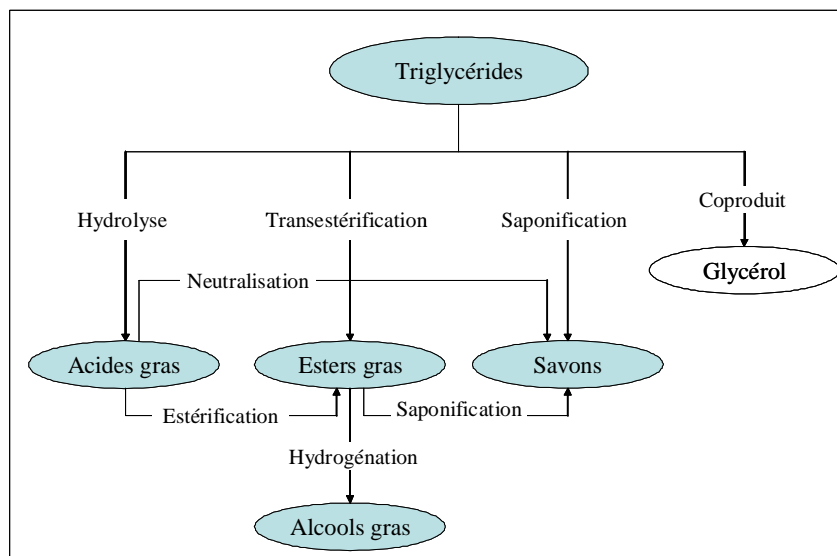


Figure 2-1 : Obtention des principaux composés dérivés des triglycérides.

D'après la littérature, nous savons qu'il est préférable d'utiliser des alcènes de C<sub>16</sub> à C<sub>20</sub> comme réactifs pour le collage en papeterie <sup>(5)</sup>. **L'utilisation directe des triglycérides sera par conséquent exclue** car ils sont constitués souvent d'au moins 48 atomes de carbone. Ils risquent de plus de conduire à des produits de viscosité élevée.

Par ailleurs, les oléo-ASA doivent être les plus hydrophobes possibles. Pour des longueurs de chaînes carbonées équivalentes, les esters d'acides gras répondent à cette caractéristique. Les oléo-ASA issus de ces derniers devraient donc présenter le caractère hydrophobe le plus marqué. Nous nous intéresserons donc essentiellement aux **oléo-ASA issus d'esters d'acides gras insaturés**. Les plus communs trouvés dans les huiles végétales métropolitaines sont présentés dans le Tableau 2-1.

Nom de la chaîne principale	Formule dénomminative	Formule simplifiée*	Formule développée
<b>Oléate</b>	C <sub>18:1 Δ9c</sub>	C <sub>18:1</sub>	
<b>Linoléate</b>	C <sub>18:2 Δ9c,12c</sub>	C <sub>18:2</sub>	
<b>Linoléate</b>	C <sub>18:3 Δ9c,12c,15c</sub>	C <sub>18:3</sub>	
<b>Erucate</b>	C <sub>22:1 Δ13c</sub>	C <sub>22:1</sub>	

Tableau 2-1 : Les principaux esters d'acides gras insaturés ;

\*formule utilisée pour le reste de l'étude.

Notre choix s'est tout d'abord naturellement orienté vers les esters commerciaux contenant ces chaînes aliphatiques. Le Tableau 2-2 rassemble ceux sélectionnés pour cette étude.

Sigle	Nom commercial	Fournisseur	Molécule majoritaire	Composition en molécule majoritaire (%)
OM	Oléate de méthyle 96%	Sigma	Oléate de méthyle	96,8•
OE98	Oléate d'éthyle	Acros	Oléate d'éthyle	98,0•
OE70	Oléate d'éthyle technique	Acros	Oléate d'éthyle	70,0•
EMC	Ester méthylique de colza	Novance	Oléate de méthyle	57,0*
EMCE	Ester méthylique de colza érucique	Novance	Erucate de méthyle	50,0*
EMT	Ester méthylique de tournesol normal	Novance	Linoléate de méthyle	55,3*
EMTO	Ester méthylique de tournesol oléique	Novance	Oléate de méthyle	80,4*
OE802	Ester éthylique 802	Novance	Oléate d'éthyle	59,4•
OB804	Ester butylique 804	Novance	Oléate de butyle	57,0*
O2EH208	Ester 2-éthylhexylique 208	Novance	Oléate de 2-éthylhexyle	81,7*
O2EH808	Ester 2-éthylhexylique 808	Novance	Oléate de 2-éthylhexyle	54,9*

Tableau 2-2 : Esters d'acides gras commerciaux utilisés pour la synthèse des oléo-ASA ;  
 •compositions déterminées par HPLC ;  
 \* compositions déterminées par CPG.

Afin de tester des esters ayant des groupements alkyles différents : linéaires, ramifiés ou cycliques, nous avons été amenés à synthétiser des esters de l'acide oléique non commercialisés (Figure 2-2).

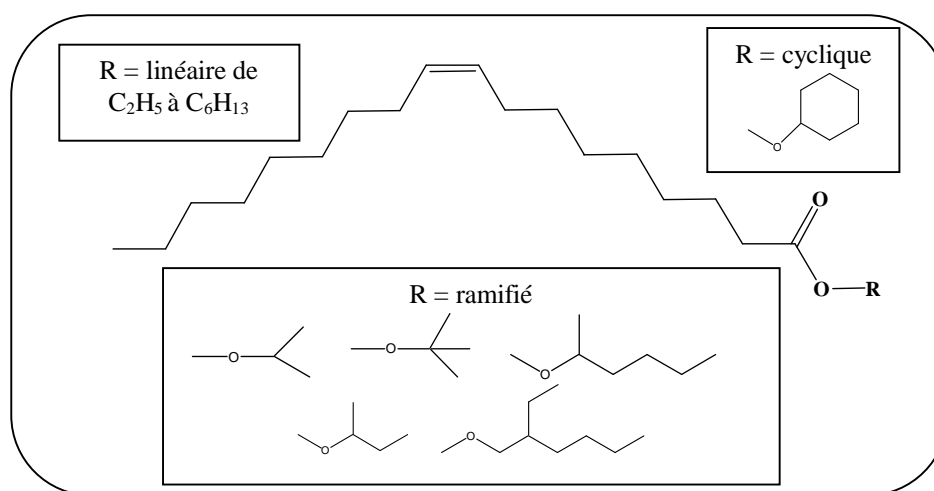


Figure 2-2 : Les différents oléates d'alkyles visés.

Ainsi, nous aurons à notre disposition :

- des oléates d'alkyles linéaires de  $C_1$  à  $C_6$  : méthylique, éthylique, n-propylique, n-butylique, n-pentylique, n-hexylique.
- des oléates d'alkyles ramifiés : *i*-propylique, *t*-butylique, 2-butylique, 2-hexylique et 2-éthylhexylique.
- et un oléate d'alkyle cyclique : cyclohexylique.

Ils peuvent être obtenus par trois voies de synthèse distinctes :

- Ø Soit par estérification de l'acide oléique avec un alcool
- Ø Ou bien par acylation d'un alcool par le chlorure d'oléoyle
- Ø Ou bien par transestérification d'un ester méthylique d'acide gras avec un alcool.

Avant d'exposer les résultats de nos synthèses, rappelons quelques caractéristiques de chacune de ces trois techniques de synthèse d'esters d'acides gras.

#### Ø L'estérification des acides gras

L'estérification des acides gras (Figure 2-3) est favorisée par l'ajout d'un catalyseur acide donneur de protons, tel que  $H_2SO_4$ ,<sup>(6,7)</sup>  $RSO_3H$ <sup>(6)</sup>,  $HCl$ <sup>(6)</sup>,  $H_3PO_4$ <sup>(8)</sup> ou par une résine acide échangeuse d'ions<sup>(8)</sup>. D'autres catalyseurs comme les zéolites<sup>(9)</sup> ou bien des catalyseurs métalliques<sup>(10)</sup> peuvent être également utilisés.

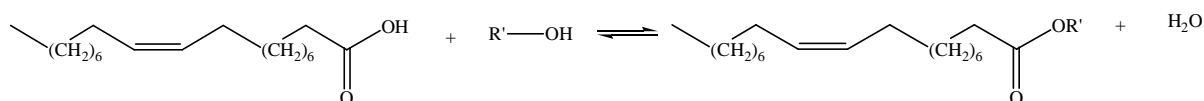


Figure 2-3 : Estérification de l'acide oléique

L'équilibre de la réaction peut être déplacé en travaillant en excès de réactif (acide carboxylique ou alcool) et/ou en utilisant un solvant azéotropique. Toutefois, les températures de réaction sont conditionnées par la température d'ébullition de l'alcool ou de son azéotrope avec l'eau, ce qui est un facteur limitant pour la synthèse d'esters à partir d'alcools courts. Il est aussi possible d'éliminer l'eau formée en travaillant à haute température ou sous pression réduite à condition que les réactifs soient beaucoup moins volatils que l'eau.

#### Ø Acylation des alcools avec un chlorure d'acyle

Les chlorures d'acides font partie des dérivés d'acides les plus réactifs. Ils sont issus de la réaction entre les acides carboxyliques et les chlorures organiques ou inorganiques (Figure 2-4)<sup>(11)</sup>.

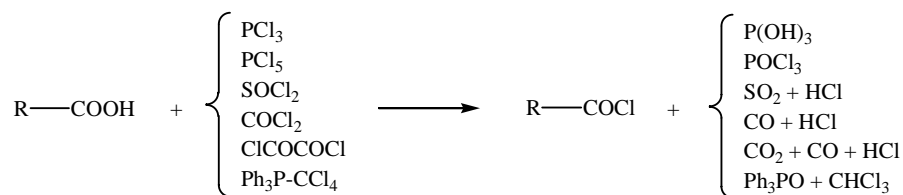


Figure 2-4 : Différentes réactions de synthèse des chlorures d'acides.

En tant qu'agent d'acylation<sup>(12)</sup>, les chlorures d'acyles réagissent avec les alcools en formant une molécule de chlorure d'hydrogène (Figure 2-5).

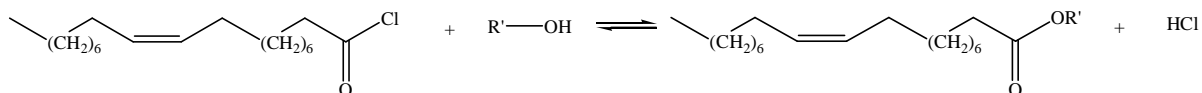


Figure 2-5 : Acylation des alcools par le chlorure d'oléoyle.

Généralement, l'acylation des alcools a lieu en présence d'une base organique telle que la pyridine qui permet de neutraliser les protons acides formés lors de la réaction, empêche d'avoir des concentrations élevées en acide et joue le rôle de catalyseur nucléophile. Des amines tertiaires, plus fortement basiques peuvent aussi être utilisées. Dans ce cas, on passe par un cétène intermédiaire.

### Ø Transestérification des esters méthyliques d'acides gras

La transestérification est une réaction dans laquelle le groupement alkyle de l'ester est remplacé par un autre (Figure 2-6).



Figure 2-6 : Transestérification des esters méthyliques d'acides gras.

Cette réaction est favorisée par l'ajout de catalyseurs basiques tels que les alcoolates alcalins ( $\text{RO}^- \text{Na}^+$ )<sup>(13)</sup>, les hydroxydes alcalins ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ )<sup>(14)</sup>, les carbonates et bicarbonates alcalins ( $\text{M}_2\text{CO}_3$  et  $\text{MHCO}_3$ ,  $\text{M}=\text{Na}, \text{K}$ )<sup>(14,15)</sup> ainsi que les résines anioniques<sup>(16)</sup>. Il est aussi possible d'utiliser un catalyseur acide : l'acide sulfurique<sup>(7)</sup>, les acides sulfoniques  $\text{RSO}_3\text{H}$ <sup>(17)</sup>, l'acide chlorhydrique, l'acide phosphorique<sup>(18)</sup> ou des résines acides<sup>(19)</sup>. Cependant, dans ce cas, la vitesse de la réaction est plus lente et il existe un risque de déshydratation des alcools en alcènes pour les alcools ramifiés.

Des températures modérées, de l'ordre de 50°C à 80°C selon l'alcool mis en œuvre, sont préconisées. Le méthanol, formé en continu, est éliminé, ce qui déplace l'équilibre de la réaction.

## 1.3. Préparation des oléates d'alkyles

### *1.3.1. Par acylation ou estérification*



Il convient de préciser que la synthèse de chaque ester n'a pas été optimisée car le but était uniquement l'obtention d'un produit pur en quantité suffisante pour effectuer ensuite la synthèse de l'oléo-ASA correspondant. Le choix de la technique : estérification ou acylation, s'est fait selon les propriétés physico-chimiques des réactifs et des produits de réaction. Les caractéristiques des produits obtenus sont présentées dans le Tableau 2-3.

Dans le cas des réactions impliquant l'estérification (E), nous avons utilisé une source technique d'acide oléique (pureté 85%). Afin de déplacer l'équilibre de la réaction, nous avons:

- travaillé avec un excès d'alcool initial dans le milieu réactionnel.
- ajouté 0,1% d'acide *p*-toluène sulfonique.
- éliminé par distillation en continu l'eau ou l'azéotrope éventuellement formé (cf Partie Expérimentale).

Dans le cas des réactions d'acylation d'un alcool (A), le chlorure d'oléoyle technique (85% de pureté) a été utilisé. Les conditions opératoires générales mises en jeu sont caractérisées par :

- Ø Un excès d'alcool initial dans le milieu réactionnel.
- Ø Le chauffage progressif du milieu réactionnel.
- Ø L'élimination du HCl gazeux formé par un bullage d'azote en continu dans le réacteur (cf Partie Expérimentale).

Après estérification ou acylation, le traitement du milieu réactionnel se fait de la façon suivante. Un lavage à l'eau permet d'éliminer l'alcool résiduel, les acides minéraux (catalyseur ou HCl) et d'hydrolyser les traces de chlorure d'oléoyle (acylation). La séparation des composés légers se fait à l'aide de l'évaporateur rotatif. Enfin, une distillation est réalisée sous pression réduite (cf Partie Expérimentale). Cette purification n'a pas permis d'éliminer complètement l'acide oléique du milieu réactionnel. Il est distillé en même temps que les oléates d'alkyles.

Les produits ainsi purifiés ont été analysés par HPLC et par dosage acido-basique. D'après le Tableau 2-3, chaque produit est constitué d'au moins 72% de la molécule cible. Sachant que la synthèse a été réalisée à partir de réactifs de qualité technique (85% en C<sub>18:1</sub>), les molécules restantes sont majoritairement celles issues de la réactivité des autres acides ou

chlorures présents ( $C_{16:0}$ ,  $C_{18:0}$ ,  $C_{18:2}$  par exemple). Cette composition justifie également le fait que la quantité d'acide oléique résiduel dosée par HPLC soit inférieure à celle donnée par le dosage acido-basique. En effet, par HPLC, seul l'acide oléique est dosé alors que dans l'autre cas, c'est l'ensemble des acides présents qui le sont.

Code	Ester majoritaire	Méthode de synthèse	Durée de réaction (h)	Composition en ester majoritaire (HPLC) (%)	Teneur en acide oléique (%)	
					Dosage HPLC	Dosage acido-basique
OE-a	Oléate d'éthyle	A	4,0	83,9	0,0	0,6
OPr-e	Oléate de propyle	E	6,2	74,9	9,8	10,4
OPr-a	Oléate de propyle	A	4,0	88,6	0,0	< 0,5
OB	Oléate de butyle	E	6,0	90,2	0,0	0,6
OPe	Oléate de pentyle	E	8,8	87,1	0,0	0,6
OH	Oléate d'hexyle	A	5,6	88,9	0,0	< 0,3
OIPr-e	Oléate d'isopropyle	E	13,0	76,3	4,8	6,6
OIPr-a	Oléate d'isopropyle	A	7,3	86,2	0,0	< 0,5
OMPr	Oléate de méthylpropyle	A	3,0	81,3	0,0	0,6
OMPe	Oléate de méthylpentyle	E	12,2	77,9	4,0	4,0
O2EH	Oléate de 2-éthylhexyle	E	11,0	81,6	0,0	< 0,3
OTBu	Oléate de tertio-butyle	A	7,4	72,3	11,0	11,8
OCH	Oléate de cyclohexyle	E	11,0	92,1	1,9	2,5

Tableau 2-3 : Méthode de synthèse utilisée et composition des oléates d'alkyles synthétisés et purifiés ; A = acylation et E = estérification.

Avec l'estérification, nous constatons des durées de réaction longues (de 6 à 13 h), surtout pour des alcools primaires courts (propanol) et pour les alcools secondaires et tertiaires ainsi que des taux de conversion faibles. Pour ces oléates, l'acylation a donc été privilégiée.

De plus, il est à noter que les oléates de propyle (OPr-e et OPr-a) et d'isopropyle (OIPr-e et OIPr-a) ont été synthétisés respectivement par estérification et par acylation. Ainsi nous avons pu comparer l'avancement de ces deux réactions par suivi de l'acidité du milieu réactionnel<sup>(20)</sup> (Figure 2-7). Plus cette valeur est faible, meilleur est le taux de conversion. La mesure de l'acidité lors de la réaction d'acylation est effectuée après un lavage à l'eau qui permet d'éliminer le HCl résiduel et d'hydrolyser le chlorure d'oléoyl en acide oléique (cf Partie Expérimentale).

Nous remarquons que l'acylation est environ deux fois plus rapide que l'estérification et permet d'atteindre des taux de conversion plus importants. Par exemple, pour l'oléate de propyle obtenu avec le meilleur rendement, l'acidité après réaction est de 2% par acylation et de 10% par estérification.

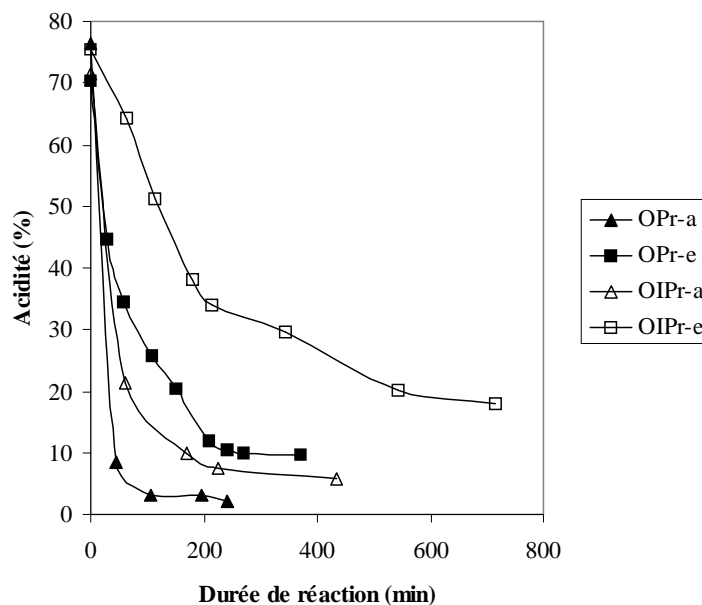


Figure 2-7 : Evolution de l'acidité du milieu réactionnel en fonction de la durée de réaction pour les synthèses d'oléates de propyle (OPr) et d'isopropyle (OIPr).

Une confirmation de la structure des différents esters a été ensuite apportée par les spectres FTIR et RMN <sup>1</sup>H. Les premiers présentent des bandes de longueurs d'ondes caractéristiques (Tableau 2-4).

Longueur d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Liaison	Phénomène mesuré
3000-3050		Allongement CH
2800-3000	C—H	Allongement CH <sub>2</sub>
750	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> —	Oscillation (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>
1400-1450	C—C	Cisaillement CH <sub>2</sub>
1730-1740		Elongation C=O
1100-1300		Elongation C-O
1000-1100		

Tableau 2-4 : Bandes caractéristiques en FTIR pour les oléates d'alkyles.

L'étude RMN<sup>1</sup>H a apporté une confirmation supplémentaire de la structure des produits purifiés par comparaison avec les valeurs théoriques des déplacements chimiques obtenues avec le logiciel **ChemDraw 6.0**<sup>®</sup>.

Prenons l'exemple de l'oléate de butyle pour lequel les protons peuvent être indexés de la façon suivante (Figure 2-8).

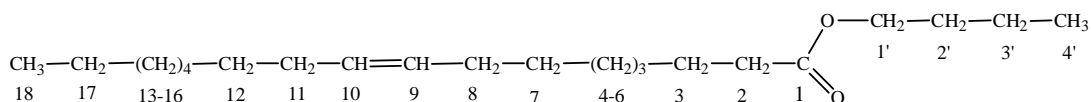


Figure 2-8 : Indexation des protons de l'oléate de butyle.

Les déplacements chimiques des protons et leurs attributions sont les suivants (Tableau 2-5).

Proton	Type de signal	Déplacement chimique (ppm)	
		ChemDraw	Expérimental
HC=CH (9 et 10)	Multiplet	5,42	5,30
CH <sub>2</sub> (1')	Triplet	4,08	4,00-4,06
CH <sub>2</sub> (2)	Triplet	2,25	2,21-2,29
CH <sub>2</sub> (8) et (11)	Multiplet	1,96	1,96-1,99
CH <sub>2</sub> (3)	Multiplet	1,68	1,54-1,61
CH <sub>2</sub> (2')		1,57	
CH <sub>2</sub> (7), (12), (17) et (3')	Multiplet	1,33	1,36-1,40
CH <sub>2</sub> (4-6) et (13-16)	Multiplet	1,29	1,24-1,27
CH <sub>3</sub> (18) et (4')	Multiplet	0,96	0,81-0,93

Tableau 2-5 : Comparaison des déplacements chimiques théoriques et expérimentaux du spectre RMN <sup>1</sup>H de l'oléate de butyle obtenus dans CDCl<sub>3</sub> à 200 MHz.

Les données structurales pour les autres molécules sont rassemblées dans la Partie Expérimentale.

### 1.3.2. Par transestérification

Notre but étant d'obtenir des milieux riches en oléates d'alkyles, nous ne pouvions pas ignorer l'ester méthylique de tournesol oléique (EMTO) comme réactif de départ pour la préparation de ces esters. En effet, il s'agit d'un produit en plein développement, issu des huiles de tournesol contenues dans des plantes améliorées par sélection variétale avec une teneur élevée en chaînes en C<sub>18:1</sub> (80,4%, cf Tableau 2-2).

Dans ce cas, c'est la réaction de transestérification avec les alcools linéaires de C<sub>2</sub> à C<sub>5</sub> qui va être utilisée. Afin de déplacer l'équilibre, nous avons :

- Ø Mis un excès constant d'alcool dans le milieu réactionnel.
- Ø Eliminé le méthanol formé par balayage continu du milieu réactionnel à l'aide d'un courant d'azote.
- Ø Ajouté 0,2% d'acide sulfurique comme catalyseur (pour le pentanol 0,1%).

Les températures de réaction ( $\theta$ ) ont été fixées entre 4 et 6°C en dessous de la température d'ébullition de l'alcool (Figure 2-9). La distillation en continu du méthanol sera d'autant plus efficace que la différence de température avec l'alcool de départ sera importante.

Le suivi de la réaction a été effectué par chromatographie en phase gazeuse (CPG). En admettant que les coefficients de réponse sont identiques pour les différents esters, le rendement en ester de tournesol transestérifié est alors :

$$\text{Rendement (\%)} = 100 \times (\text{Aire}_{\text{ester}}) / (\text{Aire}_{\text{ester}} + \text{Aire}_{\text{OM}})$$

Où ester = oléate d'alkyle pour un motif ester de C<sub>2</sub> à C<sub>5</sub>  
 OM = oléate de méthyle

Les réactions ont été arrêtées après avoir atteint un rendement qui s'est avéré être supérieur à 90% dans tous les cas (Figure 2-9).

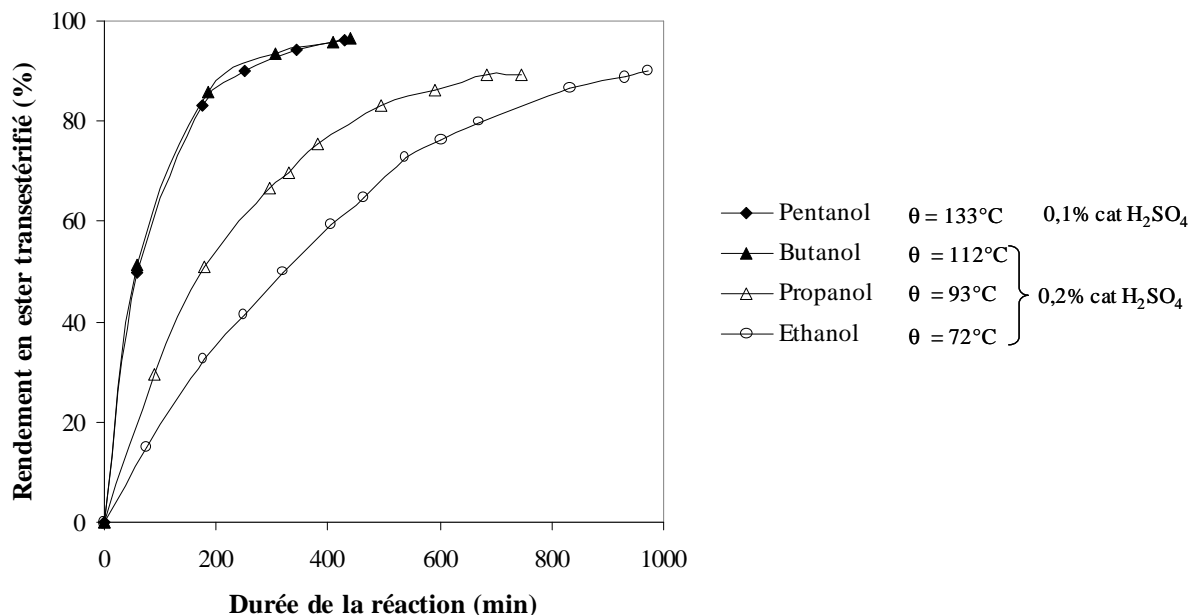


Figure 2-9 : Cinétiques de transestérification de l'EMTO pour les différents alcools de départ.

Le meilleur rendement et la cinétique la plus rapide ont été obtenus pour l'ester pentylique de tournesol oléique (EPeTO) et ceci avec une quantité de catalyseur moindre (0,1%).

De la même manière que pour l'EMTO, la composition en esters pour chaque milieu réactionnel, après purification par distillation, a été déterminée par CPG à partir des pourcentages d'aires d'intégration (Tableau 2-6).

Ester	EMTO	EETO	EPrTO	EBTO	EPeTO
	Initial	Ethylé	Propylé	Butylé	Pentylé
<b>Oléate de méthyle</b>	<b>80,4</b>	8,1	3,7	2,0	1,2
Linoléate de méthyle	9,6	0,9	0,0	0,0	0,0
Stéarate de méthyle	3,5	0,0	0,0	0,0	0,0
Palmitate de méthyle	3,8	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>Oléate d'alkyle</b>	—	<b>75,0</b>	<b>80,6</b>	<b>81,7</b>	<b>82,2</b>
Linoléate d'alkyle	—	8,6	9,4	9,7	9,8
Stéarate d'alkyle	—	3,1	4,1	3,5	3,5
Palmitate d'alkyle	—	3,6	3,1	3,0	3,5

Tableau 2-6 : Compositions massiques en esters alkylés (%).

Les spectres FTIR ont confirmé la présence de bandes caractéristiques des esters d'acides gras obtenus (Tableau 2-4).

Les 28 esters commerciaux ou synthétisés par nos soins vont être nos substrats de base pour la ène-réaction avec l'anhydride maléique. C'est la réaction que nous allons maintenant étudier.

#### **1.4. Maléinisation des sources végétales sélectionnées : synthèse des oléo-ASA**

La plupart des 28 composés est riche en chaînes aliphatiques en C<sub>18:1</sub>. Dans ce cas, la double liaison est située au centre de la chaîne carbonée. On peut alors supposer que les carbones 9 et 10 auront la même réactivité<sup>(21)</sup> (Figure 2-10).

Les oléo-ASA obtenus sont alors un mélange entre 2 régioisomères :

- l'ester alkylique d'acide 10-(2,5-dioxo-tetrahydrofuran-3-yl)-octadéc-8-énoïque
- l'ester alkylique d'acide 9-(2,5-dioxo-tetrahydrofuran-3-yl)-octadéc-10-énoïque.

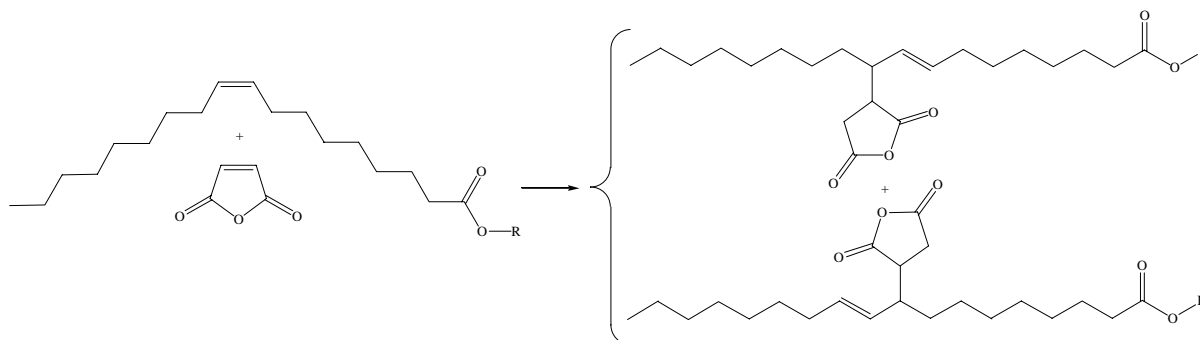


Figure 2-10 : Réaction entre les esters de l'acide oléique et l'anhydride maléique.

D'après l'étude de MORARD et coll.<sup>(1-3)</sup> sur l'optimisation de la synthèse d'ASA à partir d'esters méthyliques de tournesol oléique et de colza, nous savons que :

- le type de réacteur, classique ou autoclave, ne modifie guère les rendements obtenus.
- une durée de réaction supérieure à 8 h n'améliore pas le rendement de manière significative.
- des températures supérieures à 260°C augmentent considérablement les quantités d'esters et d'anhydride consommées pour les réactions de polymérisation.
- l'ajout de certains inhibiteurs de polymérisation radicalaire ne permet pas une diminution nette des produits secondaires.
- enfin, les rendements optimaux en ASA sont obtenus pour des températures comprises entre 220°C et 235°C avec un ratio molaire anhydride/insaturation supérieur ou égal à 1,5.

Dans notre cas, les oléo-ASA synthétisés devront répondre à un cahier des charges spécifique aux agents de collage. Ainsi, en plus du pouvoir collant préalablement défini, ces produits ne doivent pas contenir :

- de constituants trop foncés afin d'éviter la teinte des feuilles de papier
- de produits contenant des particules solides car elles encrasseraient les presses et détérioreraient les machines à papier.

De ce fait, les produits secondaires doivent être minimisés et éliminés à l'issue de la synthèse.

En outre, nous devons limiter la quantité d'anhydride maléique résiduel dans le milieu. En effet, il est solide en dessous de 53°C et en réagissant avec la cellulose, il n'apporte pas de

chaîne grasse mais une fonction COOH hydrophile. Enfin, les esters résiduels, quant à eux, ne formeront pas de lien ester avec la cellulose dans les conditions utilisées en papeterie. S'ils apportent un caractère hydrophobe, c'est seulement par imprégnation de la feuille.

Ainsi, en tenant compte de ces arguments, nous avons fixé, pour toutes les synthèses, les conditions expérimentales suivantes :

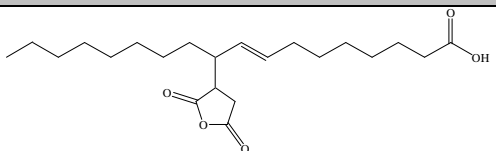
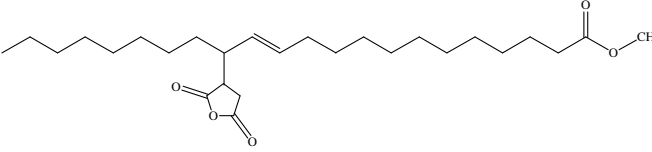
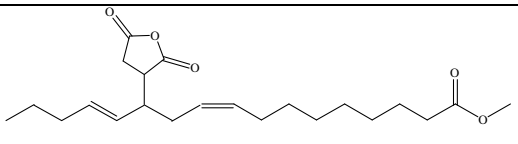
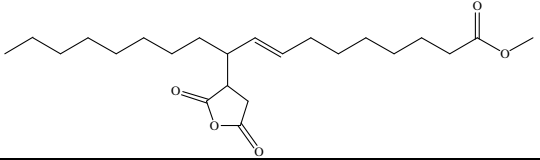
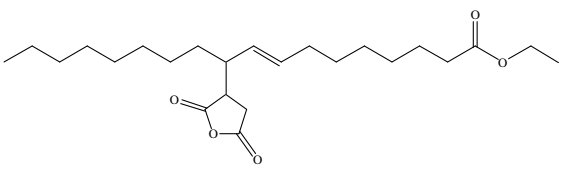
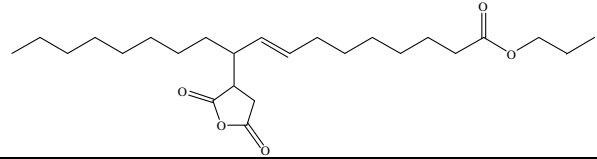
- une température de réaction de 230°C
- un ratio molaire  $n_{\text{anhydride}}/n_{\text{insaturation}}$  de 1,3
- une durée de réaction de 8 h
- une agitation magnétique de 600 tpm
- et une atmosphère statique d'azote.

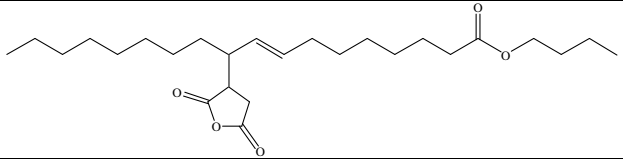
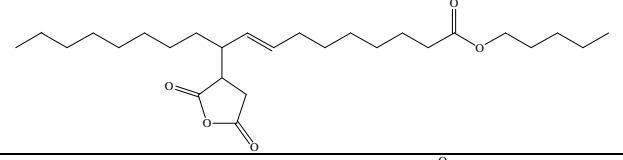
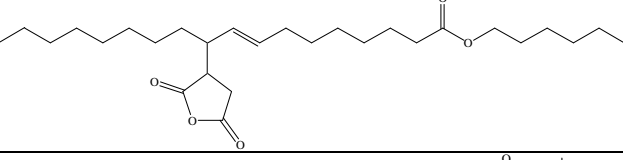
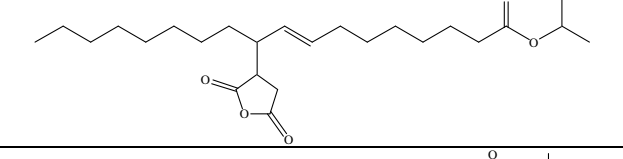
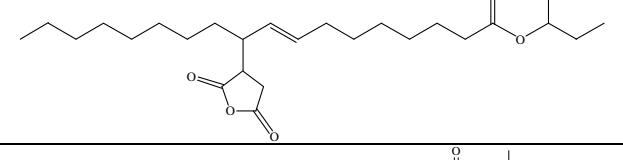
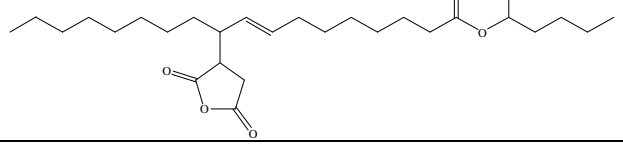
Les milieux réactionnels ainsi synthétisés ont été analysés par FTIR afin de vérifier la présence des bandes caractéristiques de l'oléo-ASA puis purifiés par distillation.

La purification des oléo-ASA par distillation sous pression réduite (< 1 mm Hg) a permis dans un premier temps d'éliminer les composés n'ayant pas réagi : anhydride maléique (50-60°C) et esters d'acides gras (150-200°C) résiduels et dans un deuxième temps de séparer l'oléo-ASA (220-280°C) en laissant dans le culot de distillation les produits secondaires et les oléo-ASA polysubstitués qui sont plus lourds.

Les produits purifiés ont été analysés par HPLC afin de vérifier l'absence d'anhydride maléique et d'esters d'acides gras. Tous les échantillons obtenus sont constitués à 100% de molécules actives, c'est-à-dire uniquement d'oléo-ASA. La teneur en oléo-ASA majoritaire (mélanges de régioisomères) a été calculée en pourcentage d'aires. Le complément à 100% est constitué d'oléo-ASA issus d'autres esters, notamment de molécules disubstituées (dérivés d'esters d'acide linoléique) ou de l'ASA d'acide oléique si cet acide était présent en début de synthèse. Les caractéristiques des produits purifiés sont rassemblées dans le Tableau 2-7.



Code	Source de synthèse*	Nature du substrat majoritaire	Oléo-ASA majoritaire (isomère)	T <sub>eb</sub> ** ester	T <sub>eb</sub> ** oléo-ASA	% oléo-ASA majoritaire
ASAAO	Acide oléique technique (88%)	Acide oléique		170-185	240	100
ASAEMCE	Ester méthylique de colza érucique (50%)	Erucate de méthyle		200-210	230-250	46
ASAEMT	Ester méthylique de tournesol (55%)	Linoléate de méthyle		170-180	230-240	40% ASALM 45% ASAOM
ASAEMC	Ester méthylique de colza (57%)	Oléate de méthyle		170-180	210-240	80
ASAEMTO	Ester méthylique de tournesol oléique (80%)			145-150	227	98
ASAOM	Oléate de méthyle			150	220-230	95
ASAOE802	Ester éthylique de colza (59%)	Oléate d'éthyle		150-170	230-260	67
ASAOE70	Oléate d'éthyle technique (70%)			150-160	240-270	85
ASAEETO	Ester éthylique de tournesol oléique (75%)			160-180	230-245	95
ASAOE-a	Oléate d'éthyle (OE-a 84%)			160-180	230-250	100
ASAOE98	Oléate d'éthyle			170	240	98
ASAEPPrTO	Ester propylique de tournesol oléique (81%)	Oléate de propyle		150-160	220-245	92
ASAOPPr-e	Oléate de propyle (OPPr-e 75%)			160	240	90
ASAOPPr-a	Oléate de propyle (OPPr-a 89%)			175	230-240	99

Code	Source de synthèse*	Nature du substrat majoritaire	Oléo-ASA majoritaire (isomère)	T <sub>eb</sub> ** ester	T <sub>eb</sub> ** oléo-ASA	% oléo-ASA majoritaire
<b>ASAOB804</b>	Ester butylique de colza (57%)	Oléate de butyle		170-175	240-260	72
<b>ASAEBTO</b>	Ester butylique de tournesol oléique (82%)			170-185	255	97
<b>ASAOB</b>	Oléate de butyle (90%)			160	248	88
<b>ASAEPeTO</b>	Ester pentylique de tournesol oléique (82%)	Oléate de pentyle		178-190	245-255	93
<b>ASAOPe</b>	Oléate de pentyle (87%)			180-190	255-265	98
<b>ASAOH</b>	Oléate d'hexyle (89%)	Oléate d'hexyle		165-183	240-245	95
<b>ASAOIPr-e</b>	Oléate d'isopropyle (OIPr-e 76%)	Oléate d'isopropyle		170-180	230-250	72
<b>ASAOIPr-a</b>	Oléate d'isopropyle (OIPr-a 86%)			170	235	95
<b>ASAOmPr</b>	Oléate de méthylpropyle (81%)	Oléate de méthylpropyle		175	250	69
<b>ASAOmPe</b>	Oléate de méthylpentyle (78%)	Oléate de méthylpentyle		176	265-280	85

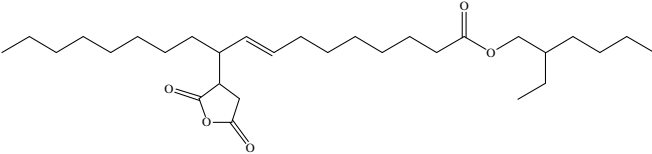
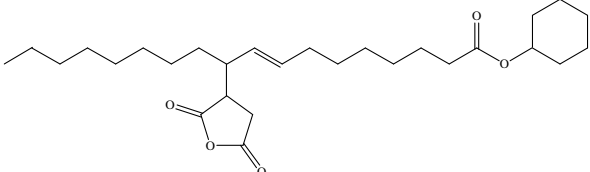
Code	Source de synthèse*	Nature du substrat majoritaire	Oléo-ASA majoritaire (isomère)	T <sub>eb</sub> ** ester	T <sub>eb</sub> ** oléo-ASA	% oléo-ASA majoritaire
<b>ASAO2EH</b>	Oléate de 2-éthylhexyle (82%)	Oléate de 2-éthylhexyle		185-210	220-240	86
<b>ASAO2EH 208</b>	Ester 2-éthylhexylique de colza (82%)			160-210	260-280	85
<b>ASAO2EH 808</b>	Ester 2-éthylhexylique de colza (55%)			160-210	250-280	73
<b>ASAOCH</b>	Oléate de cyclohexyle (92%)	Oléate de cyclohexyle		185-195	240-260	64

Tableau 2-7 : Caractéristiques des 28 oléo-ASA synthétisés ;

\* les puretés des produits de départ sont &gt; 96% sauf si indiqué ;

\*\* températures d'ébullition des oléo-ASA et des esters sous P&lt; 1 mm Hg.

- Dans le cas de l'ASAEMT, nous constatons que l'ASA majoritaire est celui issu d'oléate de méthyle alors que l'ester méthylique de tournesol est riche en linoléate de méthyle. On peut penser que lors de la réaction avec l'anhydride maléique, le linoléate de méthyle réagit avec une première molécule, ce qui conduit à des structures conjuguées. Ces dernières peuvent alors subir une réaction de Diels-Alder en attaquant une deuxième molécule d'anhydride maléique (cf Chapitre I). Ces nouveaux composés sont donc disubstitués et difficilement distillables. Ainsi, les oléo-ASA obtenus à partir de l'EMT sont un mélange d'ASA monosubstitués issus des fractions oléate et linoléate de méthyle. Ce raisonnement peut être appliqué à l'ensemble des réactifs contenant une fraction linoléate.

- Il est à noter que parmi les 28 composés envisagés, nous n'avons pas obtenu l'ASA d'oléate de tertiobutyle. En effet, lors de sa synthèse et à l'issue de la purification, l'analyse FTIR de l'échantillon révèle la disparition de la bande ester au profit d'une unique bande acide à  $1708\text{ cm}^{-1}$  (Figure 2-11). Nous supposons donc qu'au cours de la synthèse, une réaction de décomposition thermique a eu lieu, favorisée par le caractère acide du milieu (Figure 2-12).

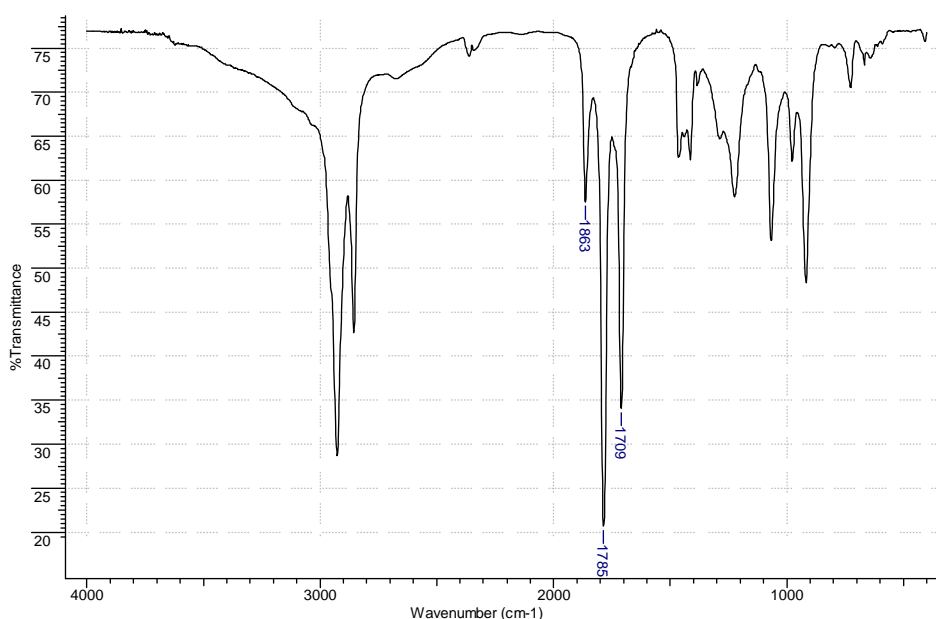


Figure 2-11 : Spectre FTIR du produit de réaction entre l'oléate de tertiobutyle et l'anhydride maléique, correspondant à celui de l'ASAAO.

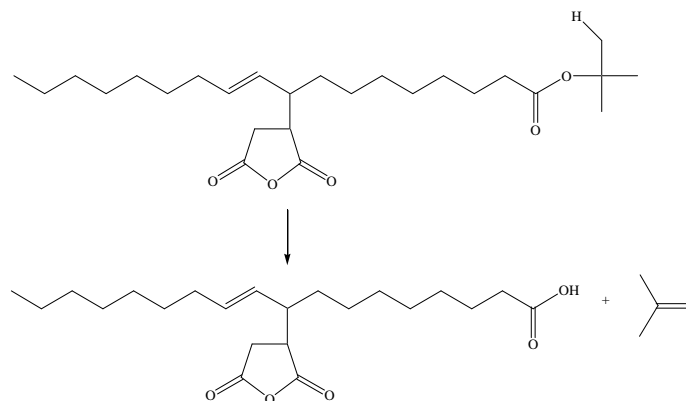


Figure 2-12 : Formation d'un alcène à partir de l'ASA d'oléate de tertibutyle.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons mis en présence l'oléate de tertibutyle (OTBu), composé à 80% d'oléate de tertibutyle et à 20% d'acide oléique après distillation, avec chacun des réactifs présents dans le milieu réactionnel (Tableau 2-8) :

Essais	Réactifs	Durée	Température
1	80 % OTBu ; 20 % acide oléique	8 h	220°C
2	78,4 % OTBu ; 19,6 % acide oléique ; 2 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
3	59,8 % OTBu ; 14,2 % acide oléique ; 26 % anhydride maléique		

Tableau 2-8 : Etude de la réactivité de l'oléate de tertibutyle vis-à-vis de l'acide oléique (1), de l'acide sulfurique (2) et de l'anhydride maléique (3).

Les trois analyses FTIR effectuées à l'issue de ces synthèses fournissent toutes un spectre similaire à celui de la Figure 2-11. L'hypothèse émise de décomposition de cet ester, en milieu acide, est donc confortée. De plus, la seule présence de l'acide oléique suffit à catalyser la décomposition de l'oléate de tertibutyle.

- Enfin, la présence d'ASA d'acide oléique (ASAAO) est probable dans la composition des oléo-ASA puisque les oléates d'alkyles ayant servi à leur préparation contenaient de l'acide oléique (cf Tableau 2-3). Il est raisonnable de penser que la fonction COOH de l'ASAAO diminuera le caractère hydrophobe apporté au papier.

Nous sommes en mesure maintenant de tester ces 28 oléo-ASA comme agents de collage du papier.

## **2. ETUDE DES CAPACITES DE COLLAGE DES OLEO-ASA**

Les différents oléo-ASA synthétisés précédemment l'ont été en vue d'une application de collage en papeterie, c'est-à-dire dans le but de conférer au papier une résistance de pénétration à l'eau. Dans un premier temps, nous avons évalué la capacité de collage grâce au test de Cobb<sub>60</sub>. Ce test ne suffit pas à caractériser la qualité de nos produits mais il est la réponse primordiale pour discerner les propriétés d'agent de collage. D'autres tests complémentaires (comportement en émulsion, rétention...) seraient nécessaires mais nous ne les effectuerons que sur les molécules les plus performantes.

Le test Cobb n'est pas unique. L'évaluation du collage peut se faire par différentes techniques<sup>(5,22)</sup> :

- ∅ ***Celles mesurant la pénétration du liquide selon l'axe z de l'échantillon :***
  - Mesure de la conductivité pour détecter la pénétration de l'eau (tests Currier, KBB et la méthode NBS).
  - Enregistrement optique de la pénétration d'un liquide coloré (HST : Hercules Size Test).
  - Mesure de l'intensité de la fluorescence émise par l'apparition du liquide coloré sur la face supérieure du papier (Fluorescent Dye Size Test).
- ∅ ***Celles mesurant l'absorption du liquide :***
  - Test Cobb, décrit précédemment. Les temps d'exposition au liquide peuvent varier de 3 secondes à 10 minutes.
  - Test de l'immersion totale : alors que le test Cobb estime la quantité d'eau absorbée à travers une surface plane, ce test mesure en plus l'absorption par les côtés.
  - Test Edge-Wick : une extrémité d'une bande de papier positionnée verticalement est immergée dans un liquide et le temps nécessaire pour que le liquide atteigne une certaine hauteur ou bien la hauteur atteinte en un temps donné sont mesurés.
- ∅ ***Celles de surface :***
  - Mesure de l'angle de contact : une goutte de liquide est placée sur la surface du papier et l'angle de contact avec le papier est mesuré par l'intermédiaire d'une caméra vidéo.
  - Test de la goutte : une petite goutte de volume défini est placée sur la feuille. La mesure du temps nécessaire au commencement de l'étalement ou à l'absorption totale est mesurée.

Le test Cobb a été choisi car il est de mise en œuvre facile, reproductible (contrairement aux méthodes de surface) et rapide. Par contre, il a été démontré que les résultats obtenus avec cette méthode ne peuvent pas être corrélés avec ceux mesurés par

pénétration<sup>(5,22)</sup>. De plus, elle est peu sensible à l'évaluation du caractère hydrophobe des papiers très peu ou trop collés.

Dans cette étude préliminaire, nous présenterons les résultats par famille, selon que les oléo-ASA aient été préparés à partir de sources commerciales ou bien d'esters synthétisés mais également en fonction de la spécificité de leur structure : motif terminal, longueur de la chaîne carbonée, présence ou non de ramifications. Cette étude nous permettra de repérer si un ou plusieurs oléo-ASA possèdent des capacités de collage identiques à celles des ASA pétrochimiques et de faire ensuite des corrélations avec leurs caractéristiques structurales.

### **2.1. Etude des capacités de collage des oléo-ASA d'esters méthyliques de source commerciale**

La première famille de molécules étudiée est celle provenant de sources commerciales, en particulier d'acide oléique et des esters méthyliques d'huiles végétales (Tableau 2-9).

Essai	Type d'oléo-ASA	Longueur de la chaîne alkényle	Fonction terminale	Position des insaturations majoritaires	Source végétale	Pureté (%)	Cobb <sub>60</sub> (g/m <sup>2</sup> )
4	ASAAO	18	-COOH	8-9 ou 10-11	ND	100	125
5	ASAEMC	18	-COOCH <sub>3</sub>		12-13 ou 14-15	Colza	80
6	ASAEMCE	22		46			95
7	ASAEMT	18		8-9 ou 10-11		Tournesol	40 Lino 45 Oléo
8	ASAEMTO				98		54
9	ASAOM			ND	95	60	
<i>H</i>	<i>Référence haute</i>	16-18		-CH <sub>3</sub>	isomérisation	Pétrole	—
<i>B</i>	<i>Référence basse</i>	Papier non collé				—	136

Tableau 2-9 : Valeurs du test Cobb<sub>60</sub> des oléo-ASA de sources commerciales.

∅ Le test Cobb effectué avec l'oléo-ASA issu de l'acide oléique (ASAAO : Essai 4) fournit une valeur de 125 g/m<sup>2</sup> comparable au résultat obtenu pour une formette non collée (Essai B). Ce résultat est surprenant car il démontre que la présence de fonctions acides carboxyliques terminales, à caractère fortement polaire, peut pratiquement annihiler le caractère hydrophobe apporté au papier par la chaîne alkényle de 18 atomes de carbone.

L'acide oléique ne pourra donc pas être utilisé comme source de synthèse pour nos agents de collage et son éventuelle présence résiduelle dans les produits synthétisés sera néfaste au pouvoir collant de ces derniers.

Ø En ce qui concerne l'ASA d'ester méthylique de colza (ASAEMC) déjà testé (Essai 5), de polarité inférieure à celle de l'ASAAO, il présente une valeur moindre mais qui reste trop élevée pour conférer un caractère hydrophobe au papier.

Ø L'essai réalisé avec l'oléo-ASA issu d'ester méthylique de colza érucique (Essai 6 : ASAEMCE) de chaîne principale en C<sub>22:1</sub> a permis d'atteindre une valeur de Cobb<sub>60</sub> de 95 g/m<sup>2</sup> qui n'est guère meilleure que celle mesurée lors de l'Essai 2. Ce résultat, bien que surprenant car une chaîne alkényle plus longue devrait créer une plus grande surface hydrophobe, est tout de même en accord avec les études sur les ASA d'origine pétrochimique pour lesquels il a été montré qu'un allongement de la chaîne aliphatique au-delà de 18 atomes de carbone<sup>(23)</sup> n'augmente pas le collage de manière significative. Nous nous limiterons donc aux oléo-ASA de chaîne alkényle en C<sub>18</sub>.

Ø En ce qui concerne l'oléo-ASA d'ester méthylique de tournesol normal (Essai 7 : ASAEMT) qui contient principalement de l'ASA d'oléate de méthyle et de linoléate de méthyle monosubstitué (cf II.1.4.), la valeur est de 110 g/m<sup>2</sup>. Ceci peut s'expliquer par la présence de la molécule di-insaturée issue du linoléate de méthyle qui diminue les capacités de collage. En effet, il est possible de trouver dans le mélange quelques molécules disubstituées. Après réaction d'un des deux motifs anhydride avec la cellulose, le second ne peut pas réagir de la même manière à cause de l'encombrement stérique généré par la formation du premier lien ester. Il serait alors hydrolysé en diacide, très polaire, ce qui diminue les capacités de collage.

Ø L'oléo-ASA fabriqué à partir de l'ester méthylique de tournesol oléique (ASAEMTO : Essai 8) conduit à une valeur de Cobb<sub>60</sub> de 54 g/m<sup>2</sup>. Son pouvoir collant est comparable à celui obtenu avec l'ASA d'oléate de méthyle (ASAOM : Essai 9). Rappelons que la pureté de l'ASAOM, évaluée à 95%, est inférieure à celle de l'ASAEMTO (98%). L'ASAOM contiendrait donc plus de molécules disubstituées, défavorables au collage.

Ces résultats montrent que plus la source de synthèse est riche en C<sub>18:1</sub>, plus le collage est efficace. Ainsi, l'ASAEMTO et l'ASAOM confèrent au papier une certaine résistance de



pénétration à l'eau même si celle-ci reste encore insuffisante par rapport à la référence haute (Essai H).

Cette tendance est en accord avec les données de la littérature au niveau des ASA pétrochimiques, où l'utilisation de molécules monoinsaturées en C<sub>18</sub> avec la double liaison au centre de la chaîne alkényle<sup>(24)</sup> est préconisée. Ceci est difficile à maîtriser dans le cas des oléfines pétrochimiques. Dans notre cas, l'insaturation se trouve systématiquement en positions 8-9 ou 10-11 après son déplacement lors de la ène-réaction (environ 67% des molécules selon l'étude de HOLMBERG faite sur la réaction entre l'oléate d'éthyle et l'anhydride maléique<sup>(25)</sup> et en 9-10 lorsque la double liaison est conservée dans sa position initiale (environ 33% des molécules).

Examinons maintenant l'influence de la nature du radical alkyle de la fonction ester sur les capacités de collage.

## **2.2. Etude des capacités de collage des oléo-ASA d'esters d'alkyles de tournesol oléique et de colza**

Le deuxième groupe d'oléo-ASA testé est celui constitué par différents esters de tournesol et de colza obtenus par transestérification de l'EMTO et de l'EMC (Tableau 2-10).

Essai	Type d'oléo-ASA	Longueur de la chaîne alkényle	Fonction terminale	Position des insaturations majoritaires	Source végétale	Pureté (%)	Cobb <sub>60</sub> (g/m <sup>2</sup> )
5	ASAEMC	18	-COOCH <sub>3</sub>	8-9 ou 10-11	Colza	80	97
10	ASAOE802		-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>			67	66
11	ASAOB804		-COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>			72	57
12	ASAO2EH208		-COOC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>			85	66
13	ASAO2EH808		-COOC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>			73	84
8	ASAEMTO		-COOCH <sub>3</sub>		Tournesol	98	54
14	ASAEETO		-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>			95	55
15	ASAEP <sub>r</sub> TO		-COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>			92	40
16	ASAEBTO		-COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>			97	42
17	ASAEPeTO		-COOC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>			93	66
H	Référence haute	16-18	-CH <sub>3</sub>	Isomérisation	Pétrole	—	19
B	Référence basse	Papier non collé				—	136

Tableau 2-10 : Valeurs du Cobb<sub>60</sub> des oléo-ASA issus de sources commerciales et de motif ester terminal variable.

L'évolution des valeurs du  $Cobb_{60}$  en fonction de la longueur du motif ester (Figure 2-13) permet de conclure qu'un optimum de collage se trouverait pour des chaînes carbonées ayant 3 ou 4 atomes de carbone que ce soit pour des oléo-ASA de colza ou de tournesol. De plus, les valeurs de collage obtenues pour des esters de tournesol oléique sont meilleures que celles des esters de colza oléique. Ceci confirme qu'il est préférable d'utiliser des sources végétales riches en oléates d'alkyles et pauvres en esters polyinsaturés.

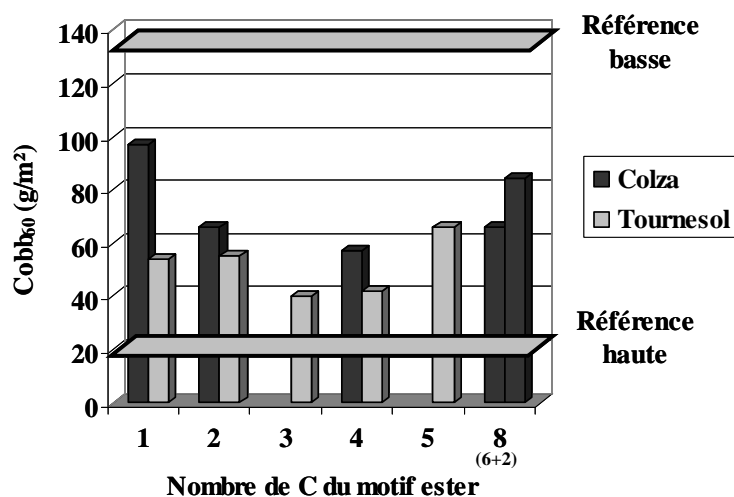


Figure 2-13 : Valeurs du  $Cobb_{60}$  en fonction de la longueur du motif ester terminal pour deux séries d'oléo-ASA de sources végétales différentes.

∅ En ce qui concerne les deux échantillons d'ASA d'ester 2-éthylhexylique, leurs performances de collage sont différentes tout en restant insuffisantes. Toutefois, la hiérarchie de ces valeurs est en accord avec leur composition puisque celui qui contient un maximum d'ASA en  $C_{18}$  2-éthylhexylé (Essai 13) conduit à un meilleur indice de collage.

A ce stade de l'étude, nous constatons que les oléo-ASA issus d'esters propylique et butylique de tournesol oléique présentent les meilleures propriétés de collage sans pour autant atteindre celles des ASA pétrochimiques.

### 2.3. Etude des capacités de collage des oléo-ASA d'oléates d'alkyles

La troisième famille d'oléo-ASA testée concerne les produits ayant à la fois :

- Ø Une proportion en C<sub>18:1</sub> encore plus importante que celle des produits commerciaux de source végétale (tournesol ou colza).
- Ø Et des groupements esters à chaîne linéaire variable, à chaîne ramifiée ou cyclique.

Il s'agit des oléo-ASA synthétisés à partir d'oléates d'alkyles de composition en C<sub>18:1</sub> supérieure à 85% et exempts d'acide oléique, qui a démontré par ailleurs de mauvaises capacités de collage après maléinisation (Tableau 2-11).

Essai	Type d'oléo-ASA	Longueur de la chaîne alkényle	Groupement ester terminal		Position des insaturations	Pureté (%)	Cobb <sub>60</sub> (g/m <sup>2</sup> )	
			Longueur	Type				
18	ASAOE70	18	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	L	8-9 ou 10-11	85	30	
19	ASAOE98					98	27	
20	ASAOPr-e					-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	90	62
21	ASAOPr-a						99	22
22	ASAOB					-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	88	43
23	ASAOPe					-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	98	30
24	ASAOH		-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	95		29		
25	ASAOIPr-e		-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	R		72	30	
26	ASAOIPr-a					95	25	
27	ASAOMPr					-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	69	50
28	ASAOMPe					-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	85	39
29	ASAO2EH					-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	86	119
30	ASAOCH		-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C		64	100	
H	Référence haute		16-18	-CH <sub>3</sub>		isomérisation	—	19
B	Référence basse	Papier non collé				—	136	

Tableau 2-11 : Valeurs du Cobb<sub>60</sub> des oléo-ASA de motif ester terminal variable ;

L = linéaire, R = ramifié, C = cyclique.

Ø Les résultats démontrent que les valeurs de collage sont, en effet, dépendantes de la proportion en C<sub>18:1</sub> des sources maléinisées puisque la résistance de pénétration à l'eau est améliorée lors de l'utilisation d'oléo-ASA dont le réactif de départ contenait au moins 85% en C<sub>18:1</sub>.

Par exemple, la comparaison des Essais 10, 18 et 19 indique que les qualités de collage augmentent avec la pureté de l'ester initial et donc avec la pureté de l'oléo-ASA obtenu.

Plus l'ester est riche en C<sub>18:1</sub>, plus sa maléinisation est facile et plus la formation de composés monosubstitués est augmentée. Ainsi, la pureté en oléo-ASA correspondant est améliorée. Sachant que ces composés sont les plus efficaces pour le collage par leur motif anhydride facilement accessible et qu'ils sont les plus aisément distillables, il faudra veiller à utiliser des sources de synthèse riches en oléates d'alkyles.

Ø Par ailleurs, si nous comparons les valeurs obtenues pour l'oléo-ASA issu de l'acide oléique (ASAAO ; Essai 4) et pour ceux synthétisés à partir d'oléates d'alkyles avec des teneurs en acide oléique résiduel variables : les ASA d'oléates de propyle (Essais 20 et 21) et d'isopropyle (Essais 25 et 26), nous confirmons l'influence néfaste de la présence de fonctions acides dans le mélange.

Ainsi, il sera nécessaire d'utiliser un réactif exempt d'acide oléique puisque la technique de purification par distillation sous pression réduite ne permet pas de séparer l'ASA d'acide oléique d'un ASA d'oléate d'alkyle.

Ø Il est intéressant de remarquer que les oléo-ASA possédant un motif ester ramifié ont dans tous les cas une résistance de pénétration à l'eau inférieure à celle de leurs homologues linéaires (Figure 2-14).

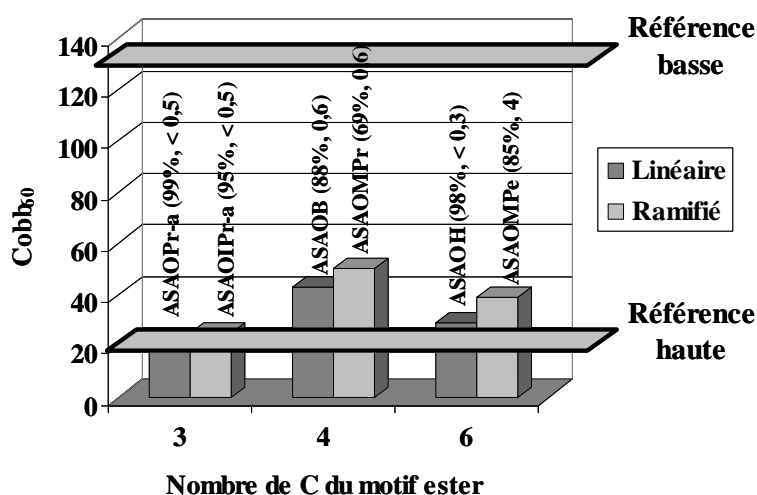


Figure 2-14 : Comparaison des Cobbl<sub>60</sub> pour des ASA d'oléates linéaires et ramifiés. La première valeur entre parenthèses représente la pureté de l'ASA alors que la deuxième correspond au pourcentage d'acide oléique contenu dans le réactif ester.

Cette différence peut s'expliquer par le fait que la ramification est source d'encombrement stérique. L'approche des hydroxyles de la cellulose est alors difficile ce qui

diminue le nombre de fonctions esters formées entre la cellulose et l'agent de collage et donc le caractère hydrophobe de la feuille. De plus, un motif ramifié couvrirait moins la cellulose qu'un motif linéaire, la résistance de pénétration à l'eau serait donc moins importante.

Ces hypothèses pourraient expliquer les mauvais résultats obtenus pour l'ASAOCH (Essai 30) synthétisé à partir d'oléate de cyclohexyle pour lequel le Cobb vaut 100 g/m<sup>2</sup>, ce qui équivaut à un collage quasi-inexistant. La présence du motif cyclique terminal crée un encombrement stérique tel que la réaction cellulose-anhydride est compromise et que l'agent de collage ne peut pas alors jouer son rôle (Figure 2-15).

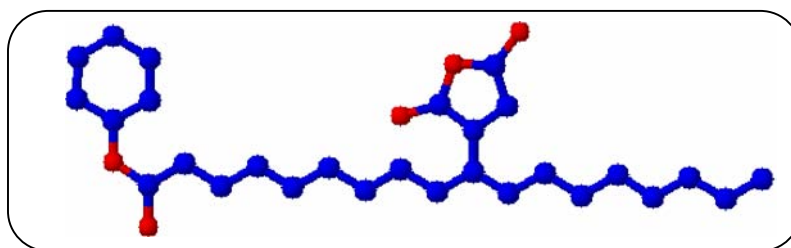


Figure 2-15 : Représentation en 3-D de l'ASAOCH.

Ø Parmi les meilleurs résultats obtenus pour les oléo-ASA de motif ester linéaire, on peut faire le classement suivant (Figure 2-16) :

ASAOPr-a > ASAOE98 > ASAOH > ASAOPe.

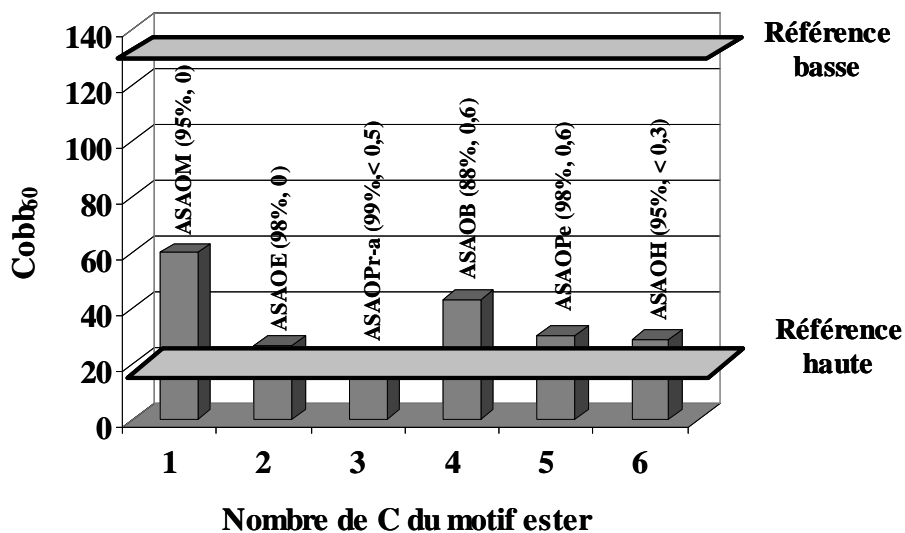


Figure 2-16 : Valeurs du Cobb<sub>60</sub> en fonction de la longueur du motif ester terminal :

Cas des motifs esters linéaires de CH<sub>3</sub> à C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>.

La première valeur entre parenthèses représente la pureté de l'ASA alors que la deuxième correspond au pourcentage d'acide oléique contenu dans le réactif ester.

Le collage optimal se trouve ainsi pour l'oléo-ASA de motif ester terminal en C<sub>3</sub>. Une première hypothèse permettant d'expliquer cet optimum est que ce motif permettrait un

recouvrement efficace des fibres sans toutefois gêner stériquement l'approche entre les groupements hydroxyles de la cellulose et les motifs anhydrides succiniques de l'oléo-ASA. L'ASAOPr-a est le plus performant et permet d'obtenir une résistance de pénétration à l'eau équivalente à celle des ASA d'origine pétrochimique.

Ø Enfin, il est intéressant de comparer nos résultats avec ceux de la littérature (HISKENS et DUDLEY, 1979) <sup>(26)</sup> (Figure 2-17).

Dans la majorité des cas, les ASA étudiés par ces auteurs démontrent des capacités de collage inférieures aux nôtres. Selon eux, le collage serait amélioré par un allongement du motif ester terminal avec un optimum pour l'ASA d'oléate d'octyle tandis que notre optimum est obtenu avec l'ASA d'oléate de propyle.

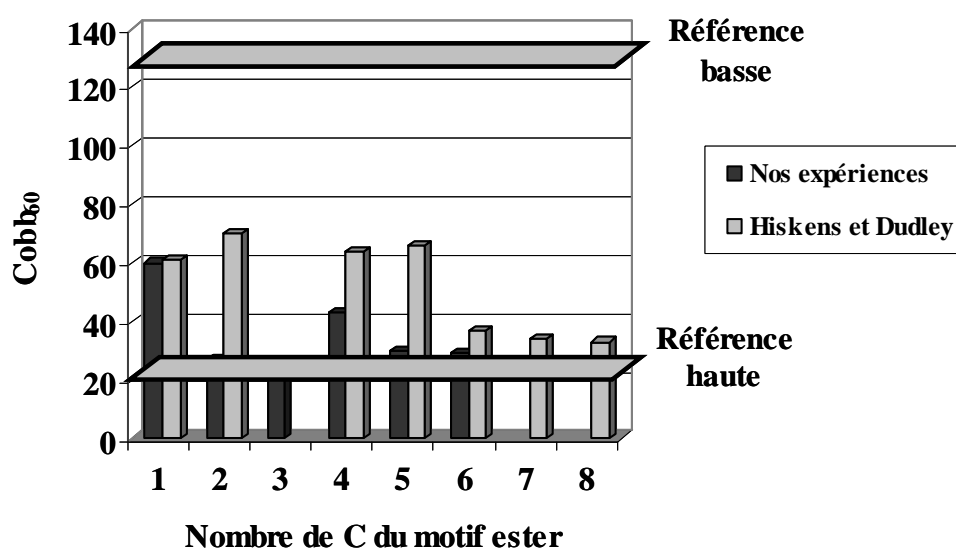


Figure 2-17 : Comparaison des capacités de collage des oléates d'alkyles. Ratio s/f = 0,25%.

Il est important de signaler que les tests effectués par HISKENS et DUDLEY ont été réalisés sur des milieux réactionnels contenant diverses quantités d'oléates et de produits secondaires résiduels (entre 10 et 20 %). Une autre série de tests sur des milieux réactionnels issus d'une synthèse utilisant des inhibiteurs de radicaux libres, donc moins chargés en produits secondaires, leur ont permis de réduire les indices Cobb<sub>60</sub> d'une dizaine de g/m<sup>2</sup>. Ils démontrent ainsi que les produits secondaires sont néfastes au collage.

Enfin, ces auteurs ont étudié l'évolution de la capacité de collage en fonction du pourcentage de matières solides totales. Ce facteur appelé s/f représente la quantité d'agent de collage solide (%) par rapport au poids total sec des fibres. Ils ont montré que, pour les ASA d'oléates d'alkyles, le collage augmente avec la diminution de s/f ; l'optimum étant obtenu

pour s/f égal à 0,125%. Dans notre cas, le rapport s/f est égal à 0,25%. On peut alors raisonnablement penser que nos oléo-ASA auraient pu présenter des capacités de collage améliorées pour des s/f inférieurs. Expérimentalement, ceci correspondrait à diminuer la quantité d'oléo-ASA par rapport à la quantité de cellulose.

T T T T

Ainsi, à l'issue de cette première partie de notre travail, nous avons obtenu trois oléo-ASA susceptibles de substituer ceux d'origine pétrochimique puisque démontrant des capacités de collage équivalentes.

Ce sont les ASAOE98, ASAOIPr-a et ASAOPr-a avec un résultat supérieur pour ce dernier. Nous pouvons ainsi conclure que les oléo-ASA utilisables en papeterie sont ceux synthétisés à partir de molécules ayant les caractéristiques suivantes :

- Présence d'une chaîne en C<sub>18:1</sub> d'insaturation centrale, ce qui est cohérent avec la littérature préconisant l'utilisation d'octadéc-9-ène pour la fabrication d'ASA. De plus, c'est la source la plus abondante dans les huiles végétales métropolitaines ce qui est intéressant d'un point de vue économique.
- Composition maximale en C<sub>18:1</sub> afin d'obtenir un seul de type de molécules d'ASA mono-insaturées. Dans cette optique, l'utilisation d'esters d'huile de tournesol hautement oléique, qui est une ressource naturelle en plein développement, pourrait servir de source de synthèse pour les oléo-ASA. Les esters riches en polyinsaturés seraient à proscrire.
- Composition de la source végétale exempte de fonctions acides carboxyliques qui conduiraient à un ASA difficilement séparable du produit réactionnel et trop polaire.
- Issu d'un oléate d'alkyle pour lequel le motif ester terminal contient 2 ou 3 atomes de carbone que ce soit sous forme linéaire ou ramifiée.

Il est aussi important de signaler que ces 3 oléo-ASA ont été testés de la même façon que les composés d'origine pétrochimique. Il serait sans doute nécessaire d'adapter les conditions du test Cobb<sub>60</sub> à nos produits. On peut aussi penser qu'une modification de la

formulation des émulsions d'oléo-ASA pourrait améliorer les résultats de collage. Certaines molécules, évaluées comme médiocres pour le collage avec la formulation actuelle, pourraient devenir efficaces, ce qui élargirait la gamme de produits utilisables par les industriels du papier.

Ces premiers résultats très encourageants ayant été acquis, il est nécessaire de nous intéresser à l'optimisation de leurs méthodes de synthèse.



### 3. OPTIMISATION DE LA SYNTHÈSE DES OLEO-ASA CONDUISANT A UN BON COLLAGE

Les tests de collage préliminaires ont permis d'isoler trois oléo-ASA aux capacités intéressantes pour le collage : les ASA d'oléates d'éthyle (ASAOE), de propyle (ASAOPr) et d'isopropyle (ASAOIPr). Puisque ces molécules sont issues de la synthèse et de la purification d'ASA d'oléates d'alkyles, il paraît judicieux de connaître les conditions optimales de synthèse de ces 3 oléo-ASA.

La ène-réaction n'est pas une réaction totale. A l'issue de la synthèse, il reste dans le milieu réactionnel des alcènes n'ayant pas été maléinisés, de l'anhydride maléique et des produits secondaires accompagnant l'oléo-ASA (Figure 2-18).

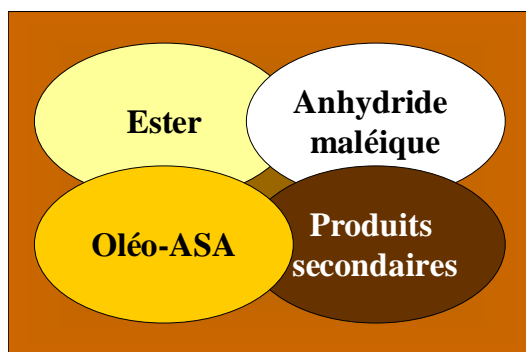


Figure 2-18 : Schématisation du milieu réactionnel final.

La réaction doit donc être menée dans des conditions optimales selon l'application souhaitée et les moyens de purification existants. Dans notre cas, nous devons obtenir l'oléo-ASA pur, c'est-à-dire débarrassé de réactifs résiduels et de produits secondaires. Ceci passe donc par une étape de synthèse et de purification.

Dans cette perspective, il est nécessaire d'optimiser tout d'abord la synthèse, c'est-à-dire de déterminer les conditions opératoires combinant un rendement maximal tout en minimisant la formation de produits secondaires.

L'optimisation des conditions de synthèse de l'ASA issu d'ester méthylique de tournesol oléique effectuée par MORARD<sup>(1)</sup> (cf II.1.4.) indique :

Ø qu'une température comprise entre 220°C et 235°C

Ø et qu'un ratio molaire anhydride/insaturation allant de 1,3 à 1,5

permettent de répondre aux exigences précédentes. Il est alors nécessaire de vérifier si ces conditions sont également valables pour nos trois ASA d'oléates d'alkyles.

Un plan d'expériences de Doehlert a été utilisé pour l'étude simultanée de la température de réaction et du rapport molaire des deux réactifs (anhydride maléique et oléate d'alkyle). Ce plan d'expériences permet d'obtenir des équations du second degré utiles pour modéliser le comportement de la réaction et optimiser les valeurs des différentes réponses dans le domaine expérimental. Les réponses étudiées sont :

- le rendement en oléo-ASA
- le taux de conversion de l'oléate d'alkyle
- la coloration de l'échantillon :
  - par l'indice Gardner : indice colorimétrique pour les milieux réactionnels de coloration jaune clair (IG=1) à marron (IG=18).
  - et par la clarté du milieu : indice colorimétrique compris entre 0 (noir) et 100 (blanc).
- et la viscosité du milieu réactionnel.

Afin de définir les limites du domaine expérimental, nous avons pris en considération d'une part les résultats de MORARD<sup>(1)</sup> (cf II.1.4.) où l'optimum de rendement en ASA d'ester méthylique de tournesol oléique est obtenu à 230°C avec 1,5 moles d'anhydride maléique par mole d'ester insaturé et d'autre part les remarques suivantes :

Ø Si un rendement maximal en ASA est souhaité, sachant que la ène-réaction a une énergie d'activation élevée, elle doit être effectuée à des températures élevées, de l'ordre de 200°C. Toutefois, au dessus de 250°C, il existe un risque de rétroène-réaction.

Ø Afin de faciliter la conversion d'un des 2 réactifs (anhydride maléique ou ester), il est plus aisé d'utiliser un excès d'anhydride maléique. Toutefois, un trop large excès favorise la formation de produits secondaires.

Ainsi, le centre de notre domaine expérimental a été fixé pour une température de 220°C et un ratio molaire de 1,2. Les six autres bornes sont représentées dans la Figure 2-19.

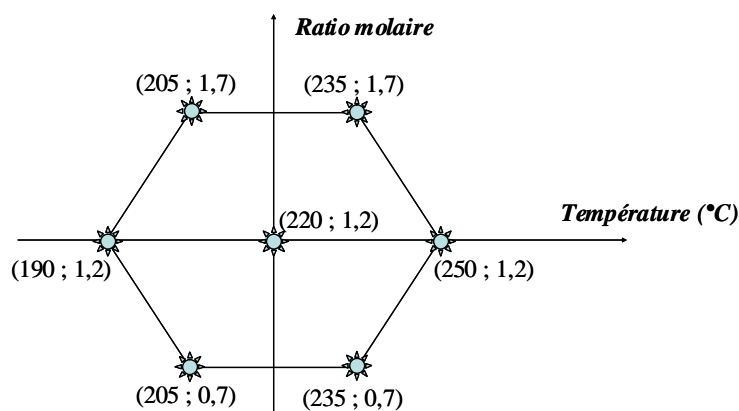


Figure 2-19 : Représentation du réseau uniforme de Doehlert

Les autres conditions opératoires fixées sont :

- la durée de réaction : 8 h
- l'agitation magnétique : 600 tpm
- et l'atmosphère statique de diazote.

Les résultats des essais effectués pour chacune des synthèses d'ASAOE, d'ASAOPr et d'ASAOIPr sont rassemblés dans les Tableaux 2-12 à 2-14. L'ordre des essais a été tiré au hasard pour chaque oléo-ASA. Les expériences sont ainsi numérotées selon l'ordre dans lequel elles ont été réalisées. Le protocole d'obtention des modèles mathématiques est détaillé dans la Partie Expérimentale.

Essai	T (°C)	$n_{MAH}/n_{Ins}$	Rdt en ASA (%)	TC de l'OA (%)	Indice de couleur Gardner	Indice de clarté	Viscosité (Pa·s)
31	190	1,2	27,4	15,9	10	63	0,019
32	205	0,7	25,4	25,2	14	60	0,022
33	235	1,7	84,9	85,3	18	28	0,179
34	235	0,7	23,1	44,1	17	37	0,040
35	220	1,2	61,4	67,5	16	39	0,108
36	250	1,2	65,8	78,3	18	26	0,198
37	205	1,7	50,4	70,1	16	40	0,038

Tableau 2-12 : Conditions expérimentales et réponses obtenues pour la synthèse de l'ASAOE.

Essai	T (°C)	n <sub>MAH</sub> /n <sub>Ins</sub>	Rdt en ASA (%)	TC de l'OA (%)	Indice de couleur Gardner	Indice de clarté	Viscosité (Pa·s)
38	190	1,2	25,5	8,4	7	89	0,026
43	205	0,7	26,6	18,3	17	39	0,025
44	235	1,7	76,6	83,6	16	41	0,252
40	235	0,7	31,1	36,7	16	48	0,050
39	220	1,2	63,2	61,8	16	41	0,072
41	250	1,2	63,6	78,3	18	2	0,211
42	205	1,7	52,8	42,3	14	58	0,058

Tableau 2-13 : Conditions expérimentales et réponses obtenues pour la synthèse de l'ASAOPr.

Essai	T (°C)	n <sub>MAH</sub> /n <sub>Ins</sub>	Rdt en ASA (%)	TC de l'OA (%)	Indice de couleur Gardner	Indice de clarté	Viscosité (Pa·s)
45	190	1,2	39,6	41,9	7	56	0,024
46	205	0,7	27,8	25,4	10	63	0,032
51	235	1,7	57,4	98,3	18	1	1,040
47	235	0,7	39,9	61,4	18	17	0,057
50	220	1,2	51,0	73,3	11	51	0,181
48	250	1,2	48,6	90,3	15	15	0,685
49	205	1,7	80,0	74,0	18	30	0,091

Tableau 2-14 : Conditions expérimentales et réponses obtenues pour la synthèse de l'ASAOIPr.

Examinons maintenant l'analyse du comportement de chaque réponse.

### 3.1. Etude du rendement en oléo-ASA

Le **rendement en oléo-ASA (%)** a été calculé par rapport au nombre initial de moles d'oléate selon la formule suivante :

$$\eta (\%) = (n_{\text{ASA}} / n_{\text{oléate}}) \times 100$$

Où  $n_{\text{ASA}}$  représente le nombre de moles d'ASA d'oléate d'alkyle formé, dosé par HPLC en utilisant un étalonnage externe et  $n_{\text{oléate}}$  représente le nombre de moles d'oléate d'alkyle initial.

La Figure 2-20 (a-c) illustre les courbes d'isoréponses en fonction de la température de la réaction et du ratio molaire (nMAH / nOA) pour chaque type d'ASA.

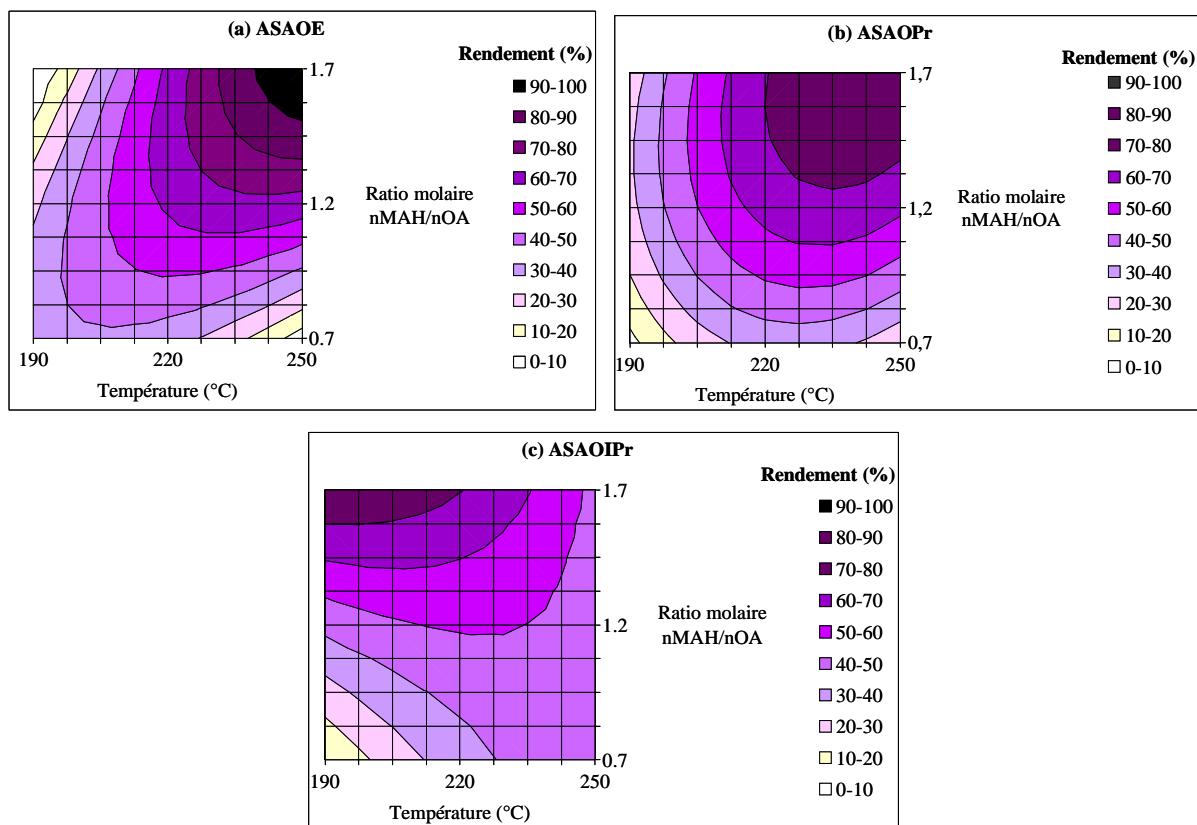


Figure 2-20 : Courbes d'isorendement du rendement (%) de la synthèse d'oléo-ASA en fonction de la température de la réaction et du ratio molaire des deux réactifs.

Deux types de profils distincts sont obtenus.

∅ Dans le cas des ASAOE et ASAOPr, pour un ratio molaire fixé, le rendement augmente avec la température pour atteindre un optimum entre 230 et 250°C. Chauffer à de plus hautes températures impliquerait une réaction défavorable au rendement.

De la même manière, le rendement augmente avec le ratio molaire pour une température fixée. L'analyse canonique indique un rendement optimal pour un ratio molaire de 1,7 pour les deux ASA et des températures de 250°C et 242°C respectivement pour l'ASAOE et l'ASAOPr. Ces conditions opératoires permettraient d'atteindre 95% de rendement pour ASAOE et 79% de rendement pour ASAOPr. Toutefois, si un rendement de 70% est suffisant dans les deux cas, la température doit être comprise entre 220°C et 240°C et le ratio molaire supérieur ou égal à 1,3.

Ø L'ASAOIPr a un comportement tout à fait différent. Le rendement est optimal à 190°C pour un ratio molaire de 1,7, c'est-à-dire pour des faibles températures et des ratios molaires élevés. La ène-réaction a pu être mise en évidence par l'analyse par CPG des milieux réactionnels obtenus à des températures élevées. L'apparition d'un nouveau pic chromatographique a été identifié comme étant celui de l'ASA d'acide oléique. Ainsi, sous certaines conditions réactionnelles, une partie de l'ASAOIPr subirait une décomposition thermique libérant un alcène volatil (propène) (Figure 2-21). Nous pouvons donc supposer que les ASA issus d'oléates d'alkyles ramifiés sont peu stables à hautes températures comme tel avait été le cas lors de la synthèse de l'ASA d'oléate de tertibutyle (cf II.1.4).

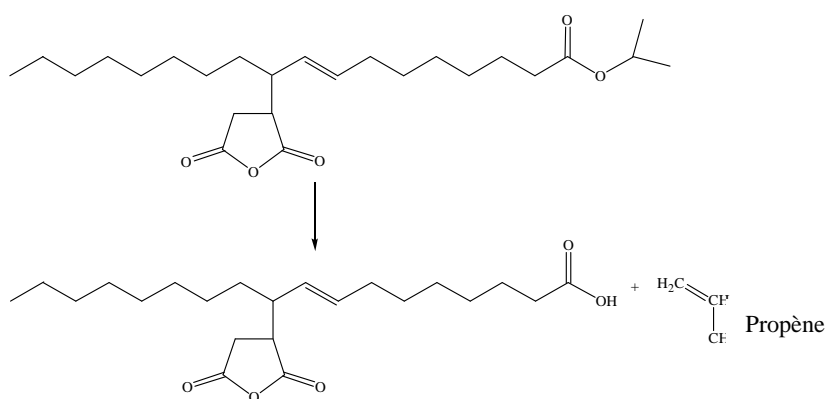


Figure 2-21 : Réaction de décomposition thermique de l'ASAOIPr formant l'ASAAO.

### 3.2. Etude du taux de conversion de l'oléate d'alkyle

L'analyse du **taux de conversion de l'oléate d'alkyle (%)** permettra de détecter les réactions secondaires. En effet, la majeure partie de l'oléate est consommée pour la ène-réaction mais l'oléate résiduel pourra réagir également pour former des polymères. Le taux de conversion est calculé par la formule suivante :

$$\text{T.C. (\%)} = 100 \times (m_i - m_f) / m_i$$

Où  $m_i$  et  $m_f$  sont les masses initiales et finales en oléate d'alkyle présent dans le milieu réactionnel.  $m_i$  est calculée et  $m_f$  est évaluée en dosant l'oléate d'alkyle par un étalonnage externe en HPLC.

Les courbes d'iso-réponses de la Figure 2-22 (a-c) traduisent l'évolution du taux de conversion en fonction de la température et du ratio molaire (nMAH / nOA).

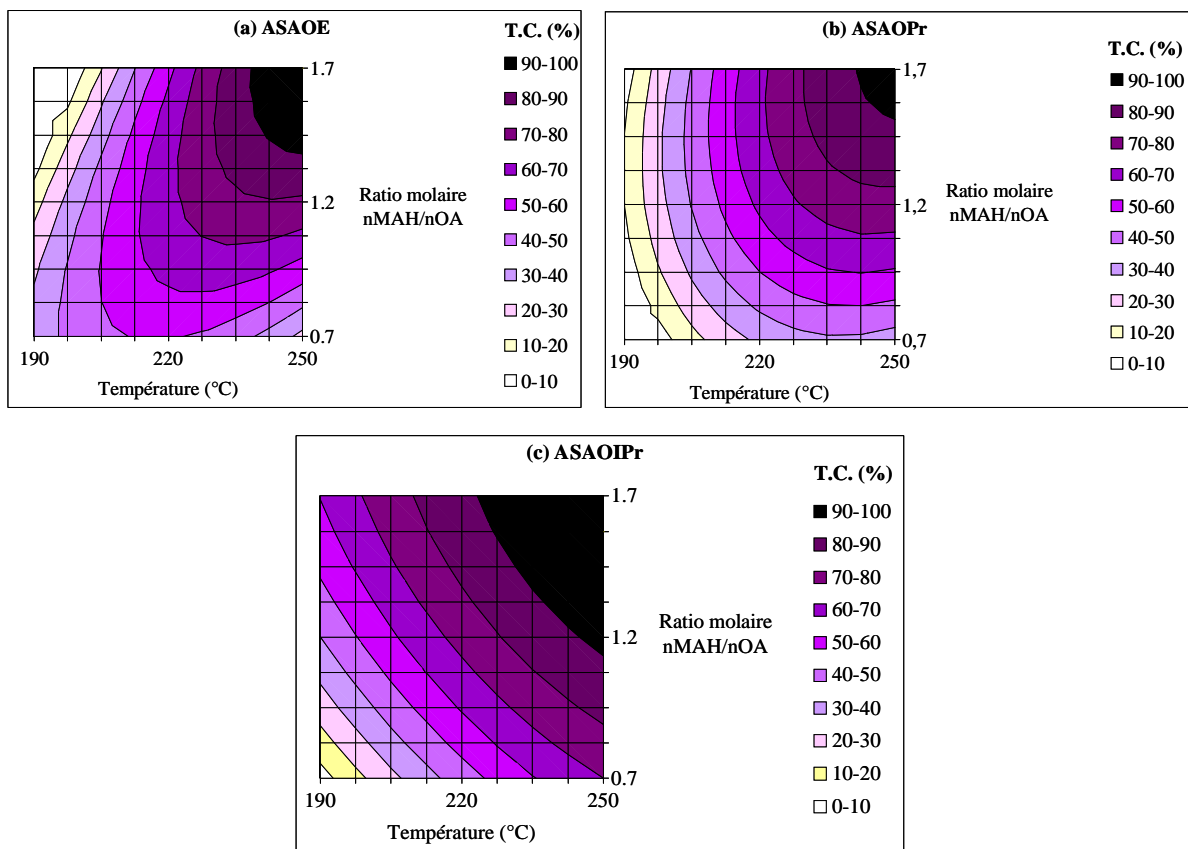


Figure 2-22 : Courbes d'isoréponses du taux de conversion (%) de la synthèse d'oléo-ASA en fonction de la température de la réaction et du ratio molaire des deux réactifs.

Le taux de conversion augmente avec la température et le ratio molaire pour atteindre quasiment une conversion totale dans le domaine étudié. Ceci se produit pour les températures et les ratios molaires extrêmes du domaine expérimental. Nous pouvons penser qu'une augmentation des températures et des ratios au delà de ces bornes ne permettrait pas d'améliorer le taux de conversion puisque le phénomène de rétroène réaction compenserait la consommation en oléate d'alkyle.

En comparant les courbes d'iso-réponses du rendement et du taux de conversion de l'oléate pour chaque type d'ASA, nous observons qu'elles ont une forme similaire. Cependant, les taux de conversion en oléate sont supérieurs aux rendements en ASA pour des températures et des ratios molaires équivalents. Ce décalage se creuse lorsque les températures et les ratios sont élevés. Par exemple, pour l'ASAOPr, à 250°C, pour un ratio molaire de 1,7, le rendement en ASA est de 78 % tandis que le taux de conversion atteint 94 %. Nous pouvons donc conclure que, dans ces conditions opératoires, la totalité de l'oléate d'alkyle n'est pas consommée pour former l'ASA, une partie de l'oléate sert à la formation de produits secondaires.

Dans le cas de l'ASAOIPr, le taux de conversion maximal de 100% est obtenu à 250°C pour un ratio molaire de 1,7 et le rendement en ASAOIPr n'excède pas les 48%. Ainsi, outre la formation de produits secondaires, une partie de l'ASAOIPr a dû se décomposer en ASA d'acide oléique.

Rappelons que l'échantillon d'ASAOIPr utilisé pour les tests en papeterie avait été synthétisé à 230°C avec un rapport molaire de 1,3. Dans ces conditions, le rendement en ASAOIPr et la consommation en oléate, d'après les courbes d'isoréponses, sont respectivement de 55% et 85%. Une partie de l'ASAOIPr se serait donc décomposée en ASA d'acide oléique. Ce dernier a dû être partiellement séparé lors de la distillation, ce qui expliquerait les bons résultats lors des tests de collage.

Ainsi, l'analyse simultanée des courbes d'isoréponses du rendement et du taux de conversion nous conduirait à travailler, pour les ASAOE et ASAOPr, au minimum avec une température de 240°C et un ratio de 1,5. Cependant, dans ces conditions, il est raisonnable de penser que des produits secondaires se forment.

Signalons que ces derniers sont évalués de manière indirecte par la mesure de la couleur et de la viscosité puisque nous n'avons encore pu mettre au point de méthode analytique directe fiable pour leur détermination.

### **3.3. Etude de l'indice colorimétrique**

L'ASA est une molécule de couleur jaune vif tandis que les polymères sont des résines brun foncé. Les oléates et l'anhydride maléique sont, quant à eux, respectivement incolores et blanc. La coloration de l'échantillon traduit bien les quantités d'ASA et de polymères présents (Figure 2-23). Plus l'échantillon sera chargé en polymères, plus il sera foncé.

Nous étudierons ici l'**indice L** qui représente la **clarté** de l'échantillon. Cet indice est compris entre 0 (noir) et 100 (incolore). La clarté a été mesurée à l'aide d'un spectrocolorimètre Minolta Mi 508 et du logiciel Spectra Magic (cf Partie Expérimentale).



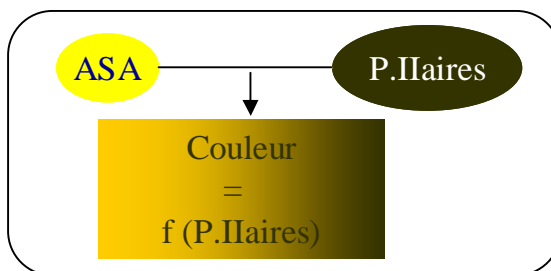


Figure 2-23 : Couleur du milieu réactionnel en fonction des molécules présentes

Les courbes d'isoréponses obtenues pour les trois oléo-ASA d'intérêt papetier sont présentées dans la Figure 2-24 (a-c).

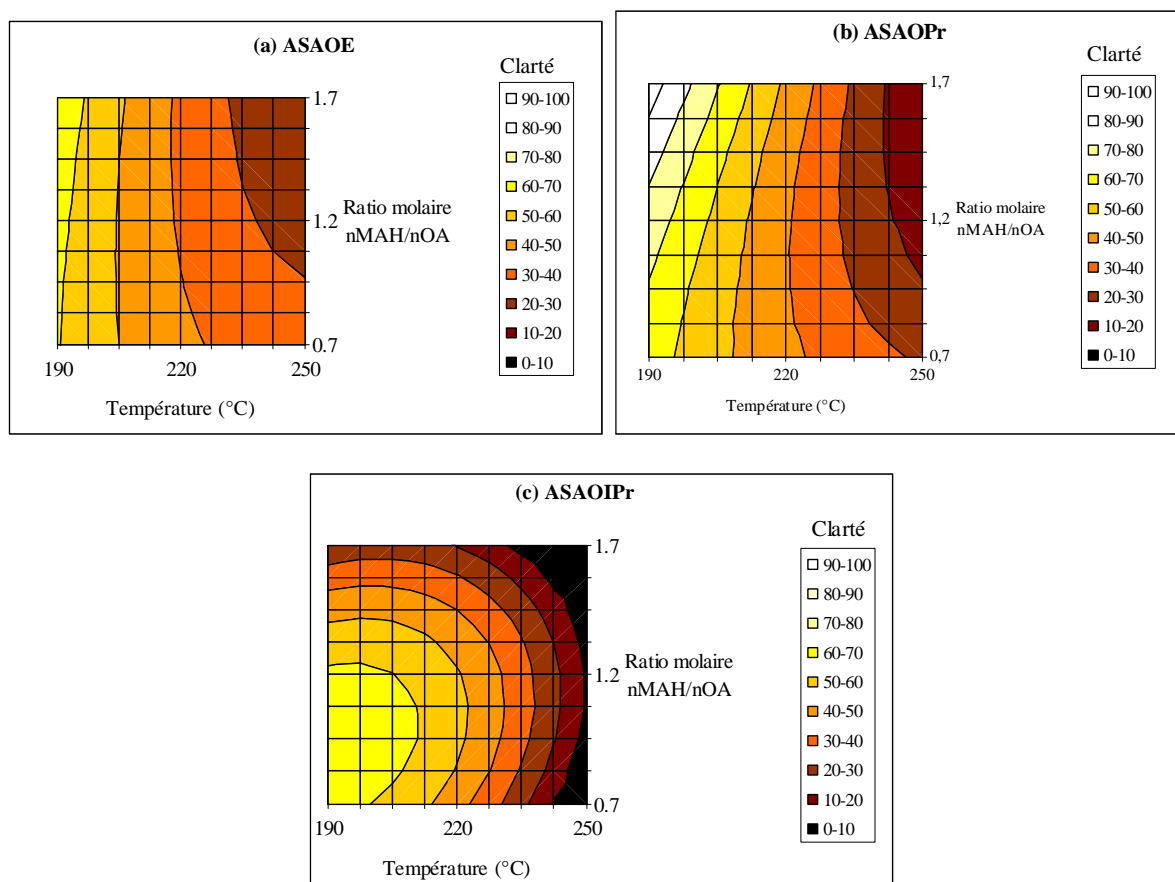


Figure 2-24 : Courbes d'isoréponses de l'indice de clarté L de la synthèse d'oléo-ASA en fonction de la température de la réaction et du ratio molaire des deux réactifs.

Les trois courbes présentent deux comportements différents :

- ∅ Pour les ASAOE et ASAOPr, la clarté de l'échantillon dépend essentiellement de la température de réaction. Plus cette dernière augmente, plus l'échantillon est foncé. Sachant que les indices de clarté des esters sont supérieures à 90 et que ceux des ASA purs sont compris entre 80 et 90, nous pouvons conclure que la coloration foncée du milieu réactionnel est exclusivement due aux produits

secondaires et à la dégradation du milieu. Une clarté raisonnable de 30 est atteinte pour des températures inférieures à 230°C. Un optimum de clarté est déterminé pour une température de 190°C et un ratio molaire de 1,7. Ces optima valent respectivement 67 et 95 pour les ASAOE et ASAOPr.

Ø Pour l'ASAOIPR, la clarté de l'échantillon varie en fonction de la température et du ratio molaire. Dans ce cas, afin de produire un milieu réactionnel de couleur acceptable, des ratios molaires compris entre 1 et 1,4 ainsi que des températures inférieures à 230°C devraient être mis en œuvre. L'optimum de clarté de 67 est lui aussi atteint pour une température de 190°C mais pour un ratio molaire de 1.

L'indice colorimétrique **Gardner** (IG) reflète, de manière plus grossière mais plus parlante, la couleur du milieu dans les teintes allant du jaune translucide (IG=1) au marron foncé (IG=18). Les courbes d'isoréponses obtenues sont données dans la Figure 2-25 (a-c).

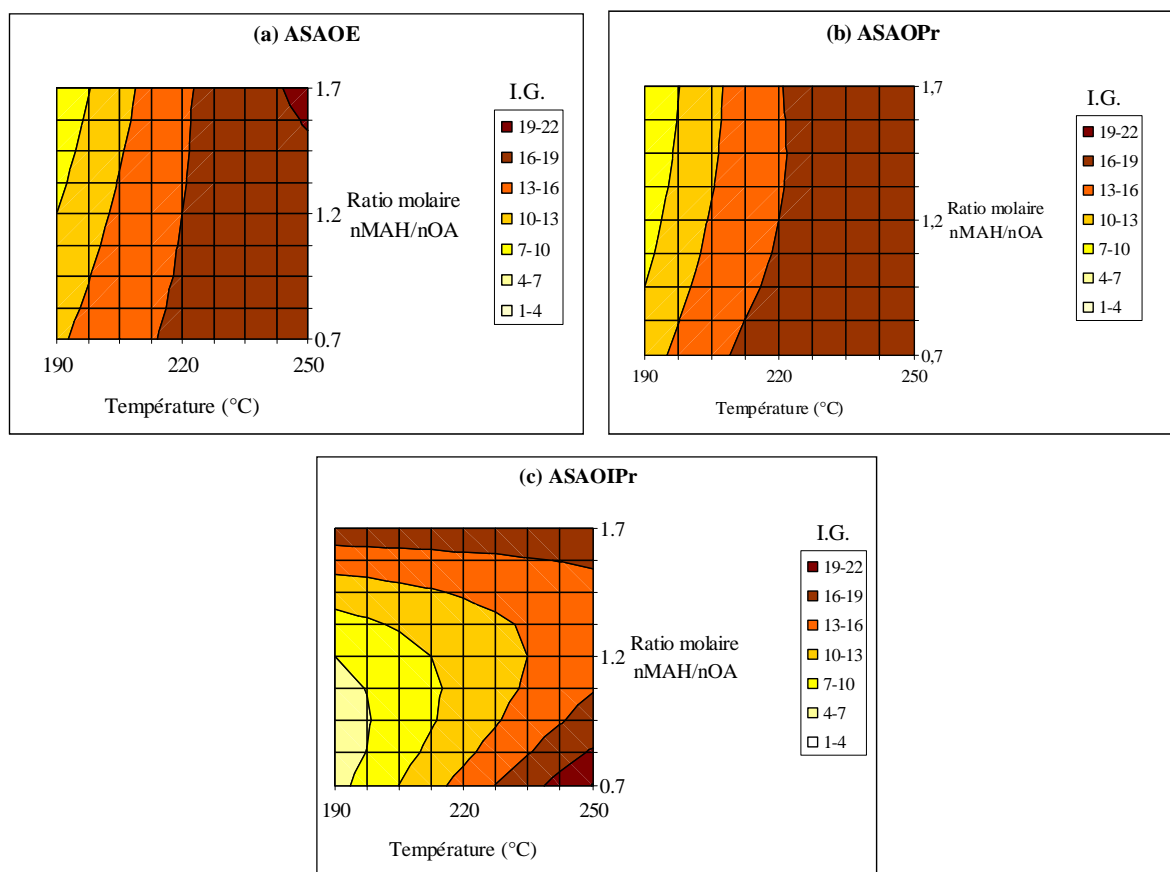


Figure 2-25 : Courbes d'isoréponses de l'indice Gardner de la synthèse d'oléo-ASA en fonction de la température de la réaction et du ratio molaire des deux réactifs.

Nous retrouvons sans grande surprise les tendances analogues à celles observées pour l'indice de clarté.

Les indices Gardner optimaux pour chaque ASA sont :

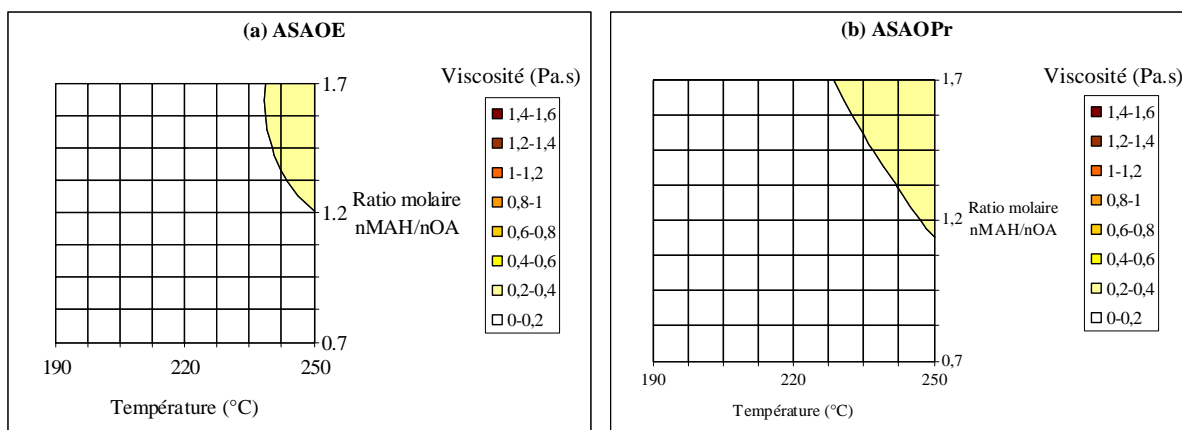
- IG = 8 pour l'ASAOE pour la combinaison [190 ; 1,7]
- IG = 7 pour l'ASAOPr pour la combinaison [190 ; 1,7]
- IG = 5 pour l'ASAOIPr pour la combinaison [190 ; 1,0].

Il est à noter que ces indices Gardner sont, dans la plupart des cas, bien supérieurs à ceux des oléates et de l'anhydride maléique (IG=1) et à ceux de l'ASA pur ( $6 < IG < 8$ ).

Le plan d'expériences pourrait être renforcé par la réalisation de quelques manipulations supplémentaires afin de valider les courbes d'isoréponses. Par exemple, une manipulation pour une température de 190°C et un ratio molaire de 1,7 permettrait de confirmer ou d'infirmer la tendance calculée pour le rendement, le taux de conversion et les indices colorimétriques. En effet, les courbes d'isoréponses indiquent que ces derniers diminuent avec l'augmentation du ratio molaire à 190°C. Ceci peut paraître surprenant et nécessiterait un approfondissement.

### 3.4. Etude de la viscosité

La **viscosité** du milieu réactionnel traduit également la quantité de produits secondaires. En effet, certains produits secondaires sont des solides visqueux donc la présence dans le milieu augmente la viscosité (Figure 2-26 (a-c)).



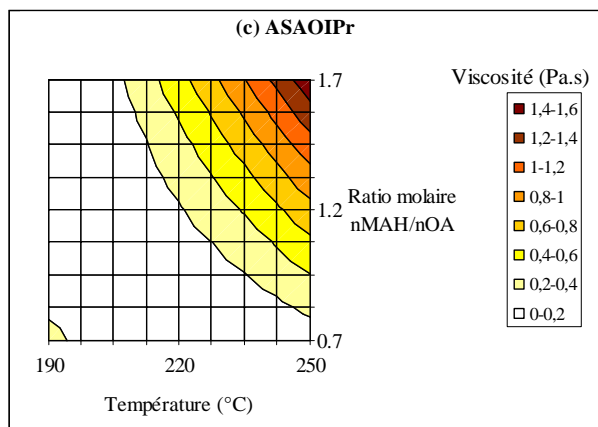


Figure 2-26 : Courbes d'isoreponses de la viscosité à 20°C entre 10 et 20 N/m<sup>2</sup> pour la synthèse d'oléo-ASA en fonction de la température de la réaction et du ratio molaire des deux réactifs.

Sachant que les viscosités à 20°C des oléates et des ASA purs sont respectivement de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-3}$  Pa·s et de  $2 \cdot 10^{-1}$  Pa·s, l'influence des produits secondaires est visible pour des températures supérieures à 240°C et des ratios molaires supérieurs à 1,3 puisque pour des conditions opératoires plus faibles, les viscosités ne dépassent pas  $2 \cdot 10^{-1}$  Pa·s. Ceci est valable pour les ASAOE et ASAOPr.

Dans le cas de l'ASAOIPr, les valeurs de viscosités sont beaucoup plus importantes pour des ratios molaires et des températures élevés. Ceci est vraisemblablement dû à la présence de l'ASA d'acide oléique, provenant de la décomposition thermique de l'ASAOIPr. L'ASA d'acide oléique est un produit dont la viscosité est de 3 Pa·s. La présence de cet ASA, au même titre que celle des polymères, augmente donc de manière non négligeable la viscosité du milieu réactionnel brut.

T                      T                      T                      T

A l'issue de cette étude d'optimisation de la synthèse d'ASAOE, ASAOPr et ASAOIPr, nous pouvons conclure que :

- ∅ Pour les ASAOE et ASAOPr, dont le motif ester terminal est linéaire, les conditions de synthèse alliant rendement important en oléo-ASA et formation limitée de produits secondaires sont : une température de 220°C-235°C et un ratio molaire (nMAH / nOA) de 1,3-1,5. Par rapport aux conditions opératoires non optimisées, mises en œuvre pour la synthèse des échantillons utilisés en collage, nous nous trouvons dans la

bonne gamme de température mais nous aurions pu augmenter le ratio molaire de 0,2 unités afin de favoriser un peu plus la formation d'ASA. Nous pouvons également conclure que les résultats de l'optimisation de la synthèse d'ASAEMTO réalisée par MORARD<sup>(1)</sup> sont cohérents avec ceux des plans d'expériences effectués pour les ASAOE et ASAOPr. Les esters d'acides gras linéaires, quelle que soit la longueur de leur motif terminal, devraient avoir le même comportement en fonction de la température et du ratio molaire. Les conditions optimales de synthèse déterminées ici pourraient donc être extrapolées a priori à tous les esters d'acides gras linéaires.

Ø Pour l'ASAOIPr, le comportement de la réaction est différent. Afin d'éviter la décomposition thermique de la molécule au niveau du motif ester ramifié tout en conservant des rendements en oléo-ASA importants, la température ne doit pas excéder 220°C pour des ratios molaires supérieurs à 1,5.

La connaissance de ces conditions de synthèse optimales permet d'envisager le transfert à l'échelle pilote. En effet, les températures et les ratios molaires préconisés comme étant optimaux sont aisément accessibles à l'échelle industrielle. C'est ce qui devra raisonnablement être vérifié dans la suite de cette étude lors d'une synthèse à l'échelle pilote industriel.

Examinons maintenant les techniques de purification du milieu réactionnel à mettre en œuvre afin d'obtenir les oléo-ASA suffisamment purs pour être utilisés dans les émulsions intervenant dans les étapes de collage.

## **4. PURIFICATION DU MILIEU REACTIONNEL**

La synthèse d'oléo-ASA conduit à un milieu réactionnel brut contenant plusieurs familles de molécules :

- l'oléo-ASA recherché de coloration jaune vif
- les réactifs n'ayant pas réagi (blancs ou transparents)
- les polymères : homopolymérisation de l'anhydride et copolymérisation entre l'oléfine et l'anhydride (résines de couleur brunâtre)
- et d'autres produits secondaires.

Dans le cadre d'une application en papeterie, la présence de composés autres que les ASA est à proscrire, notamment si leur pouvoir collant est nul. Autant la présence d'esters gras résiduels n'est pas fondamentalement néfaste puisque, même sans réagir avec la cellulose, ils pourraient conférer un caractère hydrophobe au papier après leur adsorption sur les fibres. Par contre, la présence de polymères et d'anhydride maléique est déconseillée puisqu'ils n'apportent pas un caractère hydrophobe. De plus, ils se déposent sur les machines à papier et dans les conduites d'aération. Ils sont alors en grande partie responsables de l'encrassement des installations.

Etant donné que même la synthèse de l'oléo-ASA en conditions optimisées n'est pas totale et qu'elle est forcément accompagnée de produits secondaires, une purification préalable du milieu brut est nécessaire.

La purification des ASA d'origine pétrochimique se fait généralement par distillation sous vide poussé<sup>(27,28)</sup>. Cette technique est aussi largement utilisée en lipochimie pour la purification des acides et des esters d'acides gras.

Comme nous l'avons vu précédemment, la distillation des oléo-ASA nécessite un vide de l'ordre de 1 mm Hg accompagné de températures entre 260°C et 280°C dans le bouilleur. Dans ces conditions, les rendements massiques de distillation en oléo-ASA sont de l'ordre de 40 % à 50 % à l'échelle du laboratoire.

Rappelons qu'une trop longue exposition de notre produit à des températures supérieures à 250°C provoquerait une rétroène-réaction et autres réactions de cracking thermique<sup>(1)</sup>. Les temps de chauffage devront donc être faibles. Or, la distillation est une méthode de purification lente. Qui plus est, le culot de réaction contenant les produits secondaires est, à température ambiante, un solide visqueux nécessitant un nettoyage du

bouilleur en fin de purification. D'un point de vue industriel, cette technique n'est donc pas la mieux adaptée sauf s'il est possible de distiller sous des pressions inférieures à 1 mm de Hg, ce qui représente une contrainte technologique importante.

De ce fait, nous avons cherché des méthodes de purification alternatives à la distillation. Plusieurs essais ont ainsi été réalisés soit par précipitation des produits secondaires, soit en ajoutant un solvant lors de la synthèse, soit par distillation sur film mince ou bien encore par ultrafiltration.

#### **4.1. Essais de purification par précipitation des produits secondaires dans un solvant aromatique**

La technique de purification actuelle est une méthode fastidieuse : distillation en 2 étapes qui permet d'éliminer d'abord les réactifs n'ayant pas réagi puis de séparer l'ASA des polymères.

Dans la thèse de doctorat de Marie MORARD<sup>(1)</sup>, les produits secondaires (polymères) contenus dans le milieu réactionnel sont dosés par précipitation dans le xylène. Nous pouvons donc utiliser ce solvant afin de séparer les polymères du reste du milieu réactionnel brut. De cette manière, la purification ultérieure ne nécessiterait plus que la première étape de distillation, moins préjudiciable pour l'oléo-ASA puisque effectuée à plus basse température (Figure 2-27).

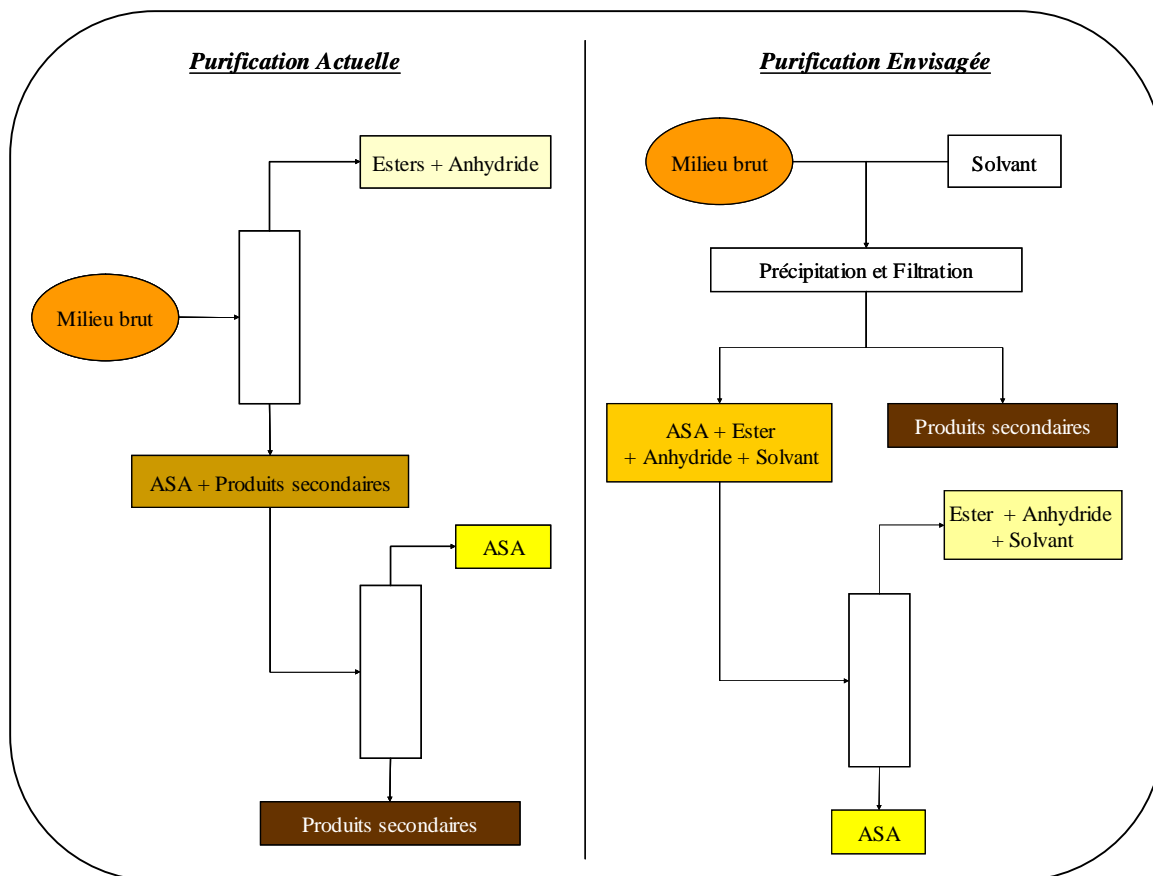


Figure 2-27 : Diagramme comparatif des méthodes de purification (distillation et précipitation préalable des produits secondaires).

L'oléo-ASA choisi pour cette étude est un brut réactionnel obtenu par réaction de l'EMTO avec l'anhydride maléique et synthétisé à l'échelle semi-pilote par MORARD en 1999. Ce milieu est fortement chargé en produits secondaires, à hauteur de 8 % environ.

Nous avons procédé à la précipitation des polymères présents à l'aide d'un solvant aromatique afin d'évaluer l'intérêt de cette étape pour la purification de milieu réactionnel.

Pour cela, le solvant est rajouté sous agitation dans le réacteur à l'issue de la synthèse. La filtration s'effectue après 2 h de repos.

Les différents paramètres qui ont été mesurés sont:

- Ø La quantité de produits secondaires récupérés, extraits par le solvant aromatique et exprimée en pourcentage du milieu réactionnel.
- Ø L'indice colorimétrique du filtrat, après évaporation du solvant (indice de clarté et indice Gardner).



Ø Les 2 solvants aromatiques étudiés sont le xylène et le toluène, à raison de 100 ml pour la précipitation de 5 g de brut réactionnel et 50 ml pour le rinçage (cf Partie Expérimentale). Dans ces conditions, 7,0 % et 8,1 % de polymères sont respectivement précipités par le toluène et le xylène. Le xylène semble être plus efficace, ce qui confirme les résultats de MORARD<sup>(1,2)</sup>. Il a donc été retenu pour la suite de l'étude.

Ø Nous avons vérifié la solubilité dans le xylène de chacun des différents réactifs et produits de la réaction. Il a été confirmé que tous les composés étaient solubles dans ce solvant (5 g pour 100 ml).

Ø Nous avons également optimisé les volumes  $V_1$  et  $V_2$  de solvant à utiliser pour la précipitation et pour le rinçage après la filtration. Cette étude a été réalisée sur 5 g de milieu réactionnel.

Les pourcentages de produits secondaires précipités en fonction de la quantité de xylène utilisée sont donnés dans le Tableau 2-15.

$V_1$ (ml)	$V_2$ (ml)	Produits secondaires (%)	Indice L (clarté)	Indice Gardner
100	50	8,2	11,4	18
50	25	10,5	10,7	18
30	15	10,2	8,5	18

Tableau 2-15 : Influence du volume de xylène utilisé sur la précipitation des produits secondaires contenus dans 5 g de milieu réactionnel.

En comparant les valeurs de pourcentage de produits secondaires et les indices L, nous pouvons dire que l'optimum est atteint pour  $V_1 = 50$  ml et  $V_2 = 25$  ml.

Ø Par ailleurs, sachant que le charbon actif est un composé communément utilisé pour décolorer des solutions, nous l'avons donc introduit dans notre protocole en solution avec le brut réactionnel et le xylène.

Nous avons fait varier la quantité ajoutée afin de déterminer quelle est son influence sur la décoloration d'un échantillon de 5 g de brut réactionnel et sur la masse de produits secondaires précipités par le solvant (déterminée par pesée) (Tableau 2-16).

Masse de charbon actif (g)	Produits secondaires (%)	Indice L (clarté)	Indice Gardner
0,00	10,5	10,7	18
0,25	8,1	29,5	17
0,5	8,3	26,2	18
1	10,6	29,1	17

Tableau 2-16 : Evolution de la précipitation et de la décoloration en fonction de la masse de charbon actif.

Le charbon actif permet d'extraire une quantité équivalente de polymères et conduit à une meilleure décoloration.

Il faut toutefois noter que malgré un indice L plus élevé, l'indice Gardner reste très élevé (17-18).

A la vue de ces résultats, il semble que la purification par solvant n'est pas suffisamment efficace pour éviter la deuxième étape de distillation. L'utilisation de terres rares comme agents de décoloration à la place du charbon actif mériterait d'être testé. Il sera dans tous les cas nécessaire de vérifier si la décoloration n'entraîne pas l'extraction de l'ASA.

#### **4.2. Ajout d'un solvant lors de la synthèse d'ASA d'EMTO**

Puisque la purification par précipitation dans le xylène ne s'est pas avérée être suffisamment efficace, l'utilisation d'un solvant inerte lors de la synthèse a été envisagée. <sup>(29-31)</sup>

Ce solvant solubiliserait l'anhydride maléique, ce qui éviterait des zones dans le milieu réactionnel avec de fortes concentrations en anhydride. On diminuerait ainsi la possibilité d'avoir polymérisation de ce composé ou copolymérisation avec les oléfines. A la fin de la réaction, on pourrait également favoriser la précipitation des polymères éventuellement formés et donc éviter l'étape de distillation ultérieure.

L'oléo-ASA testé est issu d'ester méthylique de tournesol oléique (EMTO). En effet, une étude exhaustive dans des conditions de synthèse classique avait été menée par MORARD<sup>(1)</sup>. Nous pourrions donc ainsi comparer les résultats avec et sans solvant. La composition de l'EMTO, déterminée par CPG, méthode FAME, est :

- 81 % oléate de méthyle (C<sub>18:1</sub>)
- 10 % linoléate de méthyle (C<sub>18:2</sub>)

- 4 % palmitate de méthyle (C<sub>16:0</sub>)
- 3,5 % stéarate de méthyle (C<sub>18:0</sub>).

Le xylène, déjà testé antérieurement, a été retenu comme solvant.

#### 4.2.1. Essais préliminaires

Deux synthèses parallèles utilisant l'EMTO comme source de départ ont été réalisées. Les conditions opératoires ont été identiques à l'exception de la présence de xylène (50% du milieu réactionnel) dans l'une des synthèses. Dans ce cas, l'utilisation d'un autoclave s'est avérée nécessaire afin d'atteindre une température de 200 °C.

Les conditions opératoires sont être résumées dans le Tableau 2-17.

Conditions opératoires	Synthèse classique (1)	Synthèse milieu solvant (2)
Agitation magnétique	300 tpm	
Température du milieu réactionnel	200 °C	
Durée	7 h	
Atmosphère statique N <sub>2</sub>	Oui	
Masse EMTO	50 g	
Ratio molaire (MAH/insaturation)	1,1	
Ester d'acide gras	EMTO	
Réacteur	Tricol 250 ml	Autoclave 250 ml
Solvant inerte	Non	50 %

Tableau 2-17 : Conditions opératoires pour synthèses comparatives milieu classique/milieu solvant.

Le milieu réactionnel (2) est ensuite laissé au repos pendant 12 h afin de faciliter la précipitation de polymères puis filtré pour éliminer les polymères et enfin évaporé afin d'éliminer le xylène (cf Partie Expérimentale).

Après évaporation du xylène, le brut réactionnel (2) est beaucoup plus clair et moins visqueux que le (1). Les indices de couleur Gardner mesurés le confirment. Ils sont respectivement égaux à 8 et 18. Ainsi, la présence de xylène lors de la synthèse défavoriserait la formation de polymères.

Toutefois, après élimination des réactifs résiduels et des traces de xylène par distillation, l'indice Gardner du milieu (2) a augmenté (IG=18), tout en restant visuellement plus clair que le milieu (1), même avant distillation.

Ces résultats encourageants nous ont poussé à poursuivre l'étude de la synthèse en milieu solvant en essayant d'optimiser le rendement de réaction.

#### 4.2.2. Optimisation de la synthèse en milieu solvant

Le but de cette partie est de réaliser un **plan d'expériences** de la synthèse d'ASA en **milieu solvant**. Nous avons mis en œuvre un réseau uniforme de Doehlert à 2 facteurs dont le nombre d'expériences et les variables codées ont été présentés antérieurement (cf II.3).

Nous avons étudié l'influence des paramètres suivants :

- la température de réaction variant de 190°C à 250°C.
- le ratio molaire : anhydride maléique / insaturation : variant de 0,7 à 1,7.

Le choix de ce domaine est lié au fait que :

- Dans la bibliographie, les synthèses en milieu solvant<sup>(29-31)</sup> sont réalisées pour des températures variant de 180 à 250°C et des rapports molaires compris entre 0,5 et 2.
- Les optima de rendements pour une synthèse classique d'ASA d'EMTO sont  $T = 230^{\circ}\text{C}$  et ratio molaire = 1,3-1,5.
- La synthèse en autoclave à plus de 250 °C n'est pas possible avec l'appareillage disponible au laboratoire.
- L'essai préliminaire à [200°C ; 1,3] a fourni un rendement massique de distillation assez faible donc il paraît inutile de descendre à des températures inférieures à 190°C.

Les autres conditions opératoires sont :

- un réacteur autoclave de 250 ml sous atmosphère statique d'azote
- une durée de réaction de 8 h
- une masse d'EMTO de 50 g
- une agitation magnétique de 300 tpm
- un pourcentage de xylène de 50 % du milieu réactionnel total.

A l'issue de chaque synthèse, le milieu réactionnel est laissé 12 h au repos pour favoriser la précipitation des polymères dans le xylène. Il est ensuite filtré afin d'éliminer les produits secondaires ayant précipité puis passé à l'évaporateur rotatif pour éliminer le

solvant et enfin distillé en une seule étape afin de retirer les réactifs (esters et anhydride maléique) résiduels.

La réaction entre l'EMTO et l'anhydride maléique afin de former l'ASA est une réaction qui crée une pression autogène dans un réacteur fermé à cause de la température et de la formation de produits gazeux<sup>(1)</sup>. Le suivi de la pression dans l'autoclave en fonction du temps (Figure 2-28) montre un plateau dû à la température puis une lente augmentation du essentiellement à la formation du CO<sub>2</sub>.

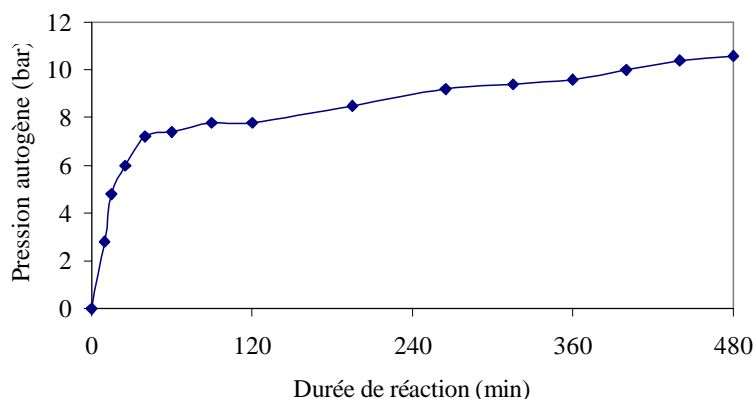


Figure 2-28 : Evolution de la pression autogène lors de la réaction entre l'EMTO et l'anhydride maléique en fonction du temps à 250°C.

Les résultats des essais effectués en milieu solvant sont rassemblés dans le Tableau 2-18. L'ordre des essais a été tiré au hasard. Les expériences sont ainsi numérotées de 52 à 58 selon l'ordre dans lequel elles ont été réalisées. Le protocole d'obtention des modèles mathématiques est détaillé dans la Partie Expérimentale.

Essai	T (°C)	n <sub>MAH</sub> /n <sub>Ins</sub>	TC de l'OM (%)	M <sub>ASA</sub> (kg/kg EMTO)	Indice de clarté	Gardner	Viscosité (Pa·s)
52	220	1,2	54,9	0,60	46	18	0,40
53	250	1,2	74,8	0,90	12	18	0,54
54	190	1,2	20,4	0,39	17	18	4,34
55	205	0,7	24,5	0,37	17	18	2,71
56	205	1,7	43,4	0,60	3	18	0,65
57	235	0,7	51,2	0,52	35	18	0,64
58	235	1,7	79,3	0,87	21	18	0,52

Tableau 2-18 : Conditions expérimentales et réponses obtenues pour la synthèse de l'ASAEMTO en milieu solvant.

• Le **taux de conversion** (TC) de l'oléate de méthyle (%) traduit à la fois la formation d'oléo-ASA et celle des produits secondaires. L'oléate de méthyle a été dosé par HPLC à l'issue de la synthèse.

Les résultats obtenus permettent de tracer les courbes d'isoréponses présentées dans la Figure 2-29.

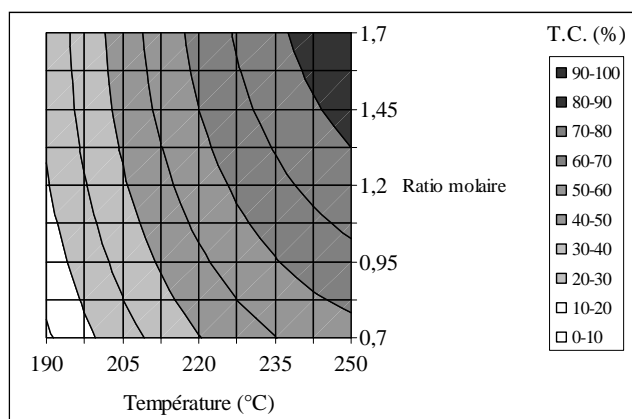


Figure 2-29 : Courbes d'isoréponses du taux de conversion de l'oléate de méthyle (%) en fonction de la température de la réaction et du ratio molaire de deux réactifs.

La consommation d'oléate de méthyle la plus élevée est obtenue pour les températures et les ratios molaires les plus importants. En comparant avec le plan d'expériences en conditions classiques<sup>(1)</sup>, nous constatons que les consommations en oléate de méthyle sont supérieures lorsque le xylène est absent dans la plupart du domaine étudié (Tableau 2-19).

T (°C)	Ratio molaire	T.C. (%) * synthèse classique	T.C. (%) synthèse milieu solvant
190	0,7	35	8
220	1,2	75	55
250	1,5	88	87

Tableau 2-19 : Comparaison des taux de conversion de l'oléate de méthyle pour des synthèses classiques et en milieu solvant ;

\* selon MORARD<sup>(1)</sup> pour une réaction entre l'EMTO et l'anhydride maléique.

Plus la température et le ratio molaire sont élevés, plus l'écart entre les deux méthodes de synthèse s'estompe. En milieu solvant, un apport d'énergie plus important est donc nécessaire pour atteindre des rendements équivalents à ceux obtenus en conditions classiques. Cet apport de chaleur doit certainement s'opposer à l'effet de dissolution des réactifs dans le milieu qui aurait tendance à ralentir la cinétique de réaction. Une autre alternative serait d'augmenter les durées de réaction tout en conservant les autres paramètres fixes.

• Pour chaque essai du plan d'expériences, une partie du milieu réactionnel est soumise à distillation afin d'éliminer l'excès de réactifs. La quantité de culot a été pesée et utilisée comme indicateur indirect de la **masse d'ASA pouvant être récupérée en une étape (M)**.

$$M = m_{\text{ASA distillé}} / 1 \text{ kg EMTO}$$

La courbe d'isoreponse obtenue est donnée dans la Figure 2-30.

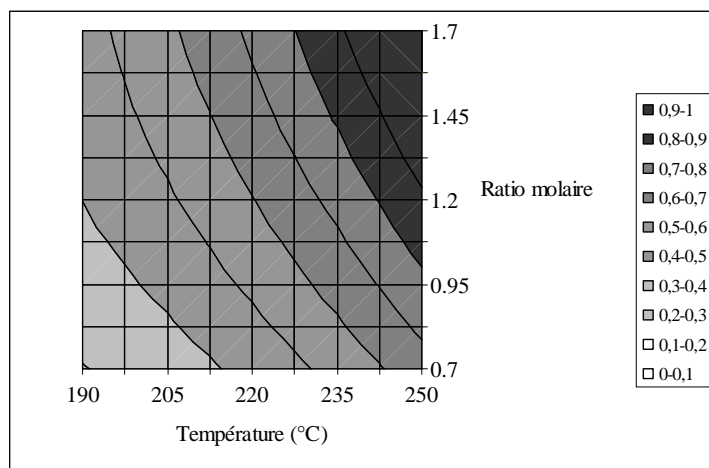


Figure 2-30 : Courbe d'isoreponse de la masse d'ASA distillable par kg d'EMTO en fonction de la température de réaction et du ratio molaire des deux réactifs.

Dans ce cas, le maximum d'ASA serait aussi obtenu pour des températures et des ratios molaires maximaux. Or, la couleur foncée du culot de distillation révèle la présence significative de produits secondaires. C'est ce que nous avons vérifié par la colorimétrie et par l'analyse de la viscosité.

• La **couleur Gardner** se révèle ne pas être ici une quantification efficace. En effet, tout échantillon distillé en une seule étape (qu'il provienne d'une synthèse classique ou en milieu solvant) est caractérisé par un indice Gardner 18 qui est la borne supérieure de cette méthode. Nous étudierons donc la **clarté (L)** de l'échantillon (Figure 2-31) telle qu'elle a été définie dans le paragraphe II.3.

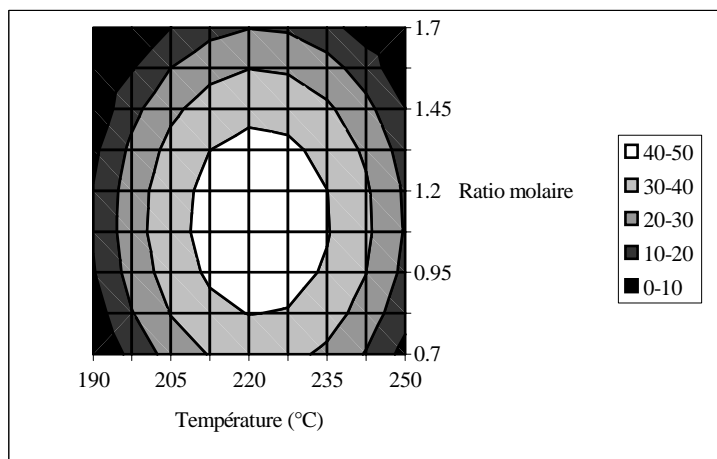


Figure 2-31 : Courbe d'isoreponse de la clarté (L) du culot de distillation après réaction entre l'EMTO et l'anhydride maléique en milieu xylène en fonction de la température de réaction et du ratio molaire des deux réactifs.

Tous les indices de clarté restent inférieurs à 50. Cependant, les échantillons les plus clairs, donc les moins chargés en produits secondaires, sont ceux issus de synthèses réalisées à des températures comprises entre 210°C et 235 °C et pour un ratio molaire compris entre 0,8 et 1,35.

Afin de comparer nos résultats avec ceux obtenus pour un oléo-ASA synthétisé de manière classique, une synthèse sans solvant à (220°C ; 1,2) a été réalisée. Cet échantillon a subi une première distillation (élimination de l'EMTO et de l'anhydride maléique résiduels) puis une seconde (extraction de l'ASA pur). La pureté de l'ASA a été vérifiée par FTIR, HPLC et RMN <sup>1</sup>H. Nous avons pu ainsi comparer (Tableau 2-20) les indices colorimétriques des 3 échantillons au point [220°C ; 1,2] :

Type de synthèse	Etapes de distillation	Indice Gardner	Clarté
ASA milieu solvant	1	18	46
ASA synthèse classique	1	18	3
ASA synthèse classique	2	6	93

Tableau 2-20 : Comparaison de la couleur des milieux purifiés en fonction de la méthode de synthèse réalisée à 220°C avec un ratio molaire de 1,2.

La synthèse classique fournit, après une seule étape de distillation, un ASA très foncé (L = 3) tandis qu'après deux distillations, l'échantillon devient alors très clair (L = 93).

L'ASA issu d'une réaction avec solvant, après une seule distillation, est beaucoup plus clair qu'un ASA issu d'une synthèse classique. Ceci prouverait que la quantité de produits



secondaires en milieu solvant est plus faible. Toutefois, une seule distillation ne permet pas d'obtenir un ASA suffisamment pur quelle que soit la méthode de synthèse.

Pour notre étude, nous avons supposé que les produits secondaires n'étaient formés que lors de la synthèse. Or, les températures atteintes pendant la distillation sont supérieures à 220°C. Des polymères pourraient donc aussi apparaître pendant cette étape et ainsi foncer le milieu réactionnel.

• La **viscosité** de chaque échantillon distillé (culot) a été mesurée à 40 °C sous une contrainte de 50 N/m<sup>2</sup>. Nous avons pu tracer les courbes d'isoreponses correspondantes (Figure 2-32).

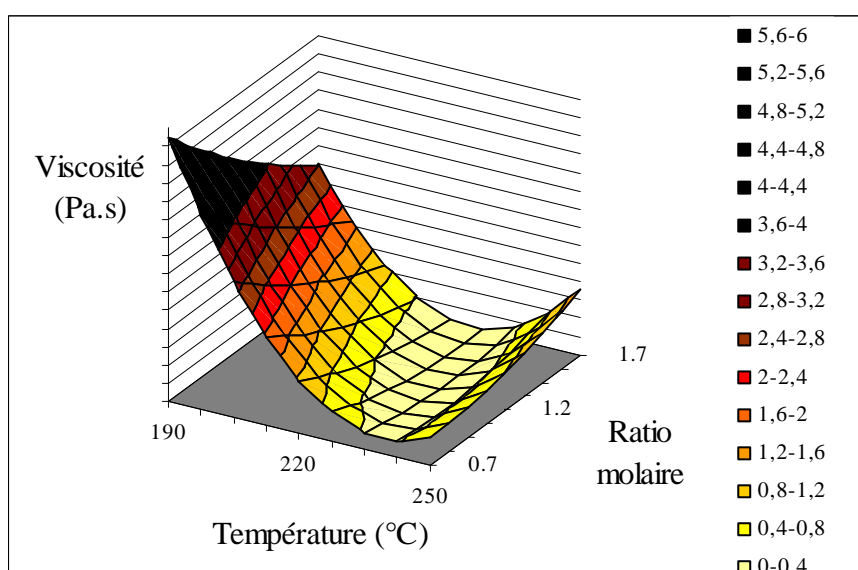


Figure 2-32 : Courbes d'isoreponses de la viscosité (Pa.s) du culot de distillation après réaction entre l'EMTO et l'anhydride maléique en milieu xylène en fonction de la température de réaction et du ratio molaire des deux réactifs.

Les viscosités minimales sont observées pour une température comprise entre 220°C et 240°C et un ratio molaire compris dans l'intervalle [0,9 ; 1,7], ce qui correspondrait à des quantités de produits secondaires minimales.

Comme dans le cas des indices de clarté, comparons ces résultats avec ceux d'une synthèse classique à [220°C ; 1,2] (Tableau 2-21).

Type de synthèse	Etapas de distillation	Viscosité à 40°C (Pa.s)
ASA milieu solvant	1	0,40
ASA synthèse classique	1	0,44
ASA synthèse classique	2	0,21

Tableau 2-21 : Comparaison de la viscosité de milieux purifiés en fonction de la méthode de synthèse réalisée à 220°C avec un ratio molaire de 1,2.

Quel que soit le type de synthèse, la viscosité du milieu n'ayant subi qu'une distillation est deux fois plus élevée qu'après deux distillations. Ainsi, l'échantillon synthétisé en milieu solvant contient aussi des polymères. Les viscosités sont équivalentes quel que soit le mode de préparation. Ceci confirme également qu'une seule étape de distillation est insuffisante.

T T T T

Ainsi, à l'issue de ce plan d'expériences, les paramètres optimaux de synthèse en milieu solvant pour atteindre un rendement maximal et des produits secondaires limités sont une température comprise entre 220°C et 235 °C et un ratio molaire compris entre 1,2 et 1,35. Par rapport à une synthèse classique, la quantité de produits secondaires présente est inférieure. Toutefois, une seule étape de distillation est insuffisante et ne permet pas d'atteindre un ASA exempt de produits secondaires.

Les résultats précédents ont été déterminés avec une durée de réaction fixe de 8 h. Or, il se peut que la présence de solvant ralentisse la cinétique. C'est ainsi que nous avons testé une durée de réaction au-delà de 8 heures.

#### ***4.2.3. Influence de la durée de réaction***

La température est fixée à 220°C et le ratio molaire à 1,2. Les autres conditions de synthèse, de traitement du milieu réactionnel et les réponses étudiées sont identiques à celles présentées précédemment.

- L'évolution du **taux de conversion** (T.C.) de l'oléate de méthyle en fonction de la durée de réaction est représenté dans la Figure 2-33.

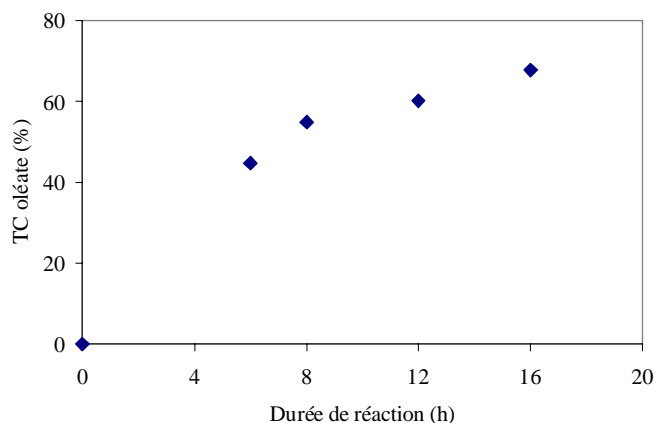


Figure 2-33 : Evolution du taux de conversion de l'oléate de méthyle après réaction entre l'EMTO et l'anhydride maléique en milieu xylène en fonction de la durée de réaction.

Nous constatons que l'allongement de la durée de réaction favorise la consommation de l'oléate de méthyle. Cependant, en doublant le temps de réaction, le taux de conversion ne passe que de 55% à 68%, ce qui reste inférieur aux taux de conversion obtenus dans les mêmes conditions en 8 h dans une synthèse classique.

- Après une première étape de distillation du milieu réactionnel, la **masse d'ASA récupérée dans le culot par kg d'EMTO** a été calculée (Figure 2-34).

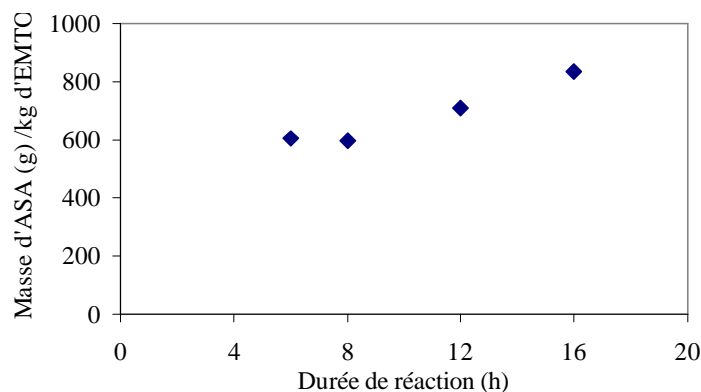


Figure 2-34 : Evolution de la masse d'oléo-ASA distillable (g/kg d'EMTO) après réaction entre l'EMTO et l'anhydride maléique en milieu xylène en fonction de la durée de réaction.

Plus la durée de la réaction est longue, plus le rendement massique après distillation est important. En doublant la durée de réaction, le rendement massique est augmenté de 40%.

Nous sommes ici aussi en présence d'un mélange oléo-ASA-produits secondaires. L'augmentation de la durée de réaction permet donc d'augmenter la quantité récupérée après

distillation. Toutefois, le milieu doit être constitué également de produits secondaires et d'oléo-ASA. C'est ce que nous allons vérifier par l'indice de clarté (Figure 2-35).

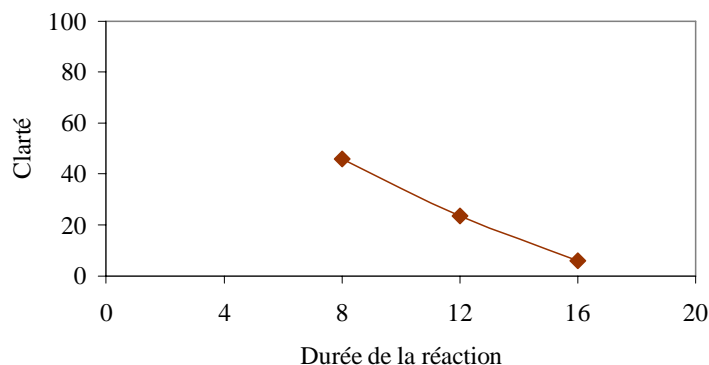


Figure 2-35 : Evolution de la clarté (L) du culot de distillation après réaction entre l'EMTO et l'anhydride maléique en milieu xylène en fonction de la durée de réaction.

La clarté diminue avec l'augmentation de la durée de réaction. Plus la durée de réaction est longue, plus le milieu réactionnel sera chargé en polymères. Sachant que pour  $t = 0$  l'indice de clarté est compris entre 90 et 100, nous pouvons dire que ce dernier diminue quasi linéairement avec la durée de réaction. La formation des produits secondaires serait alors proportionnelle au temps d'exposition du milieu à une haute température.

- A l'issue de la première étape de distillation, les esters et l'anhydride maléique ont été éliminés. Il reste donc dans le milieu l'oléo-ASA et les polymères. La viscosité de chaque échantillon a été mesurée à 40 °C sous une contrainte de 50 N/m<sup>2</sup> (Figure 2-36).

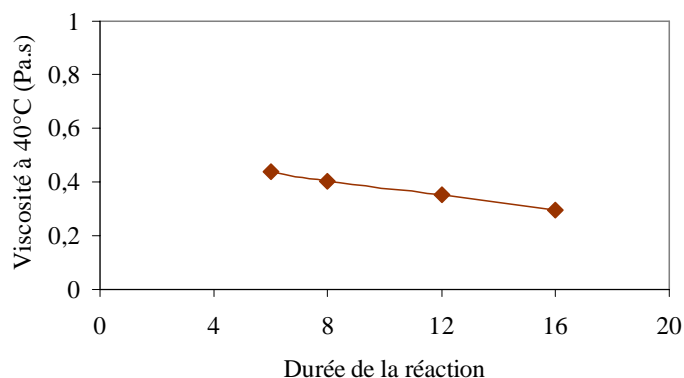


Figure 2-36 : Evolution de la viscosité à 40°C (Pa.s) du culot de distillation après réaction entre l'EMTO et l'anhydride maléique en milieu xylène en fonction de la durée de réaction.

La viscosité reste comprise entre 0,3 et 0,5 Pa.s quelle que soit la durée de réaction. Cette dernière n'a donc pas beaucoup d'influence sur ce paramètre ce qui nous permettrait de dire que la quantité de produits secondaires reste à peu près constante en fonction de la durée

de réaction. Cependant, nous pouvons aussi supposer que cette méthode n'est pas la mieux adaptée à la quantification des produits secondaires. Elle ne serait pas assez sensible et dépendrait également de la dégradation du milieu en produits de masse molaire plus faible.

T T T T

Ainsi, nous constatons que :

- une durée de réaction inférieure à 8 h est insuffisante pour atteindre le maximum en rendement en ASA.
- une augmentation de la durée de réaction au delà de 8 h augmente la consommation en réactifs et la proportion de produits secondaires présents.

Huit heures de réaction semble donc être la durée optimale en milieu solvant.

Toutefois, ce type de synthèse, même s'il permet d'éviter une formation trop importante de produits secondaires, ne présente donc pas un réel intérêt puisqu'il devra, en tout état de cause, être suivi d'une purification par distillation afin d'éliminer les réactifs résiduels et d'extraire l'oléo-ASA. De plus, le xylène est un solvant toxique donc d'utilisation limitée à l'échelle laboratoire. C'est pour ces raisons que nous avons testé de nouveaux types de purification de notre milieu réactionnel.

#### **4.3. Purification par ultrafiltration associée à une distillation « flash »**

À Une dernière combinaison de méthodes de purification a pu être brièvement testée afin de substituer la distillation sous pression réduite. Ces deux méthodes sont l'**ultrafiltration** et la **distillation « flash »** (Figure 2-37).

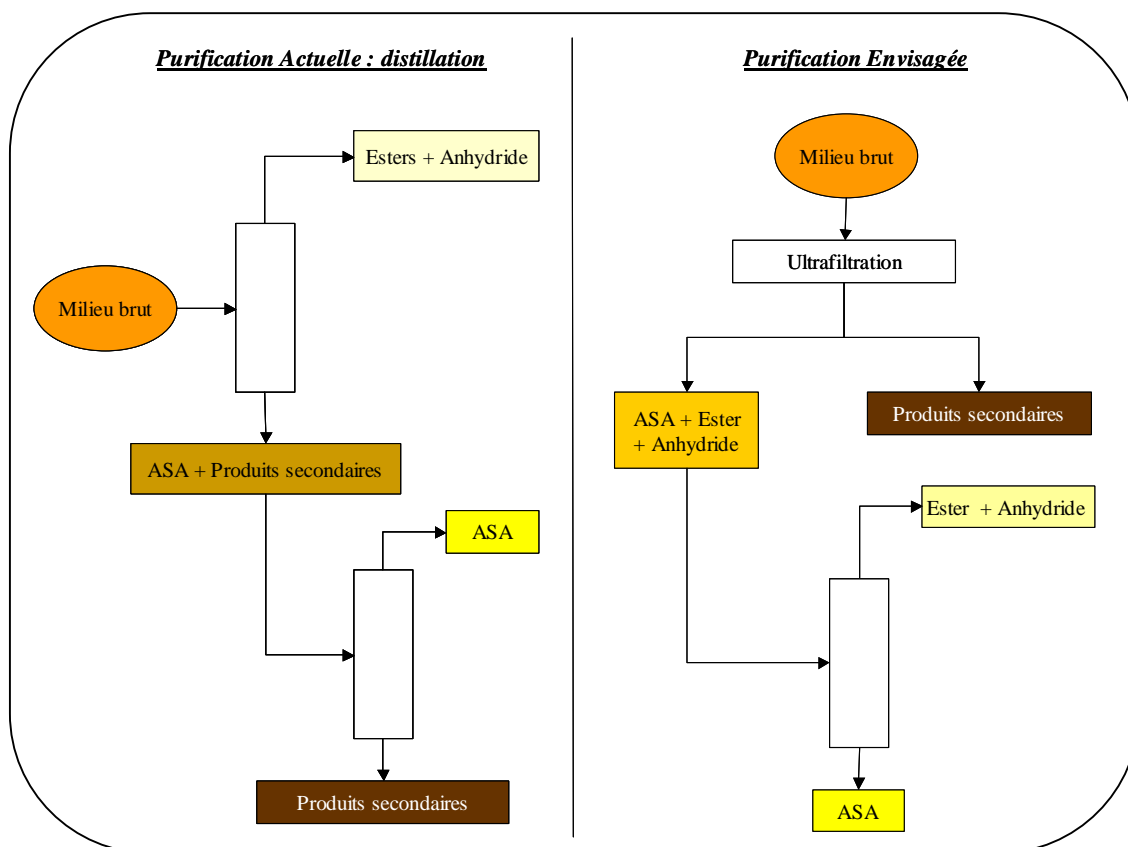


Figure 2-37 : Diagramme comparatif des méthodes de purification : distillation et ultrafiltration combinée à une distillation flash..

Quand elle est intégrée dans la purification des huiles, l'ultrafiltration permet de remplacer les lavages et autres extractions chimiques<sup>(32)</sup> et d'atteindre ainsi un degré de purification et de conservation plus élevé.

Dans notre cas, cela nous permettrait de séparer les polymères issus des réactions secondaires. En effet, ces produits ont une masse molaire beaucoup plus importante que les réactifs et produits de réaction. Ainsi, avec une membrane de porosité adaptée, ce facteur stérique permettrait la séparation.

La distillation flash ou sur film mince est un procédé régulièrement utilisé pour purifier les huiles brutes ou leurs dérivés<sup>(33)</sup> afin de séparer une fraction légère.

Ce procédé consiste en une introduction rapide de l'alimentation dans un réacteur maintenu à pression réduite grâce à un agitateur qui la projette vers les parois chaudes afin de constituer un film d'épaisseur inférieure à 1 mm. Le distillat part en tête de colonne et le résidu, de température d'ébullition beaucoup plus élevée, est recueilli en bas du réacteur par gravité (Figure 2-38).

Les avantages d'un tel procédé sont :

- un faible temps de séjour de l'alimentation à haute température
- une extraction rapide et continue des fractions
- une pureté élevée des distillats.

Si une purification sur membrane nous permettait d'éliminer les polymères du milieu réactionnel, nous pourrions extraire par distillation flash les réactifs n'ayant pas réagi et recueillir l'ASA dans le culot. La température maximale nécessaire serait alors seulement de 160-180°C, gamme de températures d'ébullition des oléates sous une pression de 1 mm Hg.

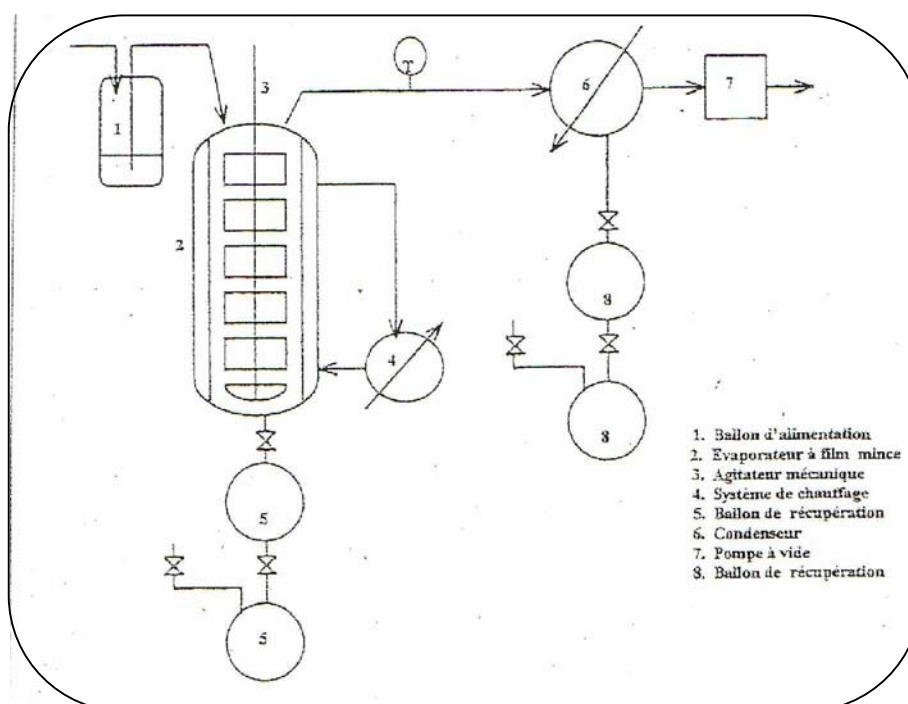


Figure 2-38 : Principe de la distillation flash<sup>(33)</sup>.

### À Essais d'ultrafiltration

Les essais ont été conduits sur des membranes filtre classiques en polyéther sulfoné de la société Pall Filtron. Ces membranes ont été préalablement testées pour leur résistance aux composés contenus dans le milieu brut. En présence d'ASA, d'ester ou du milieu réactionnel brut, les membranes ne se sont pas dégradées même après plusieurs heures de mise en contact.

Le principe de la filtration repose sur l'établissement d'un flux croisé qui permet de balayer la surface des membranes par des passages multiples de l'alimentation.

Entre les membranes, le flux tangentiel permet d'établir un écoulement turbulent minimisant ainsi les problèmes de colmatage.

Une membrane ayant un seuil de coupure de 1000 Daltons nous a semblé adaptée à notre cas. L'essai a été réalisé à température ambiante sur un milieu brut d'ASA d'ester méthylique de colza (ASAEMC) (Tableau 2-22).

Milieu	Indice de clarté L	Indice Gardner
Alimentation	72	10
Filtrat	80	10
ASA EMC pur	81	8

Tableau 2-22 : Analyses colorimétriques avant et après purification de l'ASAEMC par ultrafiltration.

A la suite de l'ultrafiltration, le filtrat recueilli est d'une couleur claire mais peu différente du milieu de départ.

Les résultats obtenus ne sont pas concluants puisque le milieu réactionnel initial synthétisé dans des conditions optimales de température et de ratio molaire devait être pauvre en produits secondaires.

Un nouvel essai a alors été mené sur un ASA d'ester méthylique de tournesol, chargé en polymères. Cependant, ce milieu réactionnel trop visqueux, même après dilution dans de l'ester méthylique de tournesol, n'a pas pu être aspiré par la pompe.

Il ne nous a donc pas été possible de conclure sur l'intérêt de cette méthode de purification. Néanmoins, des essais supplémentaires d'ultrafiltration en utilisant un ASA dilué dans un solvant organique inerte, tel que le cyclohexane, mériteraient d'être envisagés afin de s'affranchir de la viscosité du milieu réactionnel.

### À Essai par distillation flash

Un essai a été effectué sur un échantillon d'ASA d'EMC, synthétisé par MORARD<sup>(1)</sup> dans un réacteur pilote. Cet échantillon a la composition initiale suivante (déterminée par HPLC) :

- ASA : 54 %
- Esters méthyliques de colza : 40 %
- Anhydride maléique : 5 %
- Produits secondaires : 1 %.



A l'issue de trois passages dans le réacteur de distillation flash, l'échantillon est totalement débarrassé de l'anhydride maléique et des esters gras dont les températures d'ébullition sont respectivement de 56°C et 160-170°C sous un vide de 5 mbar.

Pour 1 kg initial de milieu brut, la distillation flash permet de recueillir 600 g d'un mélange contenant l'ASA et les produits secondaires.

La distillation flash, au même titre que la distillation sous pression réduite, a pu extraire les esters et l'anhydride maléique du milieu réactionnel. Son avantage principal demeure le faible temps de séjour à haute température du milieu réactionnel.

Une nouvelle tentative à envisager serait de distiller un échantillon préalablement débarrassé des produits secondaires par ultrafiltration.

- - - -

La méthode de purification actuelle, utilisée pour la production d'ASA d'origine fossile ou pétrochimique est la distillation sous pression réduite. Même si cette technique est fastidieuse et lente, les différents essais réalisés avec d'autres technologies telles que la purification par solvant, l'ultrafiltration ou la flash distillation, n'ont pas permis d'aboutir, pour le moment, à des niveaux de pureté suffisants pour les oléo-ASA testés. La distillation doit donc encore être préconisée afin de permettre l'obtention des oléo-ASA sous forme pure.

A ce stade de l'étude, la synthèse et la purification des oléo-ASA ont été optimisées. Suite aux premiers essais de collage à l'échelle laboratoire, trois molécules ont démontré des qualités intéressantes pour hydrophober la cellulose. Parmi elles, nous avons choisi l'ASAOPr pour une étude de collage à l'échelle pilote.

## **5. ESSAI DE COLLAGE A L'ECHELLE PILOTE AVEC L'ASA ISSU D'OLEATE DE PROPYLE**

Les premiers tests de collage à l'échelle laboratoire ont démontré que trois oléo-ASA confèrent au papier des qualités de résistance à la pénétration de l'eau équivalentes à celles obtenues avec l'ASA pétrochimique. Les meilleurs résultats pour le test Cobb<sub>60</sub> ont été enregistrés avec l'ASA d'oléate de propyle (ASAOPr). Ce dernier a donc été logiquement choisi afin de procéder à une étude pilote de ses capacités de collage.

Ces essais ont été réalisés, sur une machine à papier du Lycée Professionnel Industriel (L.P.I.) de Gérardmer en collaboration avec les Papeteries de Clairefontaine (88). L'installation est à l'échelle 1/10 par rapport à une machine à papier industrielle traditionnelle. Elle produit 100 kg de papier par heure, ce qui correspond en moyenne à une consommation de 0,1 kg d'agent de collage. Ainsi, une journée de travail nécessitera l'emploi d'un kilogramme d'agent de collage.

### **5.1. Obtention de l'ASAOPr**

La méthode de synthèse mise au point à l'échelle laboratoire a été conservée, à savoir la réaction entre l'oléate de propyle (issu de l'acylation du propanol par le chlorure d'oléoyle) et l'anhydride maléique.

Trois acylations distinctes ont été effectuées afin d'obtenir la quantité d'oléate de propyle nécessaire. Le chlorure d'oléoyle technique (85% de pureté) a été utilisé. Les conditions opératoires générales mises en jeu sont :

- Ø Un ratio de 2 moles de propanol par mole de chlorure d'oléoyle.
- Ø Une masse initiale de 500 g de chlorure d'oléoyle.
- Ø Un chauffage progressif du milieu réactionnel jusqu'à 120°C.

- Ø Une élimination du HCl gazeux formé par un bullage d'azote en continu dans le réacteur (cf Partie Expérimentale).

Après l'acylation, plusieurs lavages à l'eau permettent d'éliminer le propanol résiduel, le HCl dissous et d'hydrolyser les traces de chlorure d'oléoyle. Les traces de propanol sont enlevées à l'aide de l'évaporateur rotatif. Une distillation sous vide nous a permis d'obtenir l'ester pur.

Les produits ainsi purifiés ont été analysés par HPLC et par dosage acido-basique (Tableau 2-23).

Essai	Durée de réaction (h)	Composition en oléate de propyle (HPLC)	Acidité (%) Dosage acido-basique
59	5,9	87,7	4,0
60	4,1	89,1	5,5
61	4,4	89,8	7,0

Tableau 2-23 : Durées d'acylation et compositions des oléates de propyle synthétisés.

Les conditions de synthèse choisies pour la préparation d'ASAOPr, à partir des oléates de propyle synthétisés sont celles définies par le plan d'expériences (cf II.3.), à savoir :

- une température de réaction de 230°C
- un ratio molaire  $n_{MAH}/n_{OPr} = 1,3$
- une masse d'oléate de propyle de 260 g
- une durée de réaction de 8 h
- une agitation magnétique de 400 tpm
- une atmosphère statique de N<sub>2</sub>.

Six ASAOPr ont été synthétisés puis purifiés par distillation sous vide poussé (cf Partie Expérimentale).

Les réponses déterminées par HPLC sont (Tableau 2-24):

- le rendement en ASAOPr dans le milieu brut
- le taux de conversion de l'oléate de propyle dans le milieu brut
- la pureté de l'ASAOPr distillé.

Le rendement massique de la distillation, quant à lui, a été défini comme étant le rapport entre la masse d'ASAOPr distillée et la masse de la solution brute ayant servi à la distillation.

Essai	Oléate de propyle utilisé	Milieu brut		Milieu distillé	
		Rendement en ASAOPr (%)	Taux de conversion de l'oléate de propyle (%)	Rendement massique de distillation (%)	Pureté (%)
62	59	63,3	74,3	53	<b>92,9</b>
63		63,4	74,4	43	<b>92,7</b>
64	60	62,1	74,6	51	<b>92,0</b>
65		62,2	74,7	47	<b>92,3</b>
66	61	64,6	76,4	55	<b>92,0</b>
67		64,7	76,5	49	<b>92,4</b>
	Moyenne	63,4	75,2	50	<b>92,4</b>
	Ecart type	1,1	1,0	4	<b>0,4</b>

Tableau 2-24 : Synthèses d'ASAOPr ; étude des milieux bruts et distillés.

Les rendements en ASAOPr et les taux de conversion en oléate de propyle sont conformes aux tendances données par le plan d'expériences (cf. Figures 2-20-b et 2-22-b). De plus, nous constatons une bonne reproductibilité des résultats.

Le rendement massique de la distillation est proche de 50%. Celui en ASAOPr est de 63,4% en moyenne obtenu à l'issue de la ène-réaction, ce qui correspond à une masse de 55 g d'ASAOPr dans 100 g de milieu réactionnel brut (calculs en Partie Expérimentale). Ainsi, la distillation sous vide poussé d'extraire 90 % d'ASAOPr.

Les différents échantillons distillés de puretés supérieures à 90 % ont été mélangés avant leur utilisation pour les tests en papeterie.

## **5.2. Tests de collage à l'échelle pilote – essais préliminaires**

Les tests pilotes ont été réalisés afin :

- De comparer les capacités de collage de l'ASAOPr avec celles d'un ASA pétrochimique (ASAPAP).
- D'évaluer les différences de qualités de collage conférées par deux amidons cationiques distincts (AC1 et AC2) rajoutés lors de la préparation de l'émulsion.

D'un point de vue expérimental, chaque ASA est mis en émulsion avec un des amidons cationiques. L'ensemble est ensuite redilué dans un mélange eau-amidon cationique.

Cette émulsion est envoyée vers la machine à papier grâce à une pompe (cf Partie Expérimentale).

L'ensemble des conditions des différents essais ainsi que les valeurs du  $Cobb_{60}$  sont exposés dans le Tableau 2-25.

Essai	Amidon	ASA	Débit d'émulsion (l/h)	ASA pur (l/h)	Emulsion (kg/t de papier)	ASA (kg/t de papier)	$Cobb_{60}$ (g/m <sup>2</sup> ) *	$Cobb_{60}$ (g/m <sup>2</sup> ) **	$Cobb_{60}$ (g/m <sup>2</sup> ) ***
68	AC1	ASAPAP	6,0	0,07	63	0,8	42	41	42
69			8,4	0,10	87	1,0	23	26	25
70			10,0	0,12	104	1,3	23	26	22
71		ASAOPr	8,8	0,11	90	1,1	87	79	78
72			12,0	0,14	122	1,5	78	33	30
73			22,8	0,27	219	2,6	53	24	20
74	AC2	ASAPAP	10,0	0,12	103	1,2	17	22	20
75			5,0	0,06	49	0,6	43	53	60
76		ASAOPr	12,2	0,15	120	1,4	43	25	27

Tableau 2-25 : Caractéristiques des différents essais pilote et valeurs de  $Cobb_{60}$  obtenues ;

\* = en sortie de bobine ; \*\* = après 48 h ; \*\*\* = après 48 h et 5 min à 105°C.

L'évolution du  $Cobb_{60}$  pour les essais réalisés en présence de AC1 en fonction de la quantité et de la nature de l'ASA introduit est représentée dans la Figure 2-39.

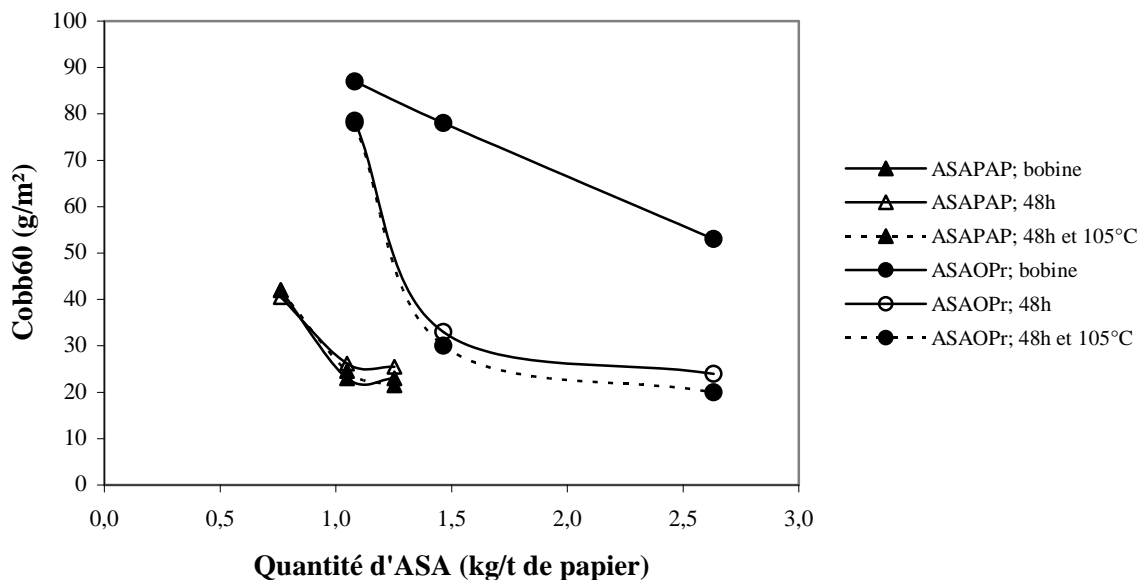


Figure 2-39 : Courbes de  $Cobb_{60}$  de l'ASAPAP et de l'ASAOPr en utilisant AC1.

On peut ainsi déterminer la quantité minimale d'ASA à utiliser afin d'obtenir un bon collage. Elle est de 1,0 kg d'ASAPAP et de 1,7 kg d'ASAOPr par tonne de papier.

Pour l'ASAPAP, 0,1 % d'agent de collage suffisent pour assurer un collage optimal en sortie de bobine. Il est conservé après 48 h, avec ou sans chauffage préalable du papier.

Le comportement de l'oléo-ASA diffère de celui de l'ASA pétrochimique sur plusieurs points.

- Ø Les Cobb mesurés directement en sortie de machine à papier font état d'un mauvais collage pour l'ASAOPr, et ce, quelle que soit la quantité d'agent de collage utilisée (Courbe 4, Figure 2-39).
- Ø En revanche, après 48 h de stockage, un collage efficace est obtenu pour des quantités d'ASA supérieures à 0,15 % (Courbe 5, Figure 2-39). Un bref passage à l'étuve à 105°C permet encore d'abaisser de quelques points ces valeurs (Courbe 6, Figure 2-39). Ceci démontre qu'avec les oléo-ASA un apport d'énergie supérieur à celui nécessaire pour les ASA d'origine pétrochimique est préconisé. La présence d'une fonction ester terminale et d'une double-liaison en position centrale de la chaîne alkényle, pourraient être à l'origine d'une cinétique d'estérification de la cellulose plus lente. La fonction anhydride « protégée » par les deux chaînes hydrocarbonées de longueurs équivalentes de part et d'autre serait moins accessible. Cependant, un simple vieillissement naturel du papier pendant 48 h suffit à abaisser la valeur du Cobb de 45 points pour des feuilles chargées à 0,15 % en ASAOPr.
- Ø Afin d'atteindre des collages équivalents pour l'ASAPAP et l'ASAOPr, il serait nécessaire d'utiliser 1,5 fois plus d'oléo-ASA dans ces conditions de fabrication.

Il aurait été intéressant de tracer les mêmes courbes pour les 28 oléo-ASA synthétisés, ce qui nous aurait permis de connaître pour chacun d'eux les quantités d'agent de collage nécessaires à un collage efficace.

Comparons maintenant les résultats obtenus après à 48 h de stockage, avec les deux amidons cationiques : AC1 et AC2 pour chacun des deux agents de collage (Figure 2-40).

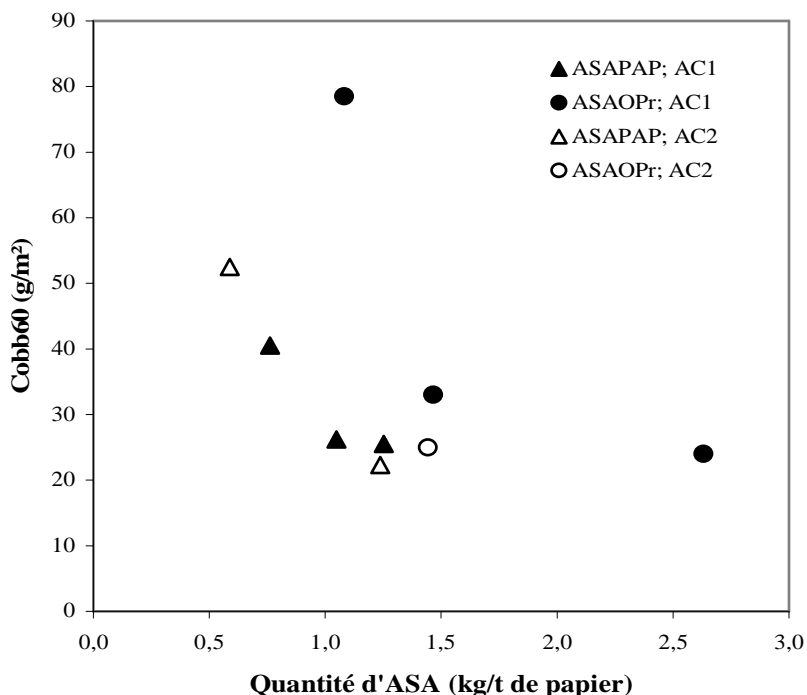


Figure 2-40 : Comparaison des Cobb<sub>60</sub> de l'ASAPAP et de l'ASAOPr pour 2 amidons cationiques (AC1 et AC2) distincts.

Avec l'ASAPAP, les 2 courbes de Cobb sont superposables. Ces deux amidons ont donc un comportement équivalent.

Par contre, pour une quantité équivalente d'oléo-ASA de 0,14-0,15 %, l'utilisation de l'AC2 permet d'améliorer les valeurs de Cobb de 8 points. Ceci laisse penser qu'une optimisation de méthode de préparation de l'émulsion, surtout à travers le choix de l'amidon cationique, devrait permettre une amélioration du collage obtenu avec nos oléo-ASA.

Ainsi, l'étude au stade pilote de la capacité de collage de l'ASAOPr, en présence d'amidons cationiques traditionnellement utilisés avec des ASA d'origine fossile, a démontré que cet oléo-ASA pouvait être un agent de collage efficace, même s'il doit être utilisé en quantité 1,5 fois supérieure, comparée à celle nécessaire avec l'ASAPAP.

Ce premier essai sur une machine à papier au dixième de la taille réelle étant très encourageant, les Papeteries de Clairefontaine envisagent de valider prochainement ces résultats par un essai à l'échelle industrielle (1000 tonnes de papier).

- - - -

A l'issue de ce chapitre, nous sommes en mesure de synthétiser et de fournir plusieurs oléo-ASA aptes au collage en papeterie. Ceci prouve qu'il devrait être possible de substituer avec succès pour cette application les ASA pétrochimiques par des molécules d'origine végétale.

Pour cela, d'autres propriétés doivent être démontrées pour envisager industriellement le remplacement des ASA pétrochimiques. Par exemple, une bonne tenue en émulsion et une résistance du produit à l'hydrolyse seraient indispensables et conforteraient l'intérêt de nos produits pour l'industrie papetière.



## REFERENCES

1. MORARD M. "Etude d'un procédé d'amélioration de la durabilité de bois d'oeuvre à l'aide d'un Anhydride Alkényle Succinique (ASA) d'origine végétale". Thèse de Doctorat. Institut National Polytechnique. Toulouse (2001).
2. QUESADA J., MORARD M., VACA-GARCIA C. and BORREDON E. Preparation of alkenyl succinic anhydrides from vegetable oil FAME. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 80: 281-286 (2003).
3. MORARD M., VACA-GARCIA C., BORREDON E., GASET A., LEMOR A. and MAISONABE P. Method for preserving and enhancing properties of a lignocellulosic material in particular wooden. WO 03/049913 (2003).
4. EN-20535. Détermination de l'absorption d'eau - Méthode de Cobb. *Comité européen de normalisation (CEN) Bruxelles*(1994).
5. NEIMO L. Internal sizing of paper. In *Papermaking Science and Technology*; Fapet Oy: Helsinki, Vol. 4: 151-203 (1999).
6. MAJID S.A., HOSSAIN M.A., JAHAN I.A. and CHOWDHURY S.I. Comparative study of esterifying effects of different catalysts. *Bangladesh J. Sci. Ind. Res.* 29: 13-23 (1994).
7. VIRANI M.A. and SHITOLE A.D. Preparation of isopropyl esters from fatty acids, refined oils and minor oils. *J. Oil Technol. Assoc. India*: 35-38 (1991).
8. VIEVILLE C., MOULOUGUI Z. and GASET A. Esterification of oleic acid by methanol catalyzed by p-toluenesulfonic acid and the cation exchange resins K2411 and K1481 in supercritical carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32: 2065-2068 (1993).
9. SANCHEZ N., MARTINEZ M., ARACIL J. and CORMA A. Synthesis of oleyl oleate as a jojoba oil analog. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 70: 1150-1153 (1992).
10. EL-MAGLY I.A., NASR E.S. and EL-SAMANOUDY M.S. Optimal preparation conditions for some synthetic lubricants. *J. Synth. Lub.* 7: 89-103 (1990).
11. KARLESKIND A. *Oils and Fats Manual*; Lavoisier Publishing: Paris, Vol. 1-2 (1992).
12. CAREY F.A. and SUNDBERG R.J. Les réactions des composés carbonylés. In *Chimie Organique Avancée : Troisième édition*; Press P. Ed.; De Boeck & Larcier: Paris, Bruxelles, Vol. 1: 439-538 (1990).
13. KAI Y. Production of branched-chain fatty acids from sterculia oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 59: 300-305 (1982).

14. AKOH C.C. and SWANSON B.G. Base catalyzed transesterification of vegetable oils. *J. Food Process. Preserv.* 12: 139-149 (1988).
15. STRUVE A., EIERDANZ H. and WOLLMANN G. Process for producing fatty acid glycerides. WO 90/09980 (1990).
16. PETERSON G.R. and SCARRAH W.P. Rapeseed oil transesterification by heterogeneous catalysis. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61: 1593-1596 (1984).
17. SONNTAG N.O.V. Esterification and interesterification. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 56: 751-754 (1979).
18. LACAZE-DUFAURE C. "Fractionnement du tournesol oléique : expression et transformations chimiques des triglycérides de graines en esters lubrifiants et adjuvants en réacteur conventionnel et réacteur bi-vis". Thèse de Doctorat. Institut National Polytechnique. Toulouse (1998).
19. Anonyme. Production of alkyl esters from oils and fats containing varying amount of free fatty acids. AU 626,041 (1989).
20. EN-ISO-660. Corps gras d'origines animale et végétale - Détermination de l'indice d'acide et de l'acidité. *Comité européen de normalisation (CEN) Bruxelles*(1999).
21. NAHM S.H. and CHENG H.N. Transition-state and stereochemistry of the ene reaction between olefins and maleic anhydride. *J. Org. Chem.* 51: 5093-5100 (1986).
22. KUMLER R.W. Testing paper and board for sizing. In *The Sizing of Paper : Second Edition*; REYNOLDS W.F. Ed.; Tappi Press: Atlanta: 103-132 (1989).
23. PROVERB R.J. "Molecular modelling studies of hydrophobic sizing agents"; Scientific And Technical Advances in The Internal Sizing of Paper And Board, 11-12 december 1997, London (1997).
24. SMITH D. "ASA components, their synthesis and relative sizing performances"; Scientific And Technical Advances in The Internal And Surface Sizing of Paper And Board, 2-3 décembre 1999, Florence, Italy (1999).
25. HOLMBERG K. and JOHANSSON J.A. Addition of maleic anhydride to esters of mono-unsaturated fatty acids. *Acta Chem. Scand.* B36: 481-485 (1982).
26. HISKENS I.R. and DUDLEY M.I. Procédé d'encollage de papier. FR 2,396,120 (1979).
27. FRIED H.E. Reaction of olefins with maleic anhydride. US 4,761,488 (1988).
28. MAEKIPEURA P., KAPANEN M., TULISALO J. and KOSKIMIES S. Additives usable in preparation of alkenyl succinic anhydride-a. WO 97/23474 (1997).
29. POWELL J.C. Synthesis of alkenyl saturated aliphatic polycarboxylic acid anhydrides. US 4,496,746 (1985).

30. BINET D., GATEAU P. and DURAND J.P. Procédé de fabrication d'anhydrides alkenyls ou polyalkenyls succiniques sans formation de résines. EP 727,445 (1996).
31. BINET D., PAILLE F., GATEAU P. and DURAND J.P. Procédé simplifié de fabrication d'alkenyl succinimides ou de polyalkenyl succinimides. EP 785,219 (1997).
32. IWAMA A. "New process for purifying soybean oil by membrane separation and an economical evaluation of the process"; World Conference Biotechnological Fats Oil Industry (1988).
33. YOO J. "Valorisation du glycérol. Mise au point d'un procédé de carbonatation du glycérol en carbonate de glycérol et synthèse du glycidol.". Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique. Toulouse (1998).

**Etude des conditions de synthèse et des propriétés d'ASA (Anhydrides Alkényles Succiniques) d'esters d'huiles végétales –  
Application à l'industrie papetière**

---

## **Chapitre III**

# **Utilisation des oléo-anhydrides alkényles succiniques comme agents de collage en papeterie**

## Chapitre III : Utilisation des oléo-anhydrides alkényles succiniques comme agents de collage en papeterie

<b>1. CARACTERISTIQUES DES OLEO-ANHYDRIDES ALKENYLES SUCCINIQUES POUR LE COLLAGE EN PAPETERIE.....</b>	<b>139</b>
1.1.    COMPORTEMENT EN EMULSION DES OLEO-ASA POUR LE COLLAGE .....	139
1.1.1.    Détermination de la taille des particules.....	140
1.1.2.    Tensions de surface.....	142
1.1.3.    Etude de la stabilité de l'émulsion .....	143
1.2.    EVALUATION DE LA RETENTION DE L'AGENT DE COLLAGE .....	146
<b>2. ETUDE COMPARATIVE DU COMPORTEMENT DES OLEO-ASA ET DES ASA PETROCHIMIQUES LORS DU PHENOMENE DE « STRIPPING ».....</b>	<b>148</b>
<b>3. ETUDE COMPARATIVE DU COMPORTEMENT DES OLEO-ASA ET DES ASA PETROCHIMIQUES LORS DE L'HYDROLYSE.....</b>	<b>151</b>
3.1.    CHOIX DE LA METHODE ANALYTIQUE .....	153
3.2.    MODE OPERATOIRE POUR LE SUIVI DE L'HYDROLYSE DE L'ASA EN ASACIDE .....	155
3.3.    CINETIQUES D'HYDROLYSE DE L'ASA.....	156
<b>4. ETUDE COMPARATIVE DE LA REACTIVITE DES OLEO-ASA ET DES ASA D'ORIGINE PETROCHIMIQUE VIS-A-VIS DE LA CELLULOSE.....</b>	<b>163</b>
4.1.    DONNEES DE LA LITTERATURE .....	163
4.2.    RESULTATS PRELIMINAIRES .....	166
<b>5. LES OLEO-ASA : ASPECTS ENVIRONNEMENTAUX .....</b>	<b>169</b>

A partir des indices Cobb, nous avons pu juger de la capacité de collage des oléo-ASA et ainsi déterminer les molécules les plus aptes à pouvoir substituer les ASA d'origine pétrochimique en collage dans l'industrie papetière. Rappelons que les oléo-ASA qui présentent de bonnes caractéristiques de collage sont ceux issus d'oléates d'éthyle, de propyle et d'isopropyle (ASAOE98, ASAOPr-a et ASAOIPr-a).

Cependant, l'indice Cobb n'est pas le seul paramètre permettant de caractériser les agents de collage. Ces derniers doivent aussi répondre à d'autres critères, en particulier un bon comportement en émulsion : taille des particules et stabilité à l'hydrolyse. Si, à l'issue de ces tests, les oléo-ASA démontrent des qualités au moins équivalentes à celles des ASA d'origine fossile, nous pourrions alors considérer qu'ils sont aptes techniquement à substituer ces derniers.

Par ailleurs, d'un point de vue industriel, il faudrait rajouter deux autres caractéristiques : une réactivité supérieure vis-à-vis de la cellulose et une résistance accrue au phénomène de *stripping* qui est actuellement un inconvénient majeur lors de l'utilisation des ASA en papeterie.

Ceux sont ces différents paramètres que nous allons examiner successivement dans ce chapitre.

## **1. CARACTERISTIQUES DES OLEO-ANHYDRIDES ALKENYLES SUCCINIQUES POUR LE COLLAGE EN PAPETERIE**

### **1.1. Comportement en émulsion des oléo-ASA pour le collage**

Rappelons que dans les procédés de fabrication des papiers d'écriture (Chapitre I), la mise en émulsion est une étape fondamentale pour l'utilisation d'un agent de collage. Ces émulsions sont caractérisées par leur granulométrie et leur stabilité.

Dans notre cas, elles ont été préparées en mixant à très haute vitesse l'ASA avec une solution de colle d'amidon cationique jusqu'à obtenir une émulsion à 0,355% en ASA dans l'eau (cf Partie Expérimentale). Rappelons que l'utilisation d'amidon cationique est conseillée

pour la préparation d'émulsions d'ASA puisqu'il retarde leur rupture<sup>(1)</sup> et favorise la rétention de l'ASA sur les fibres de cellulose<sup>(2,3)</sup>.

### ***1.1.1. Détermination de la taille des particules***

Pour cela, après leur préparation : les émulsions sont immédiatement analysées par un granulomètre laser. On peut ainsi déterminer le nombre de populations, la répartition en volume et en nombre et donc le diamètre des particules. Si l'on se réfère à la littérature, l'optimum pour ce dernier se situerait entre 1 et 2  $\mu\text{m}$  pour les ASA d'origine pétrochimique<sup>(4)</sup>.

#### **À Nombre de populations**

On entend par population les familles de tailles de particules repérables sur un histogramme de distribution des particules en volume. Dans le cas d'une population monodisperse, les tailles de particules forment une seule gaussienne centrée sur une valeur de taille. Dans le cas de deux populations, on constate une distribution bimodale. Une distribution monomodale étroite serait le cas idéal puisque des tailles de particules trop hétérogènes auraient tendance à déstabiliser l'émulsion.

#### **À Granulométrie en volume ( $G_v$ )**

A partir d'un histogramme des fractions volumiques des tailles de particules en fonction des diamètres, on peut calculer le diamètre volumique moyen. Cette valeur est fortement influencée par le nombre de populations. Les émulsions présentant deux populations ont des granulométries en volume plus importantes que celles représentées par une seule population. Ainsi, les valeurs de diamètres en volume ne correspondent pas forcément à la granulométrie moyenne de l'émulsion.

#### **À Granulométrie en nombre ( $G_n$ )**

A partir d'un histogramme de la répartition du nombre de particules en fonction des diamètres, on peut calculer le diamètre moyen en nombre. Cette valeur permet de moyenniser l'apport des grosses particules et d'avoir une granulométrie moyenne de l'émulsion, plus représentative de la réalité.



Illustrons ici les trois paramètres mesurés pour l'ASAOE70 (Figure 3-1). Sur la distribution de la granulométrie en volume, deux populations distinctes sont visibles. La taille moyenne des particules calculée est alors de 51,5  $\mu\text{m}$ . Si cette même émulsion est étudiée en granulométrie en nombre, la taille de particule moyenne n'est que de 1,0  $\mu\text{m}$ . Ainsi, la granulométrie en nombre permet bien de moyennner l'apport des grosses particules et fournit des gaussiennes centrées sur une unique valeur de taille de particules.

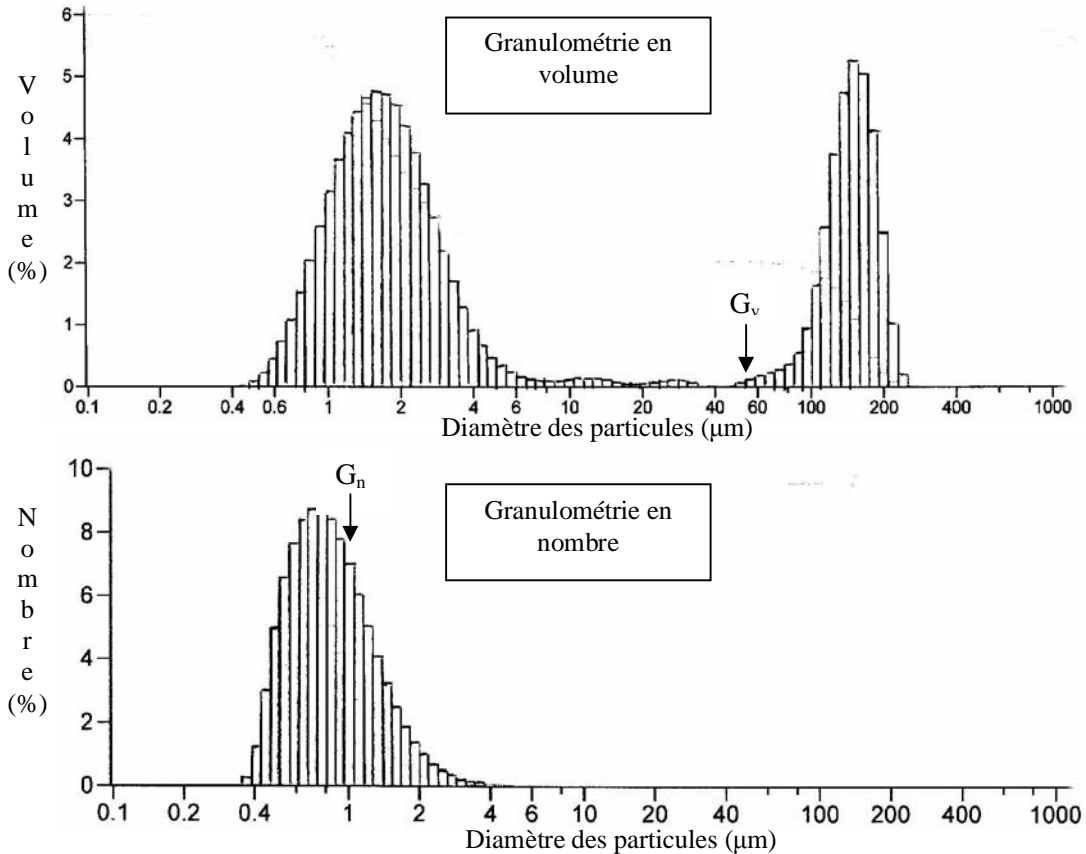


Figure 3-1 : Granulométries en volume et en nombre de l'ASAOE70.

Nous avons effectué les mêmes mesures pour l'ensemble des oléo-ASA synthétisés, même ceux n'ayant pas démontré un collage efficace. Le Tableau 3-1 rassemble les résultats obtenus. Malgré leurs pouvoirs collants divers, les différentes émulsions présentent des valeurs de  $G_n$  similaires : de l'ordre de **1 $\mu\text{m}$** , ce qui est une valeur classique pour une émulsion d'ASA pétrochimique.

Type ASA	Gv ( $\mu\text{m}$ )	Gn ( $\mu\text{m}$ )	Nombre de Populations	Tension de surface (mN/m)
ASA pétrochimique	1,2	0,7	2	30,5
ASAAO	77,6	1,0	2	36,5
ASAOM	2,2	1,2	1	28,9
ASAOE70	51,5	1,0	2	29,7
ASAOE98*	2,1	1,3	1	30,8
ASAOPr-e	132,0	0,9	2	30,8
ASAOPr-a*	1,9	0,5	1	30,2
ASAOB	79,0	1,1	2	31,7
ASAOPe	2,3	0,9	1	33,0
ASAOH	1,9	1,0	1	29,9
ASAOIPr-e	1,5	0,9	1	30,1
ASAOIPr-a*	1,7	0,2	1	31,1
ASAOMPr	1,5	0,5	1	28,2
ASAOMPe	1,5	0,9	1	29,5
ASAO2EH	1,7	1,0	1	29,3
ASAOCH	1,6	1,0	1	30,0
ASAEMT	56,3	0,2	2	30,5
ASAEMC	52,9	1,1	2	34,8
ASAOE802	2,3	1,2	1	31,7
ASAOB804	2,0	0,9	1	30,1
ASAO2EH808	82,1	1,1	2	31,6
ASAO2EH208	95,2	1,0	2	28,9
ASAEMCE	2,1	1,2	1	31,3
ASAEMTO	1,7	0,9	1	31,6
ASAEETO	1,8	1,0	2	30,6
ASAEPrTO	2,1	1,2	1	30,2
ASAEBTO	1,8	0,9	1	29,7
ASAEPeTO	2,0	1,1	1	30,7

Tableau 3-1 : Caractéristiques des émulsions d'oléo-ASA : granulométrie et tension de surface,

\* ASA ayant manifesté les meilleurs pouvoirs collants.

Les valeurs des diamètres en nombre sont également comparables entre elles. Celle se rapprochant le plus des caractéristiques de l'ASA pétrochimique étudié est obtenue pour l'ASAOPr-a.

### 1.1.2. Tensions de surface

Les **tensions de surface** sont déterminées à 35°C par la méthode du plateau (méthode Wihelmy, cf Partie Expérimentale). Les ASA commerciaux utilisés en papeterie ont des

valeurs de l'ordre de 30 mN/m. Les nôtres ont des tensions de surface comprises entre **28 et 35 mN/m** (Tableau 3-1) et donc proches de celles des ASA d'origine fossile.

Par ailleurs, l'évolution de la tension de surface en fonction de la longueur du motif du radical alkyl de la fonction de l'ester pour les ASA issus d'oléates d'alkyles est croissante, se rapprochant de la valeur obtenue avec l'eau (72 mN/m) (Figure 3-2).

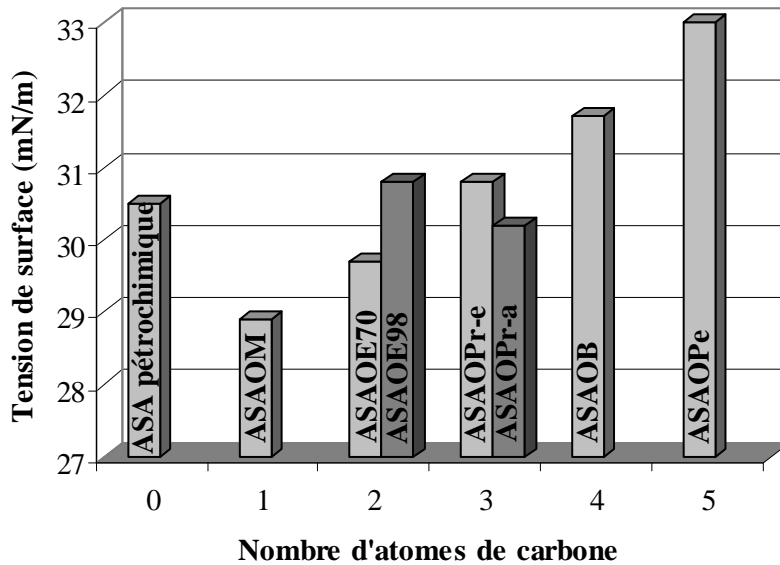


Figure 3-2 : Evolution de la tension de surface en fonction du radical alkyl de la fonction ester pour des ASA d'oléates d'alkyles.

A priori, on peut penser qu'une augmentation de la tension de surface se traduirait par une meilleure stabilité de l'ASA en émulsion mais aussi par une plus grande facilité à se mettre en émulsion. Ceci mériterait confirmation par l'étude des temps de démixtion des émulsions en fonction des tensions de surface mesurées.

### 1.1.3. Etude de la stabilité de l'émulsion

Rappelons que, pour les ASA pétrochimiques, plus les diamètres de particules sont faibles, meilleur est le collage<sup>(5)</sup> (Figure 3-3).

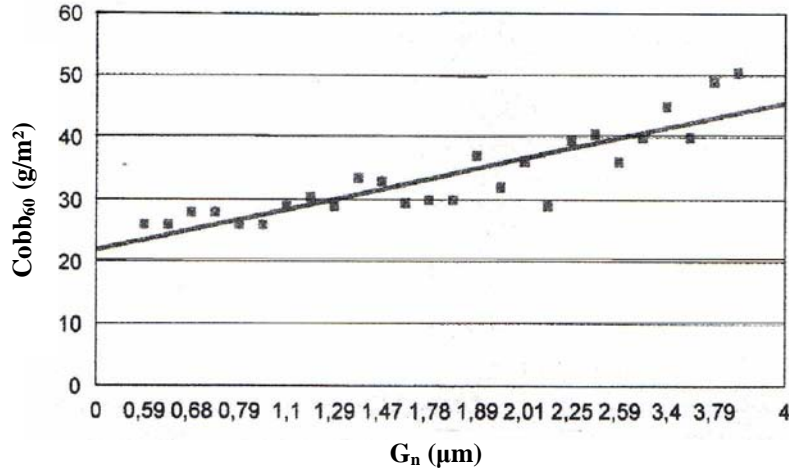


Figure 3-3 : Evolution de l'indice Cobb en fonction de la taille de particules pour un ASA pétrochimique selon BAHR<sup>(5)</sup>.

Une étude comparable aurait pu être envisagée sur un des oléo-ASA ayant démontré de bonnes capacités de collage afin de vérifier si cette corrélation existe également dans ce cas. Pour des raisons pratiques de non disponibilité de l'appareillage correspondant, nous avons plutôt suivi l'évolution des émulsions uniquement visuellement par observation en microscopie optique immédiatement à l'issue de leur fabrication ( $t_0$ ) et 12 h plus tard ( $t_{12h}$ ). Les images, obtenues avec l'ASAOPr-a (Figure 3-4) montrent des tailles de particules avec des diamètres moyens inférieurs à 3  $\mu\text{m}$ . L'émulsion est stable, la répartition de tailles de particules reste pratiquement la même après 12 h de repos. Il n'existe pas de formation d'amas qui auraient tendance à faciliter la rupture de l'émulsion. Il est intéressant de remarquer que les profils granulométriques enregistrés sont identiques à ceux proposés par LINDSTROM<sup>(3)</sup> pour un ASA d'oléfines en  $\text{C}_{14}$  (Figure 3-5).

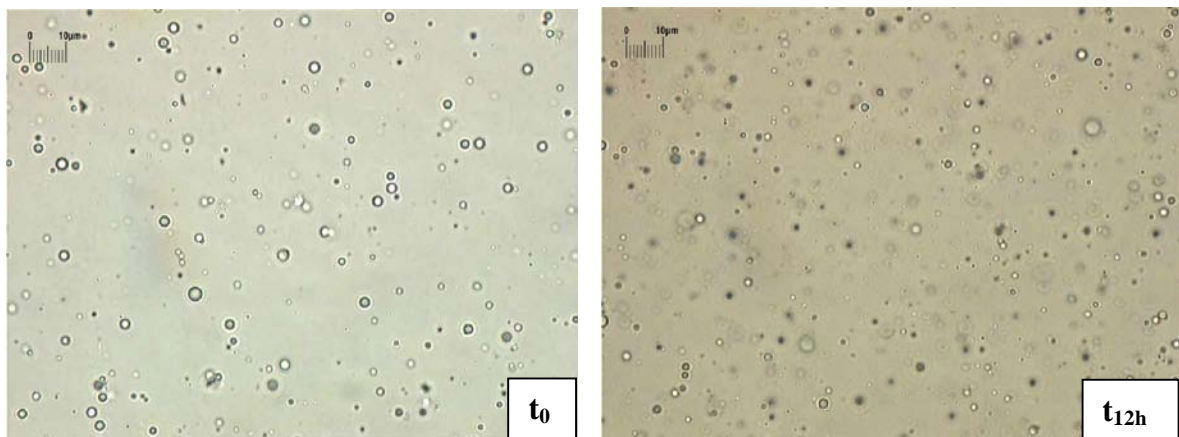


Figure 3-4 : Etude de la stabilité de l'émulsion d'ASAOPr-a par microscopie optique.

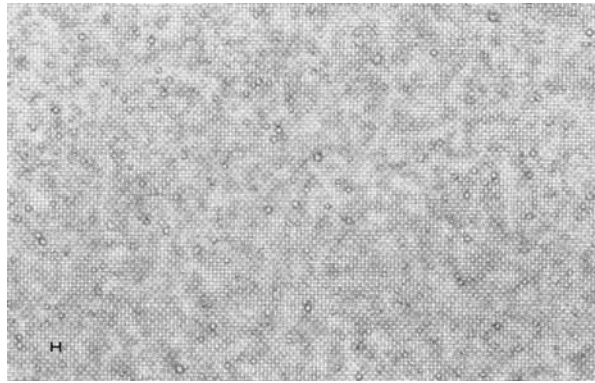


Figure 3-5 : Image d'une émulsion d'ASA en C14 par LINSTROM<sup>(3)</sup>.

On constate le même comportement à l'échelle macroscopique pour différentes émulsions, en présence d'amidon cationique, juste après leur préparation ( $t_0$ ) et à  $t = 24$  h (Figure 3-6).

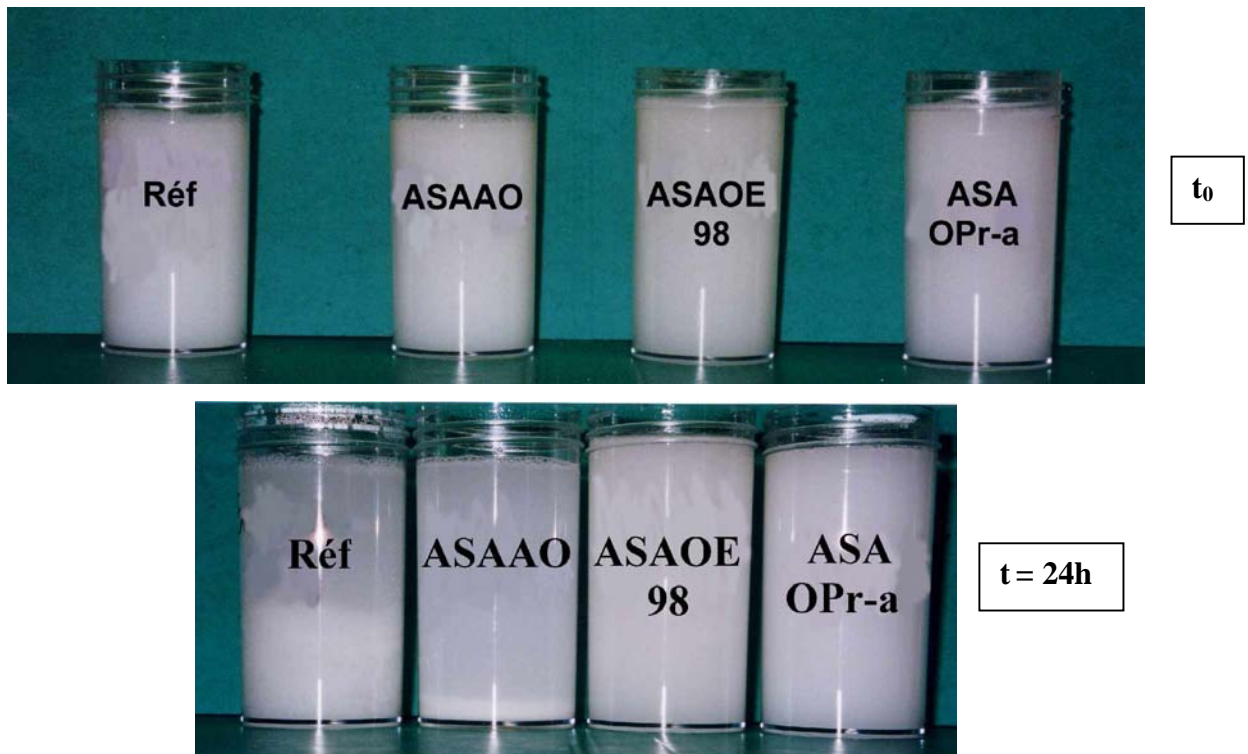


Figure 3-6 : Stabilité des émulsions d'ASA à  $t_0$  et après 24 h ; Réf= ASA pétrochimique.

A  $t_0$ , l'aspect des émulsions d'oléo-ASA et d'ASA pétrochimique (référence) sont identiques. Par contre, à l'issue des 24 h, les émulsions d'ASA d'origine pétrochimique et d'ASA d'acide oléique sont cassées (précipité blanc au fond des flacons), ce qui n'est pas le cas des émulsions d'ASAOE98 et d'ASAOPr-a. Ceci est un point positif très important en faveur de ces derniers.

Tous les ASA, avant leur mise en émulsion et quelle que soit leur origine, sont de couleur jaune vif transparent. Par contre, les émulsions sont de couleur blanche. Aucune coloration significative n'a été observée sur les formettes de papier testées, ce qui représente un autre atout pour les oléo-ASA.

Ces quelques tests concernant le comportement des oléo-ASA en émulsion ont démontré qu'ils étaient en tous points équivalents à leurs homologues d'origine fossile. Examinons maintenant la capacité de rétention de l'émulsion au sein de la feuille de papier.

### **1.2. Evaluation de la rétention de l'agent de collage**

Pour qu'un agent de collage puisse réagir avec la cellulose, il faut d'abord qu'il soit retenu dans la feuille<sup>(6)</sup>. On distingue deux types de rétention :

- Ø **La rétention totale** qui correspond à la différence entre la quantité de matière envoyée sur la partie humide et celle entrant sur les bobines en fin de la partie sèche. La différence est exprimée en pourcentage de matière première. Généralement, elle est estimée à 90-95 %.
- Ø **La rétention de charges** est la différence entre la quantité de matière quittant la caisse de tête et celle contenue dans le papier à la sortie de la coucheuse. Elle est comprise entre 20 et 90 % et est plus souvent proche de 50-70 %.

D'après le Tableau 3-2 rassemblant les valeurs de rétentions totale et de charges pour nos oléo-ASA, nous constatons qu'ils ont un comportement comparable aux ASA pétrochimiques. Toutes les valeurs de rétention totale sont comprises entre 88,7% et 91,7 % et celles de rétention de charges entre 69,1% et 80,2%. Ceci permet de penser que tous les additifs introduits, y compris l'agent de collage, sont bien retenus dans la feuille. Ainsi, les valeurs de collage médiocres de certains oléo-ASA ne peuvent pas être justifiées par une mauvaise rétention de ce dernier au sein de la cellulose. Cette inefficacité serait plutôt liée à la nature de l'agent de collage en lui-même. Ce paramètre ne peut donc en aucun cas être discriminant pour l'évaluation de l'efficacité des oléo-ASA comme agent de collage.

Type d'ASA	Rétention totale (%)	Rétention de charges (%)	Cobb <sub>60</sub> (g/m <sup>2</sup> )
ASA pétrochimique	89,6	71,7	19
ASAAO	90,0	69,1	125
ASAOM	88,8	71,0	60
ASAOE70	88,8	71,0	30
ASAOE98*	90,2	71,8	27
ASAOPr-e	89,1	n.d.	62
ASAOPr-a*	90,2	72,1	22
ASAOB	88,8	71,8	43
ASAOPe	88,7	n.d.	30
ASAOH	88,8	n.d.	29
ASAOIPr-e	90,0	n.d.	30
ASAOIPr-a*	90,2	72,1	25
ASAOMPr	91,7	80,2	50
ASAOMPe	88,8	n.d.	39
ASAO2EH	88,8	n.d.	119
ASAOCH	89,2	n.d.	100
ASAEMT	89,2	72,9	110
ASAEMC	89,6	72,9	97
ASAOE802	89,5	n.d.	66
ASAOB804	89,1	n.d.	57
ASAO2EH808	89,5	n.d.	84
ASAO2EH208	88,7	n.d.	66
ASAEMCE	90,0	74,4	95
ASAEMTO	90,0	n.d.	54
ASAEETO	90,4	n.d.	55
ASAEP <sub>r</sub> TO	90,8	n.d.	40
ASAE <sub>B</sub> TO	90,4	n.d.	42
ASAEP <sub>e</sub> TO	90,0	n.d.	66

Tableau 3-2 : Rétentions totales et de charges des oléo-ASA ;

n.d. = non déterminé.

\* ASA ayant manifesté les meilleurs pouvoirs collants.

Ainsi, à l'issue de cette première partie de l'étude, nous constatons que les oléo-ASA ont un comportement en émulsion très proche de celui des ASA d'origine fossile, aussi bien au niveau de la répartition granulométrique, de la coloration de l'émulsion ou des tensions de surface. Certains oléo-ASA ont même une stabilité supérieure à celle de leurs homologues fossiles dans nos conditions de préparation. Une optimisation de la formulation de l'émulsion pourrait peut-être encore améliorer ces résultats.

## 2. ETUDE COMPARATIVE DU COMPORTEMENT DES OLEO-ASA ET DES ASA PETROCHIMIQUES LORS DU PHENOMENE DE « STRIPPING »

Lors de l'utilisation de l'ASA en papeterie, celui-ci est mis en contact avec l'eau et soumis à des hautes températures. La vapeur d'eau et le temps de contact entre l'ASA et l'eau créent un phénomène d'entraînement à la vapeur appelé « *stripping* ». Ainsi, une partie de l'ASA se recondense dans les conduits d'aération, sous forme de résine brunâtre et les encrasse. De ce fait, le phénomène de stripping est un handicap pour l'utilisation de ce type d'agent de collage<sup>(7)</sup>, contrairement aux AKD pour lesquels ce phénomène est minimisé.

Pour faire cette étude comparative au niveau du comportement de nos ASA avec ceux d'origine pétrochimique, nous avons dû mettre au point un mode opératoire, schématisé dans la Figure 3-7 (cf Partie Expérimentale). Il a été appliqué à six ASA :

- 3 d'origine pétrochimique classiquement utilisés en papeterie que nous appellerons ASAPAP1, ASAPAP2 et ASAPAP3.
- Et 3 oléo-ASA synthétisés ayant démontré des capacités de collage intéressantes : ASAOE98, ASAOPr-a et ASAOIPr-a.

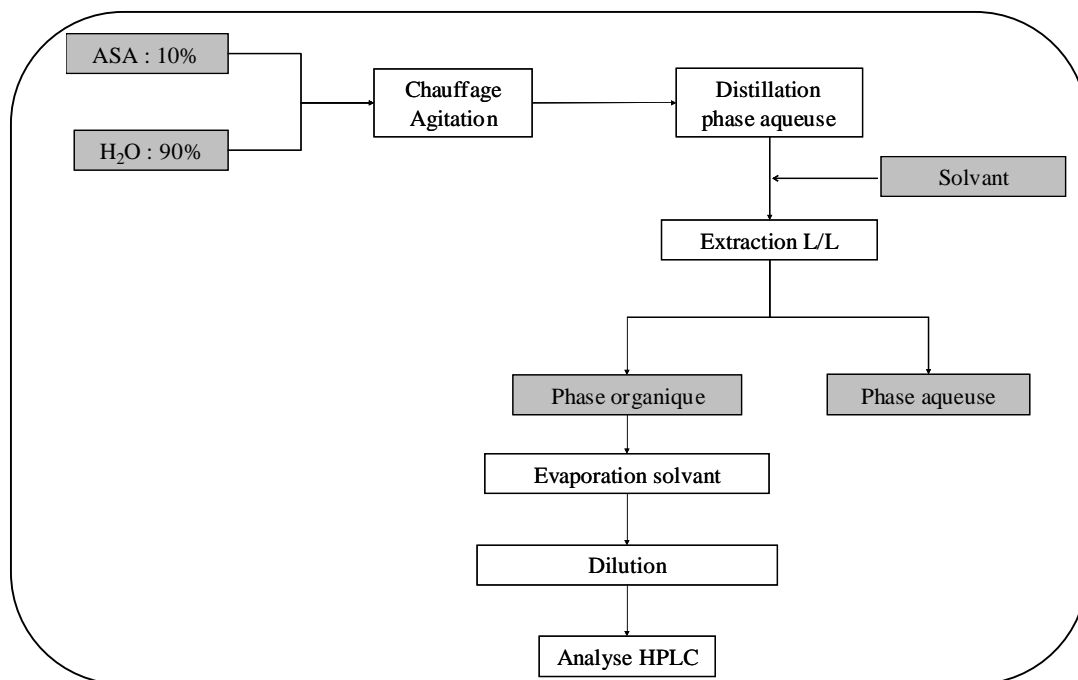


Figure 3-7 : Mode opératoire pour l'étude du stripping de l'ASA



Afin de déterminer la quantité d'ASA présente dans une solution aqueuse, il faut l'extraire à l'aide d'un solvant organique. C'est dans ce but que différents solvants ont tout d'abord été testés afin de déterminer le plus efficace d'entre eux (Tableau 3-3).

Solvant	Densité solvant	Température ébullition solvant (°C)	ASA extrait (%)	Observation
Tétrachlorure de carbone	1,59	76	80	Gouttelettes ASA résiduelles non extraites
Ether de pétrole	0,65	40-60	81	
Chloroforme	1,48	61	85	
Toluène	0,86	111	91	
Diéthyléther	0,70	35	77	Obtention de 2 phases distinctes
p-xylène	0,86	137	80	
Hexane	0,69	69	85	
Méthyl-tertiobutyl éther	0,74	55	90	

Tableau 3-3 : Solvants extractants de l'ASA en phase aqueuse.

Ainsi, le solvant qui permet la meilleure extraction de l'ASA avec un point d'ébullition minimal est le **MTBE** (Méthyl-tertiobutyl éther). Il sera retenu pour la suite de l'étude.

Lors du test de stripping, on cherche à éliminer la totalité de l'eau. Il reste alors dans le réacteur la phase organique non entraînée. Cela dure moins d'une heure à et se fait à une température de 160°C.

Les pourcentages d'ASA extraits ainsi que les masses d'ASA entraînées par kilogramme d'ASA mis en jeu pour 6 ASA sont rassemblées dans le Tableau 3-4. Deux tests ont été effectués pour chaque produit.

Type d'ASA	Pourcentage moyen d'ASA extrait (%)	Masse moyenne d'ASA entraîné g / kg ASA	Ecart type sur la masse moyenne g / kg ASA
<b>ASAPAP1</b>	0,0570	0,570	0,269 (47 %)
<b>ASAPAP2</b>	0,1460	1,460	0,000 (0 %)
<b>ASAPAP3</b>	0,0640	0,640	0,113 (18 %)
<b>ASAOE98</b>	0,0075	0,075	0,016 (21 %)
<b>ASAOPr-a</b>	0,0064	0,064	0,001 (2 %)
<b>ASAOIPr-a</b>	0,0042	0,042	0,035 (83 %)

Tableau 3-4 : Quantités d'ASA entraînées par stripping à 160°C.

Pour les trois ASA d'origine pétrochimique, les pourcentages d'ASA entraînés varient de 0,05% à 0,15% alors qu'ils sont compris entre 0,005% et 0,01% pour les trois oléo-ASA.

Afin de vérifier que les quantités d'ASA pétrochimiques entraînés sont bien environ 10 fois plus importantes que celles des oléo-ASA, nous avons effectué une étude des variations statistiques des valeurs obtenues (cf Partie Expérimentale).

Si on représente ces dernières par des barres d'erreurs pour  $n = 2$  (Figure 3-8), nous confirmons bien les différences de comportement entre les oléo-ASA et les ASA d'origine fossile lors du stripping. Le niveau de confiance de la loi de Student est de 97%.

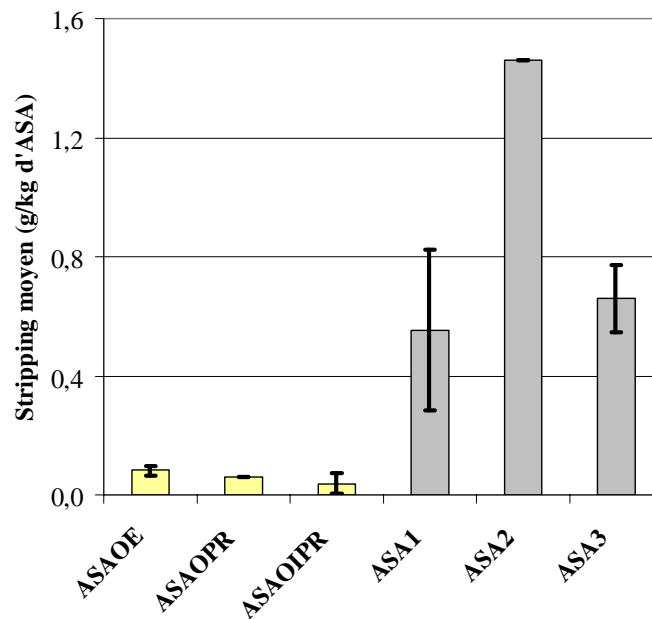


Figure 3-8 : Variations statistiques pour les différents ASA avec  $n=2$ .

L'avantage des oléo-ASA par rapport aux ASA pétrochimiques classiques pourrait être justifié par une masse molaire environ 15 à 20% plus importante, ce qui se traduirait par une volatilité inférieure et donc une capacité moindre à être entraîné par liaisons hydrogène avec l'eau.

### **3. ETUDE COMPARATIVE DU COMPORTEMENT DES OLEO-ASA ET DES ASA PETROCHIMIQUES LORS DE L'HYDROLYSE**

Les ASA utilisés dans le procédé papetier sont sensibles à l'hydrolyse<sup>(7,8)</sup>. Au sein de la molécule, la fonction anhydride s'ouvre pour former un diacide (Figure 3-9). Ce diacide carboxylique, appelé « ASAcide », présente de nombreux inconvénients :

- Il diminue la quantité d'agent de collage actif.
- Il ne participe pas au collage. Il a même été précisé dans la littérature que le diacide était défavorable au collage<sup>(9)</sup>. Les chaînes hydrocarbonées du diacide interagiraient avec les chaînes hydrocarbonées de l'ASA. Ceci permettrait aux deux groupements carboxyliques polaires de s'associer par liaisons hydrogène avec les molécules d'eau, augmentant ainsi l'hydrophilie du papier.
- Il peut former des sels avec les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ , substances collantes qui ont tendance à se déposer sur les presses et à les encrasser.

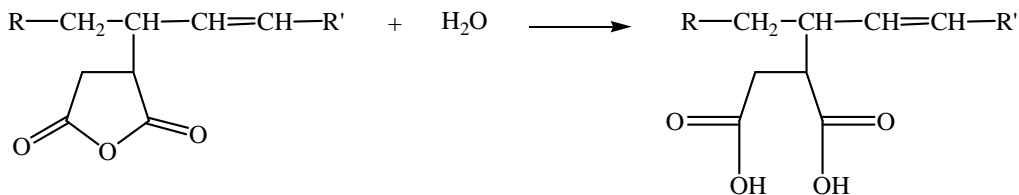


Figure 3-9 : Réaction d'hydrolyse des ASA : formation d'un diacide (ASAcide).

Cette hydrolyse est une réaction relativement rapide dont la cinétique dépend des conditions de température et de pH (Figures 3-10 et 3-11).

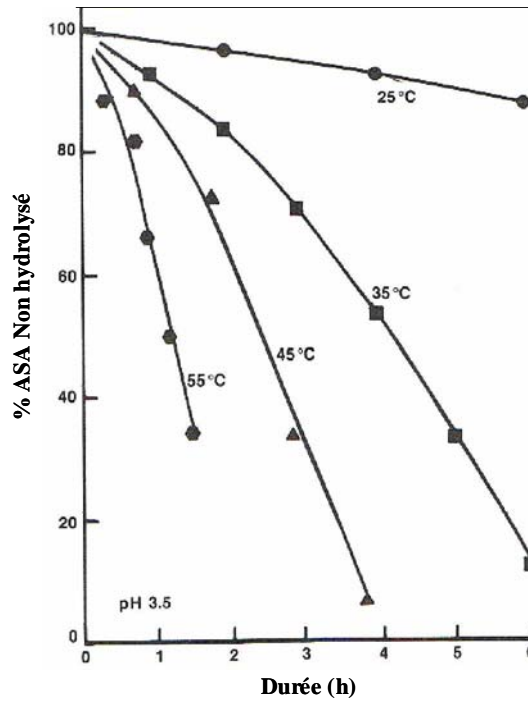


Figure 3-10 : Effet de la température sur le taux d'hydrolyse d'un ASA pétrochimique en émulsion à pH = 3,5 selon WASSER. <sup>(10)</sup>

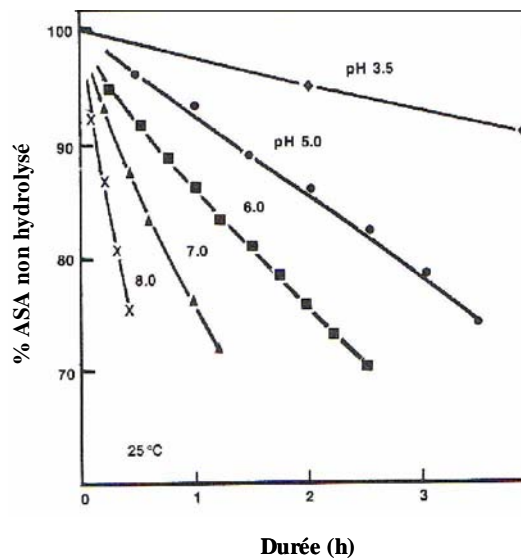


Figure 3-11 : Effet du pH sur le taux d'hydrolyse d'un ASA pétrochimique en émulsion à 25°C selon WASSER. <sup>(10)</sup>

A température ambiante et à pH égal à 3,5, l'hydrolyse est totale en 24 h. Une augmentation de la température favorise l'hydrolyse. Son taux double pour chaque palier de température de 10°C. Il augmente aussi avec le pH. Il serait donc nécessaire de maintenir l'émulsion d'ASA à des pH et à des températures les plus faibles possibles. Ceci est à prendre en compte lors du stockage d'une émulsion d'ASA.

C'est ainsi que nous avons comparé les cinétiques d'hydrolyse des oléo-ASA à celles des ASA d'origine fossile.

### 3.1. Choix de la méthode analytique

Les techniques analytiques décrites dans la littérature pour étudier l'hydrolyse de l'ASA et de l'AKD sont résumées dans le Tableau 3-5.

Technique	Traitement échantillon	Paramètres mesurés
Dosage acido-basique <sup>(10)</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Extraction de l'ASA</li> <li>• Titration</li> </ul>	Volume nécessaire pour neutraliser les fonctions acides
Secondary Ion Mass Spectroscopy <sup>(11,12)</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Extraction de l'ASA</li> <li>• Injection</li> </ul>	Détection de pics moléculaires caractéristiques
HPLC couplée Spectrométrie de masse <sup>(13)</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Extraction de l'ASA</li> <li>• Injection</li> </ul>	Aires des groupes de pics (selon nombre d'isomères)
Chromatographie en phase gazeuse <sup>(14)</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Extraction de l'ASA</li> <li>• Méthylation de l'ASA</li> <li>• Injection</li> </ul>	Aires des groupes de pics (selon nombre d'isomères)
FTIR <sup>(15-17)</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mise en solution</li> <li>• Réalisation du spectre</li> </ul>	Mesure des absorbances de bandes de fréquences caractéristiques

Tableau 3-5 : Techniques analytiques possibles pour l'hydrolyse de l'ASA en ASAcide.

En fonction des moyens disponibles au niveau du laboratoire, l'analyse FTIR-ATR (Attenuated Totale Reflectance) nous est apparue comme étant la technique analytique la plus facile à mettre en oeuvre et la plus reproductible. C'est celle que nous avons retenue pour déterminer les cinétiques d'hydrolyse des ASA.

Les bandes caractéristiques des différents ASA et ASAcides sont rassemblées dans le Tableau 3-6.

Motif	Longueur d'onde des bandes caractéristiques (cm <sup>-1</sup> )	Attribution de la bande
Anhydride	<b>1725-1885</b>	Elongation -C=O
	<b>910</b>	Déformation O=C-O-C=O pour des anhydrides cycliques à 5 atomes dans le cycle
Acide carboxylique	<b>1695-1725</b>	Elongation -CO
	<b>2500-3325</b>	Elongation -OH
Ester	<b>1730-1740</b>	Elongation -CO de l'ester

Tableau 3-6 : Bandes caractéristiques des ASA et des ASAcides

On constate la disparition des bandes caractéristiques des fonctions anhydrides de l'ASA à  $1865\text{ cm}^{-1}$  et à  $1785\text{ cm}^{-1}$  au profit de celle représentative de la fonction acide à  $1710\text{ cm}^{-1}$ .

Dans le cas des ASA d'origine végétale, il faudra également prendre en compte la bande correspondant à la fonction ester terminale à  $1740\text{ cm}^{-1}$ . Elle peut masquer partiellement celle à  $1710\text{ cm}^{-1}$ . Cette dernière ne peut donc pas être un élément fiable pour notre démarche. En conséquence, nous n'allons suivre que la disparition des bandes anhydrides, en particulier celle à  $1783\text{ cm}^{-1}$  qui est la plus intense (Figure 3-12). Cette étude a été réalisée sur :

- trois ASA pétrochimiques d'utilisation courante en papeterie
- et cinq oléo-ASA ayant un motif ester terminal dont le radical alkyle varie de méthyle à pentyle.

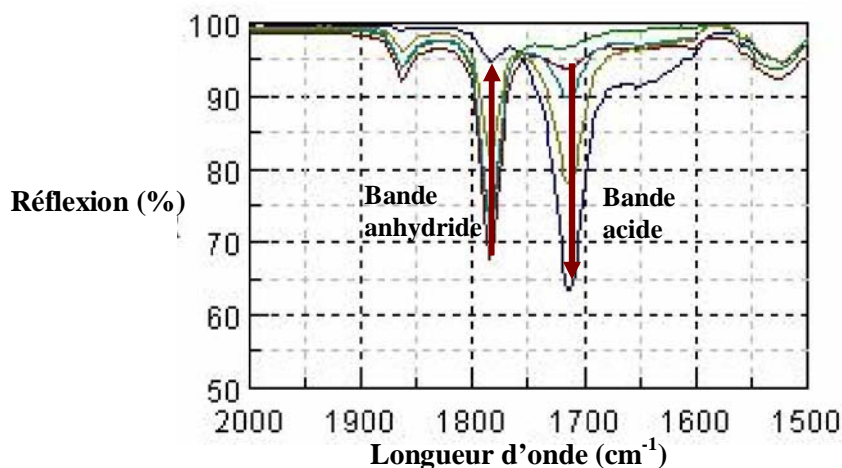


Figure 3-12 : Evolution des bandes à  $1710\text{ cm}^{-1}$  (acide) et à  $1783\text{ cm}^{-1}$  (anhydride) en fonction de la durée de l'hydrolyse pour l'ASAPAP1.

Nous avons considéré que la hauteur des pics en infra-rouge (H) dépend de la concentration en ASA ([ASA]) présent dans l'échantillon par une relation linéaire de type :

$$H = a \times [ASA] + b.$$

Pour chaque ASA étudié, quatre solutions avec des concentrations allant de  $0,05\text{ mol.L}^{-1}$  à  $0,2\text{ mol.L}^{-1}$  dans le chloroforme ont été préparées puis analysées par FTIR avec un module ATR. Les équations obtenues pour chaque échantillon qui traduisent la variation de la hauteur de la bande IR en fonction de la concentration en ASA sont données dans le Tableau 3-7.

ASA	Type d' ASA	Evolution de la hauteur de pic à 1783 cm <sup>-1</sup> en fonction de la concentration	Coefficient de corrélation : R <sup>2</sup>
ASAPAP1	Pétrochimique	H = 0,9791 [ASA] + 0,0297	0,9992
ASAPAP2		H = 1,0156 [ASA] + 0,0039	0,9962
ASAPAP3		H = 0,9732 [ASA] + 0,0098	0,9991
ASAOM	Végétal	H = 0,8777 [ASA] + 0,0055	0,9998
ASAOE98		H = 0,9476 [ASA] + 0,0029	0,9993
ASAOPr-a		H = 0,9460 [ASA] + 0,0037	0,9999
ASAOB		H = 0,8893 [ASA] + 0,0040	0,9998
ASAOPe		H = 0,9282 [ASA] + 0,0006	0,9999

Tableau 3-7 : Evolution de la hauteur du pic à environ 1783 cm<sup>-1</sup> en fonction de la concentration (mol/L) pour différents ASA.

Nous sommes maintenant en mesure de quantifier la transformation de la fonction anhydride de l'ASA en diacide lors de l'hydrolyse.

### **3.2. Mode opératoire pour le suivi de l'hydrolyse de l'ASA en ASAcide**

Afin de pouvoir comparer les cinétiques d'hydrolyse entre elles, les conditions opératoires fixées sont les suivantes :

- une température de 50°C, proche de celle utilisée dans l'industrie papetière.
- un ratio molaire de 1 mole d'ASA pour 10 moles d'eau (cf Partie Expérimentale) .

Dans ces conditions, une émulsion stable est formée en agitant l'ASA et l'eau. Afin de pouvoir doser l'ASA et l'ASAcide, il est nécessaire de récupérer la phase organique par exemple par extraction à l'aide d'un solvant organique. On peut également rompre l'émulsion par l'ajout d'un sel ou bien la déshydrater. Le Tableau 3-8 rassemble les résultats obtenus avec ces différentes méthodes.

Méthode	But	Conclusions
Extraction par CHCl <sub>3</sub>	Extraire la phase organique	Nécessité d'une deuxième étape de concentration
Extraction par MTBE		Séparation incorrecte
Extraction par hexane		
Variation du ratio molaire	Eviter l'émulsification	Emulsion dans tous les cas
Ajout de MgSO <sub>4</sub>	Assécher la phase organique	Déshydratation incomplète
Ajout de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
Ajout de CaCl <sub>2</sub>		Casser l'émulsion
Ajout de NaCl		

Tableau 3-8: Résultats des essais de rupture de l'émulsion d'ASAPAP1 dans l'eau.

Seuls NaCl et CaCl<sub>2</sub> ont retenu notre attention. Notre choix se portera sur NaCl car le risque de formation de sel entre l'ASAcide et le CaCl<sub>2</sub> est plus important.

Ainsi, l'émulsion formée par l'eau et l'ASA sera rompue grâce à l'ajout de NaCl. La réaction d'hydrolyse est ensuite bloquée suite à la chute de température (cf Partie Expérimentale).

Le protocole appliqué avec chaque ASA peut être résumé par la Figure 3-13.

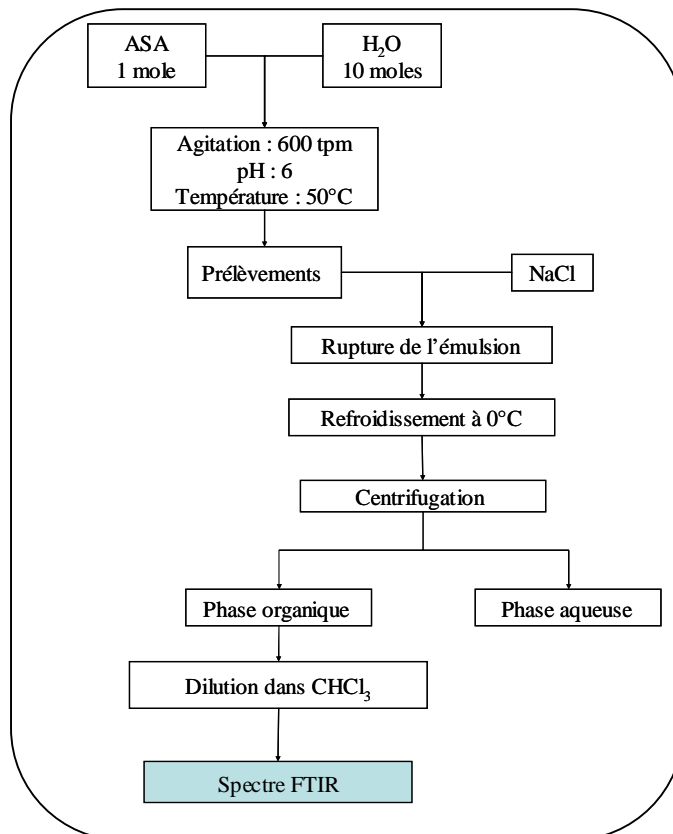


Figure 3-13 : Mode opératoire pour l'étude de l'hydrolyse de l'ASA.

### **3.3. Cinétiques d'hydrolyse de l'ASA**

La Figure 3-14 rassemble les cinétiques d'hydrolyse obtenues pour les 3 ASA d'origine pétrochimique.



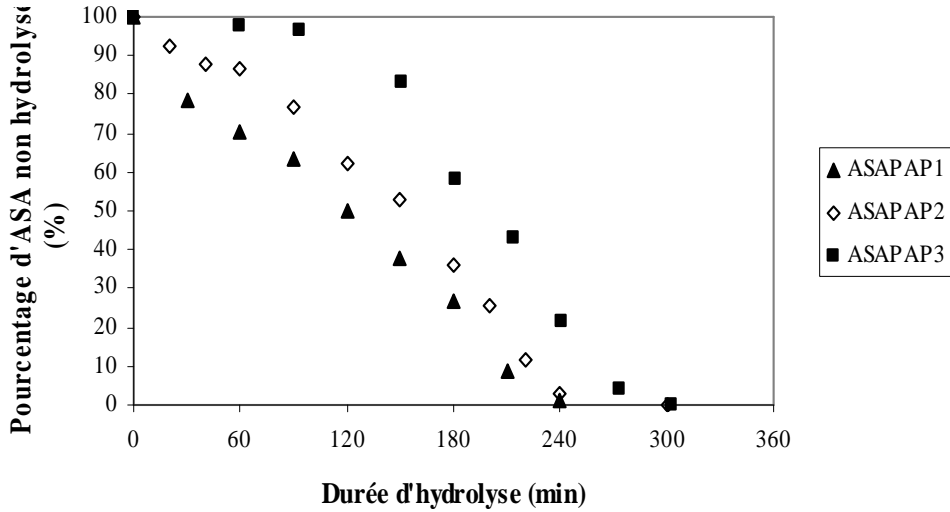


Figure 3-14: Cinétiques d'hydrolyse des ASA d'origine pétrochimique.

L'allure de ces courbes en S inversé est typique d'une réaction **autocatalytique**. Elle est conforme à celle proposée par NEIMO (Figure 3-15)<sup>(18)</sup>.

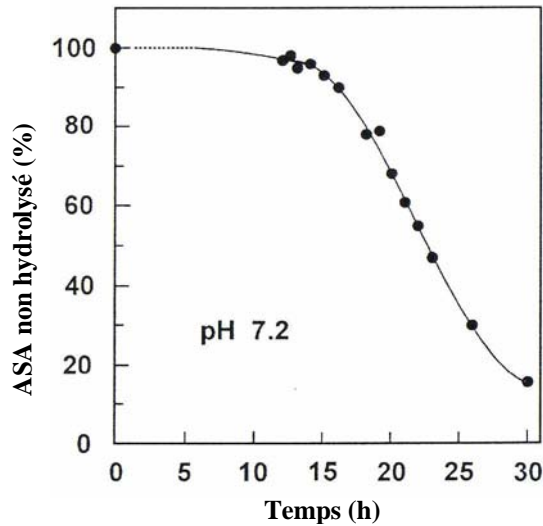


Figure 3-15 : Hydrolyse de l'anhydride tétradécényle succinique à température ambiante exposée par NEIMO<sup>(18)</sup>.

Dans notre cas, nous pouvons supposer que la première partie de la courbe (de 0 à 60 minutes) représente l'amorce de la réaction. Ensuite, l'ASAcide formé en quantités suffisantes catalyserait l'hydrolyse de l'anhydride, ce qui se traduirait par une diminution du pH. L'ASAcide formé pourrait favoriser le contact entre les réactifs et l'eau grâce à ses propriétés tensioactives (queue hydrophobe et tête polaire).

Dans cette deuxième période, la disparition de l'ASA en fonction de la durée d'hydrolyse suit une cinétique **d'ordre 0** (linéaire) selon une équation du type :

$$\% \text{ ASA} = kt + b$$

k = constante cinétique de l'hydrolyse ( $\text{min}^{-1}$ ).

Afin d'évaluer la reproductibilité des résultats obtenus, cinq hydrolyses ont été effectuées avec le même ASA : l'ASAPAP1 (Tableau 3-9). Le profil cinétique est le même. Le pourcentage d'ASAPAP1 décroît linéairement sur l'intervalle [90;200] min avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,99. Les constantes k et b ont pu être calculées pour chaque expérience ainsi que leurs valeurs moyennes et leurs écarts types.

Essai	Equation cinétique	Coefficient de corrélation : R <sup>2</sup>	k ( $\text{min}^{-1}$ )	b (%)	
77	% ASA = -0,398 t + 101,1	0,9923	-0,398	101,3	
78	% ASA = -0,449 t + 105,4	0,9902	-0,449	105,4	
79	% ASA = -0,511 t + 111,0	0,9983	-0,511	110,0	
80	% ASA = -0,463 t + 105,5	0,9985	-0,463	105,5	
81	% ASA = -0,484 t + 100,2	0,9891	-0,484	100,2	
			<b>-0,461</b>	<b>104,5</b>	<b>Moyenne</b>
			<b>0,042</b>	<b>3,9</b>	<b>Ecart type</b>

Tableau 3-9 : Cinétiques d'hydrolyse de l'ASAPAP1 : étude de la reproductibilité des résultats.

L'équation cinétique est :

$$\% \text{ ASAPAP1} = -0,461 t + 104,5$$

Pour les deux autres ASA d'origine pétrochimique : ASAPAP2 et ASAPAP3, les équations cinétiques sur les intervalles [90;240] min et [150;270] min sont respectivement :

$$\% \text{ ASAPAP2} = -0,496 t + 123,1$$

$$\% \text{ ASAPAP3} = -0,639 t + 177,4$$

La constante cinétique  $k_{\text{ASAPAP2}} = -0,496 \text{ min}^{-1}$  est du même ordre de grandeur que celle de l'ASAPAP1 ( $-0,461 \text{ min}^{-1}$ ). Par contre, celle de l'ASAPAP3 ( $-0,639 \text{ min}^{-1}$ ) est plus élevée. Ceci nous conduit à constater que la cinétique d'hydrolyse de l'ASAPAP3 est plus rapide que celle des deux autres ASA d'origine pétrochimique testés. L'absence de données sur leurs compositions chimiques ne nous permet pas d'expliquer de tels résultats.

Nous avons pu également calculer les valeurs  $t_{1/2}$  et de  $t_{max}$  (Tableau 3-10) :  $t_{1/2}$  étant la durée nécessaire pour hydrolyser 50% d'ASA et  $t_{max}$  étant la durée nécessaire pour hydrolyser 100% d'ASA.

La connaissance de ces deux paramètres permettra de comparer le comportement des différents ASA vis-à-vis de l'hydrolyse et ainsi de déterminer la durée de vie des émulsions. Notre intérêt sera évidemment d'utiliser des ASA dont les durées d'hydrolyse totale seront les plus longues possibles.

	$t_{1/2}$ (min)	$t_{max}$ (min)
ASAPAP1	119	222
ASAPAP2	148	249
ASAPAP3	199	278

Tableau 3-10 : Paramètres cinétiques caractéristiques de l'hydrolyse des ASA pétrochimiques.

Les ASA pétrochimiques s'hydrolysent totalement après **3h30 à 4h30** de mise en émulsion à 50°C.

Si nous comparons le comportement de ces 3 ASA d'origine pétrochimique à celui des 5 ASA végétaux ayant une longueur de motif ester linéaire terminal variable (de un à cinq atomes de carbone), nous constatons d'après la Figure 3-16 que l'allure des courbes est identique dans tous les cas et synonyme de réaction autocatalysée.

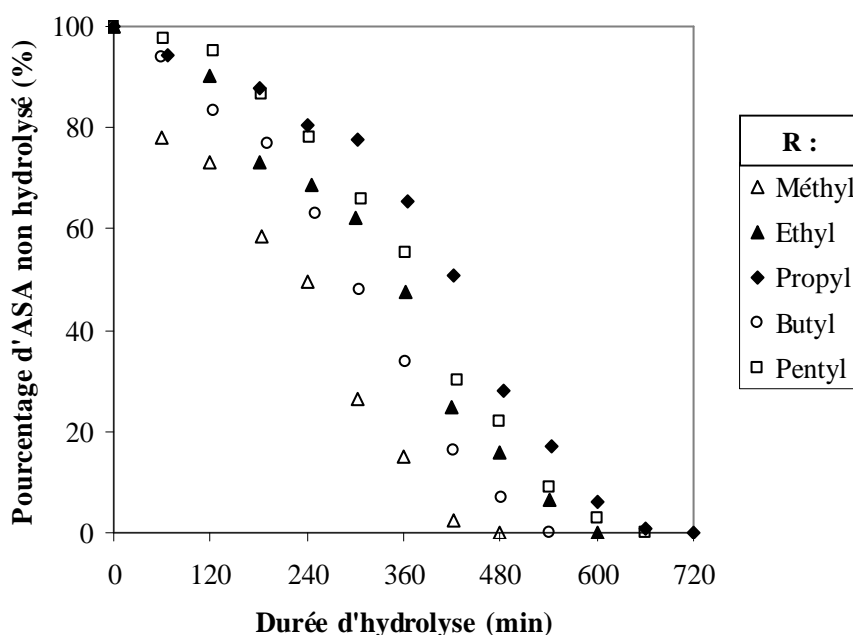


Figure 3-16 : Cinétiques d'hydrolyse de différents oléo-ASA dont le radical R de la fonction ester varie.

Les valeurs de  $k$ ,  $b$ ,  $t_{1/2}$  et  $t_{\max}$  ont été calculées (Tableau 3-11).

	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$b$ (%)	$t_{1/2}$ (min)	$t_{\max}$ (min)
<b>ASAOM</b>	-0,245	104,5	222	427
<b>ASAOE98</b>	-0,240	133,7	350	558
<b>ASAOPr-a</b>	-0,252	154,9	416	615
<b>ASAOB</b>	-0,247	123,6	298	500
<b>ASAOPe</b>	-0,218	130,1	368	598

Tableau 3-11: Paramètres cinétiques caractéristiques des oléo-ASA .

Les constantes cinétiques d'hydrolyse ( $k$ ) sont toutes du même ordre de grandeur. Elles sont comprises entre  $-0,22$  et  $-0,26 \text{ min}^{-1}$ . L'oléo-ASA le plus résistant à l'hydrolyse est l'ASAOPr-a pour lequel l'hydrolyse totale nécessite plus de 10 h. A l'inverse, c'est l'ASAOM qui s'hydrolyse le plus rapidement. Il se retrouve totalement sous forme diacide en 7 h. Un classement du moins stable au plus stable peut être effectué :

$$\text{ASAOM} < \text{ASAOB} < \text{ASAOE98} < \text{ASAOPe} < \text{ASAOPr-a}.$$

Ainsi, l'ASAOPr-a combine à la fois la meilleure résistance à l'hydrolyse et la plus importante capacité de collage. Il est intéressant de vérifier si une telle corrélation existe pour les autres ASA. Pour cela, nous avons comparé l'évolution des rapports (Figure 3-17) :

-  $(\text{Cobb ASA}_i) / (\text{Cobb ASAOPr})$  : où  $\text{ASA}_i$  désigne tous les oléo-ASA dont le radical R du motif ester terminal est : méthyl, éthyl, butyl ou pentyl.

-  $(t_{1/2} \text{ ASAOPr}) / (t_{1/2} \text{ ASA}_i)$ .

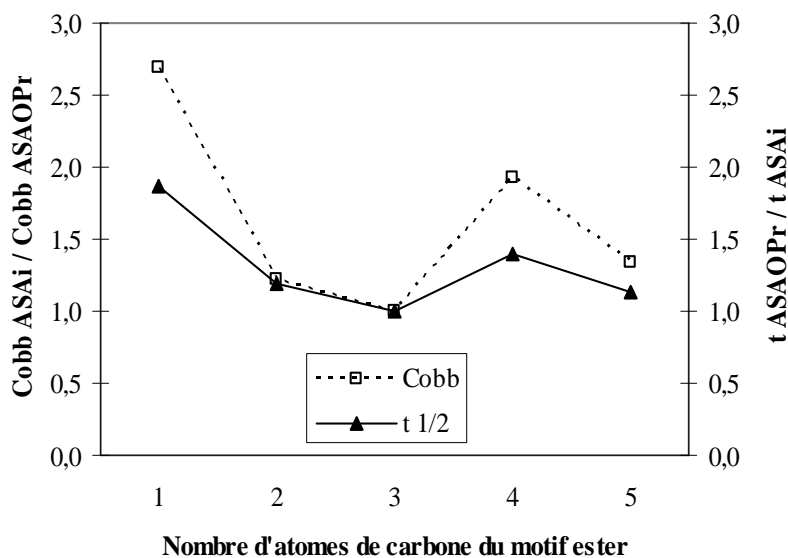


Figure 3-17 : Etude comparative des indices Cobb et des temps de demi-hydrolyse des oléo-ASA par rapport à ceux de l'ASAOPR.

Les deux courbes suivent globalement la même évolution. Plus un ASA est résistant à l'hydrolyse, plus il présente un collage efficace. Elles confirment les meilleurs résultats obtenus pour l'ASAOPr-a et l'ASAOE.

Enfin, si nous comparons les cinétiques d'hydrolyse de ces 2 ASA avec celles de deux ASA pétrochimiques classiques, nous constatons que ces derniers s'hydrolysent environ deux fois plus vite (Figure 3-18).

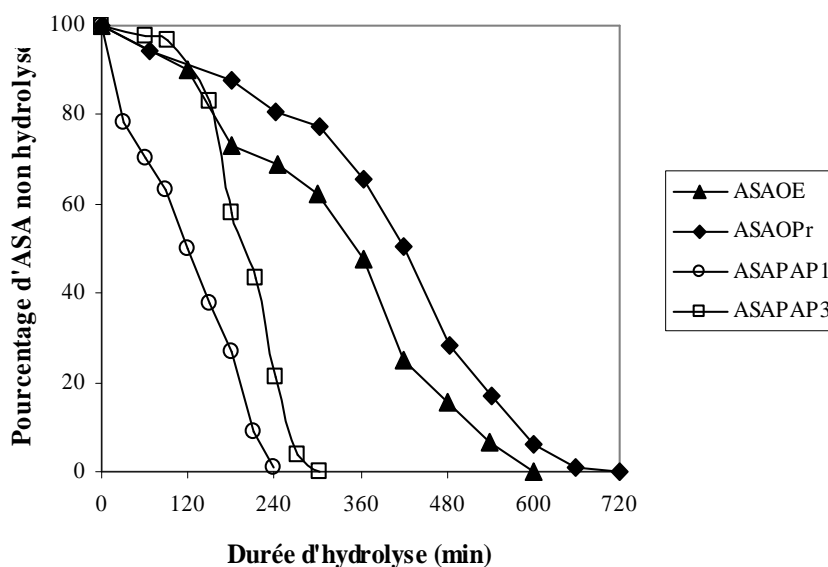


Figure 3-18 : Comparaison des cinétiques d'hydrolyse d'ASA pétrochimiques et d'oléo-ASA à 50°C.

Ainsi, **les ASA végétaux sont plus résistants à l'hydrolyse que les ASA pétrochimiques**. Ceci peut être expliqué par la structure même des molécules concernées. En effet, les ASA d'origine pétrochimique sont issus de composés majoritairement en C<sub>18</sub> monoinsaturés. Les alcènes utilisés pour la synthèse sont préalablement isomérisés<sup>(1)</sup>. Il existe donc une position variable des doubles liaisons le long de la chaîne carbonée, certaines se retrouvant en position interne et d'autres en position terminale. Ainsi, le motif anhydride succinique est plus ou moins bien protégé par les chaînes carbonées selon sa position de greffage sur l'alcène. Pour des alcènes d'insaturation terminale, l'anhydride sera peu protégé et donc plus accessible vis-à-vis des molécules d'eau (Figure 3-19)<sup>(19,20)</sup>.

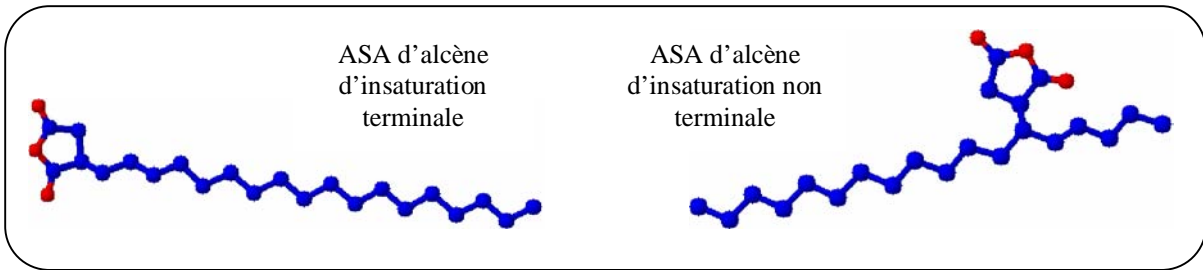


Figure 3-19 : Représentation en 3-D d'ASA pétrochimiques de position d'insaturation variable.

Dans le cas des oléo-ASA, la chaîne carbonée principale est elle aussi constituée de 18 atomes de carbone. Par contre, l'insaturation est uniquement en position centrale. Ils possèdent en plus une fonction ester terminale qui allonge la chaîne carbonée (Figure 3-20).

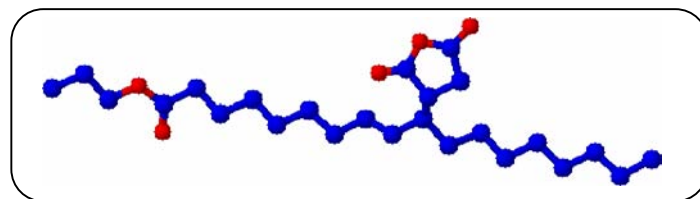


Figure 3-20: Représentation en 3-D de l'ASAOPR

La fonction anhydride est donc dans ce cas moins accessible. L'eau aura plus de difficultés pour réagir avec l'anhydride et l'hydrolyser en diacide.

Après avoir démontré que les oléo-ASA sont moins sensibles à l'hydrolyse que leurs homologues d'origine pétrochimique, il est également important de comparer leur comportement vis-à-vis des fonctions hydroxyles de la cellulose.

## **4. ETUDE COMPARATIVE DE LA REACTIVITE DES OLEO-ASA ET DES ASA D'ORIGINE PETROCHIMIQUE VIS-A-VIS DE LA CELLULOSE**

### **4.1. Données de la littérature**

L'efficacité d'un agent de collage dépend de la quantité d'agent retenu dans le papier, de sa distribution et de son orientation dans les fibres<sup>(21)</sup>. En effet, une fois les particules retenues sur le papier, le mouillage de la surface des fibres de cellulose par ces dernières pendant le chauffage puis la reconfiguration des molécules d'agents de collage pour atteindre leur angle de contact d'équilibre confèrent au papier son caractère hydrophobe<sup>(22)</sup>.

Plus l'ASA est retenu sur les fibres, plus le collage est efficace. La quantité n'ayant pas été retenue sera éliminée dans le circuit de recyclage de l'eau du process, ce qui entraînera son hydrolyse. Il faut donc un maximum de rétention de l'agent de collage dès le premier passage<sup>(23)</sup>.

La question qui se pose et qui est débattue depuis de nombreuses années dans le milieu scientifique est la suivante<sup>(24)</sup> : le collage s'effectue-t-il uniquement par formation d'une liaison ester entre la cellulose et la fonction anhydride de l'ASA ou est-il en plus assuré par une interaction physique entre les molécules d'agents de collage et la surface de la fibre ?

Pour mettre en évidence la présence d'une liaison ester entre l'ASA et la cellulose, il est nécessaire de connaître :

- Ø La quantité d'ASA retenue dans la feuille. Cette quantité comprend l'ASA non lié chimiquement et celui lié par liaison covalente avec la cellulose,
- Ø Celle d'ASA hydrolysé en ASAcide, composé ne pouvant pas former de liens esters avec la cellulose dans les conditions de températures mises en œuvre sur la machine à papier,<sup>(25)</sup>
- Ø Et donc celle d'ASA réactif ayant réellement la possibilité de former des liens esters avec la cellulose (ASA réactif).

Rappelons que la composition massique classique d'une suspension de pâte à papier est de : 1 tonne de cellulose pour 2 kg d'ASA et 99 tonnes d'eau. L'ASA ne représente que 0,2% du papier et 0,002% de la suspension aqueuse.

Dans la littérature, différentes techniques analytiques qualitatives et semi-quantitatives ainsi que plusieurs méthodes de traitement des échantillons ont été utilisées afin de démontrer la présence de la fonction ester et de quantifier les différents paramètres cités précédemment (Tableau 3-12). Les techniques par analyse directe offrent une approche qualitative tandis que les méthodes reposant sur l'extraction des échantillons puis leur analyse permettent d'accéder à des résultats semi-quantitatifs. La présence de liaisons esters a pu être démontrée. Toutefois, il n'a pas été possible de déterminer leur nombre exact.

Technique	Traitement de l'échantillon	Paramètres mesurés	Résultats obtenus
GC pyrolyse <sup>(26,27)</sup> couplée à la spectrométrie de masse <sup>(21)</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Analyse directe</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Pics caractéristiques sur le thermogramme                             <ul style="list-style-type: none"> <li>Fragments caractéristiques<sup>(21)</sup></li> </ul> </li> <li>Aire des pics en CPG (somme des isomères)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>ASA retenu</li> </ul>
XPS ou ESCA (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) <sup>(28)</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Analyse directe</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Variations dans le spectre du carbone</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>ASA retenu</li> </ul>
SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) <sup>(11,12,28-32)</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Analyse directe</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Présence de fragments ioniques caractéristiques</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>ASA retenu<sup>(28)</sup></li> <li>ASA retenu et ASAcide<sup>(11,12)</sup></li> </ul>
HPLC couplée à spectrométrie de masse à ionisation chimique <sup>(13)</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Extraction ASA non lié par MTBE</li> <li>Hydrolyse alcaline de l'ASA lié                             <ul style="list-style-type: none"> <li>Analyse de l'hydrolysate</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Aires des pics et fragments caractéristiques d'ASA</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>ASA lié et non lié</li> </ul>
ATG-IR-SM <sup>(33)</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Etude des dépôts présents sur machines à papier</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Fragments ioniques en SM et bandes en IR caractéristiques</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Analyse qualitative de l'échantillon : identification du dépôt</li> </ul>
GC <sup>(34)</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Extraction ASA non lié par acétone</li> <li>Méthanolyse acide de l'ASA lié                             <ul style="list-style-type: none"> <li>Analyse de l'hydrolysate</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Aires des pics caractéristiques de l'ASA estérifié.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>ASA lié et non lié</li> </ul>
FTIR <sup>(35)</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Analyse directe</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Mesure des hauteurs de bandes de fréquences caractéristiques</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Lien ester</li> <li>ASA retenu</li> <li>ASAcide</li> </ul>
GC et RMN ( <sup>1</sup> H et <sup>13</sup> C) <sup>(14)</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Extraction ASA non lié par eau-acétone</li> <li>Défibrillation par cellulase                             <ul style="list-style-type: none"> <li>Analyse de l'hydrolysate</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Identification des produits extraits par RMN</li> <li>Aires des groupes de pics (isomères)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Lien ester</li> <li>ASA lié</li> <li>ASA non lié</li> </ul>

Tableau 3-12 : Techniques analytiques utilisées pour l'étude de la réaction ASA-cellulose.



Enfin, une étude récente<sup>(22)</sup> a démontré que la vaporisation d'une monocouche d'agent de collage est suffisante pour assurer l'hydrophobicité de la cellulose grâce à la mesure de l'angle de contact avec l'eau. Selon ces auteurs, la présence de liaisons esters se justifie par le fait que :

- Ø Une extraction par le chloroforme ne diminue pas le caractère hydrophobe.
  - Ø Le temps de réaction est typique d'une estérification homogène de la cellulose.
- La constante de réaction a été évaluée à  $3,4 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ .

En plus des liaisons esters, certains auteurs démontrent l'importance d'interactions physiques de type ionique pour l'établissement du collage<sup>(27)</sup>. Selon NISHIYAMA et coll.<sup>(36,37)</sup> et ISOGAI et coll.<sup>(27,38)</sup>, le caractère hydrophobe dépendrait majoritairement d'une bonne distribution initiale des agents de collage. De plus, le collage serait favorisé par des structures coalescentes les plus petites possibles. Selon ces auters, l'ASA serait plus hydrophile mais avec une structure coalescente plus petite que l'ASAcide. Le phénomène de collage selon NISHIYAMA peut être schématisé par la Figure 3-21.

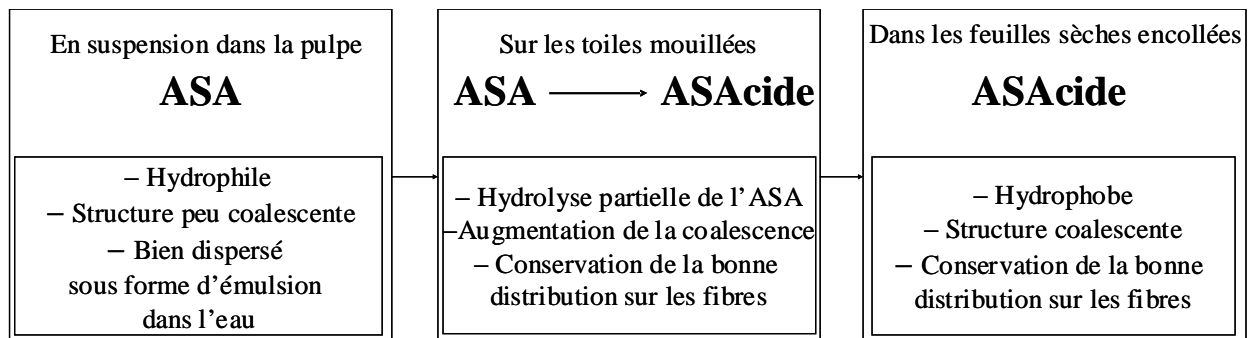


Figure 3-21 : Schéma du procédé de collage selon NISHIYAMA<sup>(36,37)</sup>.

Le collage serait donc développé en 3 étapes :

- La structure anhydride de l'ASA est nécessaire pour avoir une bonne distribution d'agent de collage sur les fibres de cellulose avec la plus petite structure coalescente.
- Des molécules d'ASAcide seraient ensuite formées par hydrolyse de l'ASA pendant le séchage des feuilles. Ces ASAcides seraient suffisamment bien distribués pour ne pas former de grosses structures coalescentes.
- Les caractéristiques hydrophobes de la feuille apparaîtraient, dans la feuille sèche, grâce aux molécules hydrophobes d'ASAcides distribuées uniformément sur les fibres de cellulose.

Le même type d'études a été réalisé avec l'AKD. Les techniques analytiques utilisées ont été les mêmes que celles citées précédemment. Comme pour l'ASA, il existe une controverse sur la corrélation entre collage et lien ester<sup>(39-44)</sup>.

#### **4.2. Résultats préliminaires**

Dans notre cas, deux ASA ont été utilisés pour l'étude :

- un oléo-ASA : ASAOPr-a
- et un ASA pétrochimique commercial : ASAPAP1.

A l'échelle du laboratoire, nous avons été obligés d'augmenter les quantités d'ASA utilisées en suspension dans l'eau afin d'être en mesure de quantifier l'estérification. Par rapport à une suspension industrielle, le ratio eau/cellulose a été respecté tandis que le ratio ASA/cellulose a été multiplié par 50. Ainsi, la composition de notre suspension est la suivante :

- 0,05 % d'ASA
- 0,5 % de cellulose
- et 99,5 % d'eau.

Nous allons tenter de mesurer les quantités :

- d'ASA retenu qui peut être sous forme :
  - d'ASA lié
  - ou d'ASA non lié qui est constitué d'ASA et d'ASAcide.
- d'ASA non retenu.

Le protocole expérimental pour évaluer ces réponses peut être résumé par la Figure 3-22 (cf Partie Expérimentale).

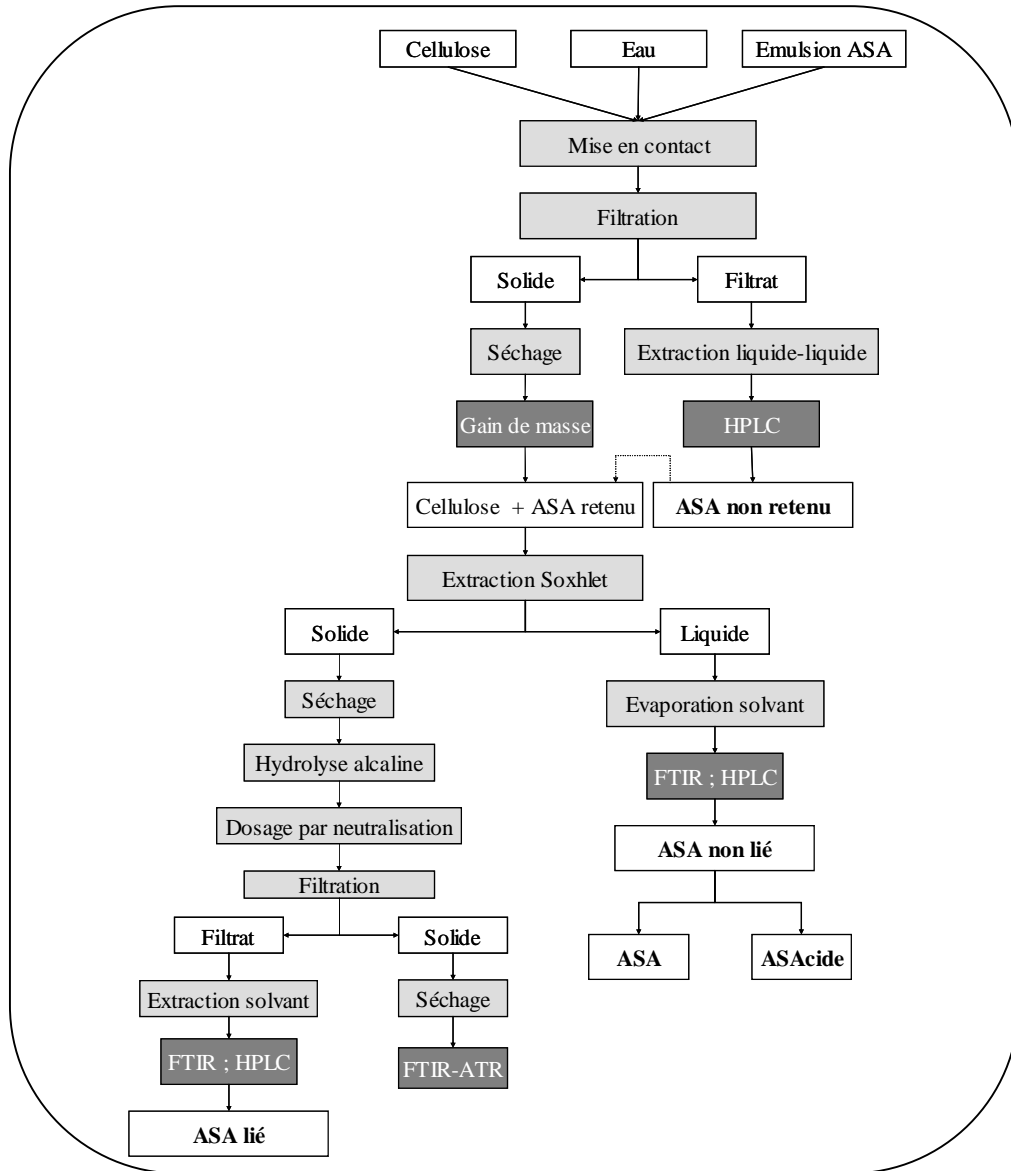


Figure 3-22 : Protocole utilisé pour l'étude de la réactivité de l'ASA vis-à-vis de la cellulose.

Grâce à l'analyse HPLC, nous avons pu déterminer les pourcentages d'ASA non retenus par la cellulose et non liés (Tableau 3-13). Les pourcentages d'ASA retenu et d'ASA lié ont été déduits des pourcentages précédents.

- $ASA \text{ retenu} = ASA \text{ total} - ASA \text{ non retenu}$
- $ASA \text{ lié} = ASA \text{ retenu} - ASA \text{ non lié.}$

	ASAPAP1	ASAOPr-a	
Nombre de manipulations	4	2	Détermination ASA retenu
Ecart type	3,2	0,1	
ASA non retenu (%)	35,6	3,0	
<b>ASA retenu (%)</b>	<b>64,4</b>	<b>97,0</b>	
Nombre de manipulations	2	2	Détermination ASA lié
Ecart type	0,3	1,9	
ASA non lié (%)	1,3	19,5	
<b>ASA lié (%)</b>	<b>63,1</b>	<b>77,5</b>	

Tableau 3-13 : Comparaison d'ASA1 et d'ASAOPr-a pour leur réactivité vis-à-vis de la cellulose.

D'après ces résultats, l'ASAOPr-a semble plus retenu par la cellulose que l'ASAPAP1.

Par contre, la quantité d'ASA non lié est inférieure pour l'ASAPAP1. L'ASA pétrochimique, même s'il est moins retenu, serait majoritairement lié à la cellulose par liaison covalente. Toutefois, en masse, la quantité d'oléo-ASA lié reste supérieure.

Ces deux composés peuvent former des liaisons esters au niveau de la fonction anhydride avec les hydroxyles de la cellulose. Cependant, seul l'oléo-ASA peut être lié par des interactions supplémentaires avec la cellulose par l'intermédiaire de sa fonction ester terminale. Ceci expliquerait qu'il soit plus retenu. Par contre, cette fonction ester crée un encombrement stérique qui impliquerait que moins d'oléo-ASA ait réagi avec la cellulose.

Cette étude mériterait d'être poursuivie afin de valider ces premiers résultats. En effet, les écarts types mesurés sont encore trop importants. La reproductibilité des essais doit être améliorée. De plus, il serait intéressant de faire varier d'autres paramètres comme la température de réaction et le pH qui ont aussi une influence sur la réactivité des ASA.

## 5. LES OLEO-ASA : ASPECTS ENVIRONNEMENTAUX

Parmi les avantages que présentent les oléo-ASA, autres que ceux vus précédemment, un meilleur impact sur l'environnement doit être démontré afin d'inciter les industriels du papier à les substituer à ceux d'origine pétrochimique.

Une première étape a été pour nous de mesurer leur demande chimique en oxygène (DCO en g O<sub>2</sub> / g ASA).

Les résultats obtenus pour chacun des trois ASA d'origine pétrochimique commerciaux et des trois oléo-ASA optimaux en utilisant une méthode normée<sup>(45)</sup> sont présentés dans la Figure 3-23.

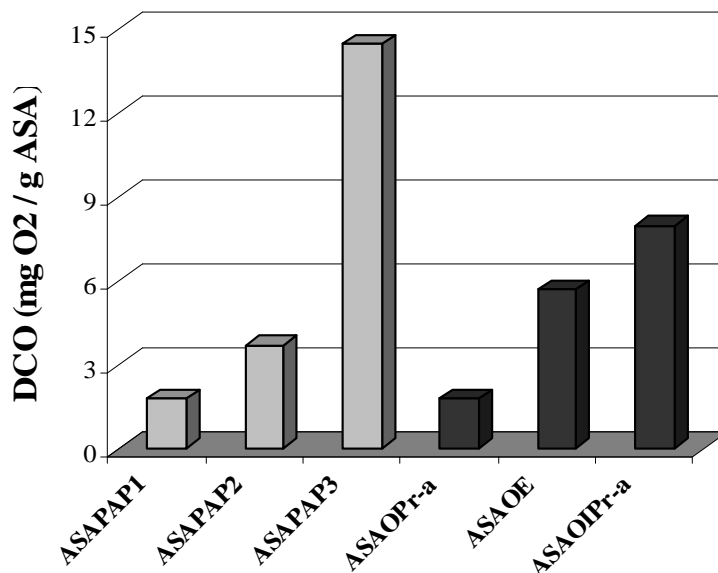


Figure 3-23 : DCO pour les ASA d'origines pétrochimique et végétale.

Les ASA pétrochimiques 1 et 2 ainsi que l'ASAOPr ont les valeurs de DCO les plus faibles. Il n'existe toutefois pas de différence majeure entre les ASA végétaux et ceux d'origine fossile.

Ces valeurs sont comparables à celles mentionnées dans la littérature<sup>(46)</sup> pour un ASA pétrochimique en C<sub>10</sub> (DCO = 2,4 g O<sub>2</sub> /g ASA).

Ainsi, cette première évaluation de l'impact environnemental montre que les ASA, qu'ils soient d'origine végétale ou pétrochimique, ont un comportement équivalent en ce qui concerne ce type de pollution de l'eau.

Des études complémentaires de biodégradabilité et d'écotoxicité permettraient d'apporter de nouveaux éléments certainement en faveur des molécules d'origine végétale.

- - - -

L'ensemble des études menées sur les oléo-ASA ont démontré qu'ils présentaient de nombreux avantages pour une application de collage. Sans aucune modification des paramètres d'utilisation actuelle, les émulsions préparées avec certains oléo-ASA présentent une stabilité dans le temps plus longue que leurs concurrents pétrochimiques. Leurs granulométries, capacités de rétention et de collage sont équivalentes. Une optimisation des conditions de mise en émulsion et des conditions de collage permettrait certainement d'améliorer encore les propriétés de certaines molécules testées. De plus, les oléo-ASA sont dix fois plus résistants au phénomène de stripping et leur hydrolyse en diacide est deux fois plus lente. Ceci réduirait l'encrassement des conduites d'aération et permettrait une durée de stockage plus longue des émulsions.

Face à ces résultats d'analyses très intéressants et en considérant les résultats encourageants obtenus à l'échelle pilote, la société Clairefontaine, associée à notre projet envisage de réaliser une expérience à l'échelle industrielle avec 100 kg d'ASAOPr-a pour 100 tonnes de papier (10 000 tonnes de suspension de pâte à papier). A l'issue de cette expérience, les industriels du papier évalueront la viabilité des oléo-ASA en tant qu'agent de collage.

Par ailleurs, sachant que les applications des ASA qu'ils soient d'origine pétrochimique ou végétale sont vastes, nous pouvons nous demander si la gamme de molécules préparées peut être utilisée dans des domaines autres que celui de la papeterie. Pour cela, leurs caractérisations physico-chimiques s'imposent. Nous pourrions ainsi établir des corrélations structure-propriétés et définir de nouvelles applications.

## REFERENCES

1. WURZBURG O.B. Process of sizing paper with a reaction product of maleic anhydride and an internal olefin. US 3,821,069 (1974).
2. HODGSON K.T. A review of paper sizing using alkyl ketene dimer versus alkenyl succinic anhydride. *Appita* 47: 402-406 (1994).
3. LINDSTROM M.J. and SAVOLAINEN R.M. The effect of emulsion composition of ASA on sizing performance in the paper web. *J. Dispersion Science and Technology* 17: 281-306 (1996).
4. CHASE M. "Advancements in alkaline sizing"; Scientific & Technical Advances in the Internal & Surface Sizing of Paper & Board, 11-12 décembre 1997, London (1997).
5. BAHR E. Leimung mit System-ASA. *Wochenblatt Für Papierfabrikation* 129: 1112-1116 (2001).
6. SCOTT W.E. Colloidal aspects of retention and drainage. In *Principles of Wet End Chemistry*; Tappi Ed.; Tappi Press: Atlanta (1996).
7. SCOTT W.E. Sizing with synthetic sizing materials. In *Principles of Wet End Chemistry*; Tappi Ed.; Tappi Press: Atlanta: 99-110 (1996).
8. FARLEY C.E. and WASSER R.B. Sizing with alkenyl succinic anhydride. In *The Sizing of Paper: Second Edition*; REYNOLDS W.F. Ed.; Tappi Press: Atlanta: 51-62 (1989).
9. ROBERTS J.C. Neutral and alkaline sizing. In *Paper Chemistry*; ROBERTS J.C. Ed.; Chapman and Hall: 114-131 (1991).
10. WASSER R.B. The reactivity of alkenyl succinic anhydride: its pertinence with respect to alkaline sizing. *J. Pulp Pap. Sci.* 13: J29-J32 (1987).
11. BRINEN J.S. and KULICK R.J. "Detection of ASA and desizing agents in hard to size paper surfaces by SIMS"; International Paper and Coating Chemistry Symposium (1996).
12. WASSER R.B. and BRINEN J.S. Effect of hydrolyzed ASA on sizing in calcium carbonate filled paper. *Tappi J.* 81: 139-144 (1998).
13. LAITINEN R. "Quantitative analysis of AKD and ASA distribution in paper"; Scientific And Technical Advances in The Internal And Surface Sizing of Paper And Board, Florence, Italy (1999).



14. ISOGAI A., TANIGUCHI R., NISHIYAMA M., ONABE F. and USUDA M. "Sizing mechanisms of alkyl ketene dimers (AKD) and alkenyl succinic anhydrides (ASA)"; Pan-Pacific Pulp And Paper Technology Conference (1992).
15. JAYCOCK M.J., MEREDREW C.J. and ROBERTS J.C. Paper sizing composition. WO 00/20686 (2000).
16. MARTON J. Practical aspects of alkaline sizing. On kinetics of alkyl ketene dimer reactions: hydrolysis of alkyl ketene dimer. *Tappi J.*: 139-143 (1990).
17. ROBERTS J.C. "The effect of substituted alkene structure on ASA sizing"; Scientific & Technical Advances in the Internal & Surface Sizing of Paper & Board, 27-28 janvier 1993 (1993).
18. NEIMO L. Internal sizing of paper. In *Papermaking Science and Technology*; Fapet Oy: Helsinki, Vol. 4: 151-203 (1999).
19. SMITH D. "ASA components, their synthesis and relative sizing performances"; Scientific & Technical Advances in the Internal & Surface Sizing of Paper & Board, 2-3 décembre 1999, Florence, Italy (1999).
20. PROVERB R.J. "Molecular modelling studies of hydrophobic sizing agents"; Scientific & Technical Advances in the Internal & Surface Sizing of Paper & Board, 11-12 décembre 1997, London (1997).
21. VRBANAC M. "Analysis of paper sizing and wet strength chemicals"; Scientific and technical advances in the internal and surface sizing of paper and board, Florence, Italy (1999).
22. YU L. and GARNIER G. The role of vapour deposition during internal sizing : a comparative study between ASA and AKD. *J. Pulp Pap. Sci.* 28: 327-331 (2002).
23. PROVERB R.J. ASA synthetic size : unique sizing for modern papermaking. *Chemical Technology of Papermaking*: 32-1;32-4 (1998).
24. ROBERTS J. "Recent advances in AKD and ASA sizing"; Scientific And Technical Advances in The Internal And Surface Sizing of Paper And Board, Florence, Italy (1999).
25. VACA-GARCIA C., THIEBAUD S., BORREDON M.E. and GOZZELINO G. Solvent free fatty acylation of cellulose and lignocellulosic wastes. Part 2. Reactions with fatty acids. *Bioresource Technology* 70: 135-142 (1998).
26. YANO T., OHTANI H. and TSUGE S. Determination of neutral sizing agents in paper by pyrolysis-gas chromatography. *Analyst* 117: 849-852 (1992).
27. ISOGAI A., NISHIYAMA M. and ONABE F. Mechanism of retention of alkenyl succinic anhydride (ASA) on pulp fibers at wet-end of papermaking. *Sen'i Gakkaishi* 52: 195-201 (1996).

28. BRINEN J.S. The observation and distribution of organic additives on paper surfaces using surface spectroscopic techniques. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 8: 123-129 (1993).
29. BRINEN J.S., GREENHOUSE S. and DUNLOP-JONES N. SIMS (secondary ion mass spectroscopy) imaging : a new approach for studying paper surfaces. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 6: 47-52;94 (1991).
30. BRINEN J.S. and PROVERB R.J. SIMS imaging of paper surfaces. Part 2. Distribution of organic surfactants. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 6: 177-183 (1991).
31. BRINEN J.S. and KULICK R.J. SIMS imaging of paper surfaces. Part 4. The detection of desizing agents on hard-to-size paper surfaces. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* 143: 177-190 (1995).
32. KULICK R.J. and BRINEN J.S. "Probing paper surfaces with ToF SIMS. A new tool for problem solving"; 1996 Papermakers Conference (1996).
33. MCGUIRE J.M. and LYNCH C.C. Characterization of nonmicrobiological paper mill deposits by simultaneous TG-IR-MS. *Anal. Chem.* 68: 2459-2463 (1996).
34. SUNDBERG K. "Determination of ASA in pulp and paper samples by gas chromatography"; Scientific And Technical Advances in The Internal And Surface Sizing of Paper And Board, Florence, Italy (1999).
35. MCCARTHY W.R. and STRATTON R.A. Effects of drying on ASA esterification and sizing. *Tappi J.* 70: 117-121 (1987).
36. NISHIYAMA M., ISOGAI A. and ONABE F. Structures of alkenyl succinic anhydride (ASA) components in ASA-sized papersheet. *Sen'i Gakkaishi* 52: 180-188 (1996).
37. NISHIYAMA M., ISOGAI A. and ONABE F. Roles of reactive alkenyl succinic anhydride (ASA) in paper sizing. *Sen'i Gakkaishi* 52: 189-194 (1996).
38. ISOGAI A. The reason why the reactive chemical structure of alkenyl succinic anhydride is necessary for efficient paper sizing. *Sen'i Gakkaishi* 56: 334-339 (2000).
39. LINDSTROM T. and O'BRIAN H. On the mechanism of sizing with alkylketene dimers. Part 2. The kinetics of reaction between alkylketene dimers and cellulose. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 1: 34-42 (1986).
40. LINDSTROM T. and SODERBERG G. On The mechanism of sizing with alkylketene dimers. Part 1. Studies on the amount of alkylketene dimer required for sizing different pulps. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 2: 26-33 (1986).
41. BOTTORFF K.J. AKD sizing mechanism : a more definitive description. *Tappi J.* 77: 105-116 (1994).
42. ROHRINGER P., BERNHEIM M. and WERTHEMANN D.P. Are so-called reactive sizes really cellulose reactive ? *Tappi J.* 68: 83-86 (1985).

43. ISOGAI A. Mechanism of paper sizing by alkylketene dimers. *J. Pulp Pap. Sci.* 25: 251-256 (1999).
44. ISOGAI A., TANIGUCHI R., ONABE F. and USUDA M. Sizing mechanism of alkylketene dimers. Part 1. Possibility for AKD to form B-ketoesters in papersheets. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 7: 193-199 (1992).
45. NFT-90101. Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO). *Comité européen de normalisation (CEN) Bruxelles*(1971).
46. BRIDIE A.L., WOLFF C.J.M. and WINTER M. BOD and COD of some petrochemicals. *Water Res.* 13: 627-630 (1979).

**Etude des conditions de synthèse et des propriétés d'ASA (Anhydrides Alcényles Succiniques) d'esters d'huiles végétales –  
Application à l'industrie papetière**

---

## **Chapitre IV**

# **Caractérisation des oléo-anhydrides alkényles succiniques**

## Chapitre IV : Caractérisation des oléo-anhydrides alkényles succiniques

<b>1. ANALYSE STRUCTURALE DES OLEO-ASA .....</b>	<b>179</b>
<b>2. EVALUATION DES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES OLEO-ASA.....</b>	<b>190</b>
2.1. LA VISCOSITE .....	190
2.2. LA DENSITE .....	197
2.3. LA COULEUR .....	201
2.4. LA TEMPERATURE DE FUSION .....	203
2.5. LA TEMPERATURE DE DEGRADATION .....	209
2.6. L'INDICE HLB.....	213

Les divers oléo-ASA ont été initialement synthétisés en vue d'une application comme agent de collage en papeterie. Parmi les 28 molécules synthétisées, certaines ont démontré des qualités essentielles pour cette application et pourraient substituer avantageusement les ASA d'origine pétrochimique. Cependant, il serait dommage de se limiter uniquement à l'industrie papetière. Rappelons que de nombreuses autres applications sont également possibles : agents plastifiants<sup>(1)</sup>, anticorrosion<sup>(2)</sup>, pour la protection du bois<sup>(3)</sup>, additifs pour lubrifiants<sup>(4)</sup>, peintures et revêtements<sup>(5)</sup>. Les valorisations exploitées pour les oléo-ASA concernent les molécules issues des huiles, des acides gras ou de leurs esters méthyliques. On peut penser qu'un vaste champ d'applications peut être aussi envisagé pour les nouveaux oléo-ASA issus d'oléates d'alkyles avec des motifs esters variables. Pour cela, la connaissance des propriétés physico-chimiques des molécules est nécessaire. Grâce à la relation que nous pourrions établir entre ces propriétés et la structure des différents oléo-ASA correspondants, il devrait être possible de prédire certaines caractéristiques pour des molécules non synthétisées.

## 1. ANALYSE STRUCTURALE DES OLEO-ASA

Nous limiterons ici notre étude aux oléo-ASA synthétisés à partir d'oléates d'alkyles (cf II.1.4.). Ces ASA ont tous une pureté élevée. Toutefois, rappelons que la méthode de purification par distillation sous pression réduite n'a pas permis de séparer les 2 régio-isomères issus de l'addition sur les carbones 9 et 10 de l'oléate d'alkyle (Figure 4-1). Nous étudierons donc ici des oléo-ASA constitués d'un mélange de régioisomères.

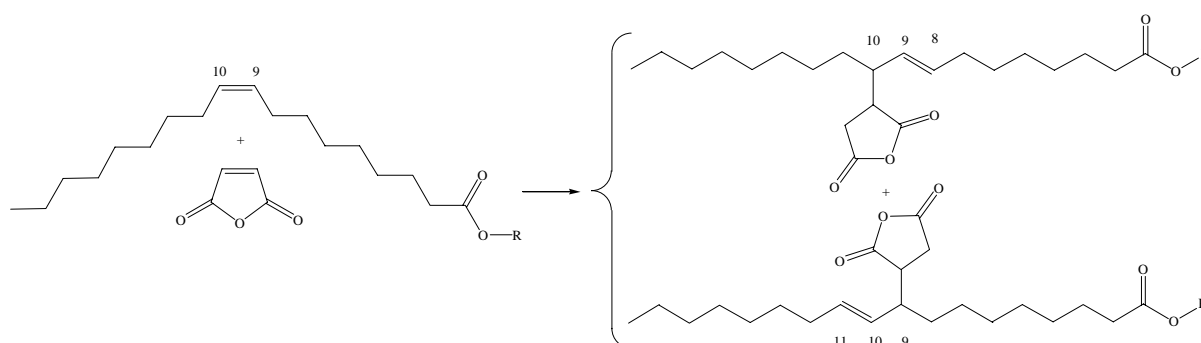


Figure 4-1 : Réaction entre les oléates d'alkyles et l'anhydride maléique.

L'analyse structurale réalisée pour chacun d'eux a été effectuée à l'aide de la spectroscopie FTIR, de la RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  et de la spectrométrie de masse.

Ø La spectroscopie FTIR appliquée aux oléo-ASA est une technique analytique classique pour l'évaluation de la présence d'un lien succinique. Elle a permis, dès 1960, de confirmer la structure du produit de monoaddition de l'anhydride maléique sur l'acide oléique<sup>(6)</sup>. Dans le cas de nos oléo-ASA, la présence de plusieurs groupements fonctionnels (alcène, anhydride succinique et ester) à des longueurs d'onde caractéristiques a pu être constatée (Tableau 4-1 et Figure 4-2).

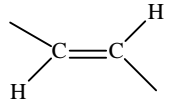
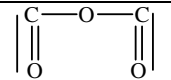
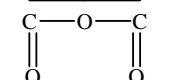
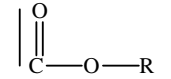
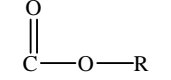
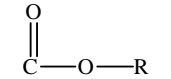
Groupement concerné	Longueur d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Liaison	Phénomène observé
Alcène	2950-3000		Allongement CH
	970-980		Elongation C=C
Chaîne aliphatique	2800-3000	C—H	Allongement CH <sub>2</sub>
	1450-1500	C—C	Cisaillement CH <sub>2</sub>
	750	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> —	Oscillation (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>
Anhydride succinique	1725-1885		Elongation C=O
	910		Elongation C-O
Ester	1730-1740		Elongation C=O
	1100-1300		Elongation C-O
	1000-1100		

Tableau 4-1 : Bandes caractéristiques en FTIR pour les ASA d'oléates d'alkyles.



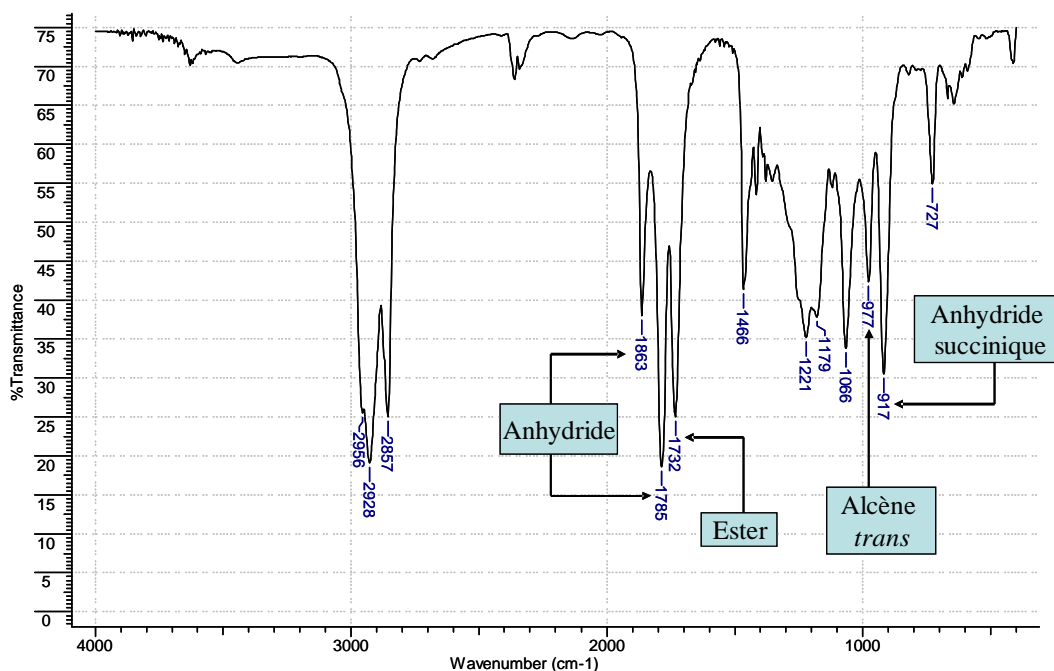


Figure 4-2 : Exemple de spectre FTIR ; ASA d'oléate de pentyle (ASAOPe).

La présence d'un radical anhydride succinique et l'absence d'anhydride maléique sont prouvées. En effet, les fréquences caractéristiques représentatives de ce dernier sont 1790 et 1848  $\text{cm}^{-1}$  et celles d'un anhydride succinique sont 1782 et 1865  $\text{cm}^{-1}$ . Ce résultat est confirmé par l'apparition d'une bande de fréquence 917  $\text{cm}^{-1}$  typique d'un anhydride cyclique à 5 chaînons<sup>(7)</sup>.

L'analyse des bandes caractéristiques des alcènes témoigne que la ène-réaction a eu lieu puisqu'une nouvelle bande à 970  $\text{cm}^{-1}$  apparaît, représentative d'une déformation de la double liaison d'un alcène de configuration *trans*. Rappelons qu'une telle isomérisation est inexistante dans les réactifs utilisés, notamment dans les oléates d'alkyles qui ont tous une configuration initiale *cis*. Il convient de rappeler que la ène-réaction de composés de configuration *cis* conduit intégralement à des produits de configuration *trans*<sup>(8,9)</sup>.

Enfin, nous constatons une influence du greffage du motif anhydride sur la fréquence d'élongation du groupement carbonyle de la fonction ester (Tableau 4-2). Par exemple, pour l'ASAOM, la fréquence d'élongation du groupement carbonyle est de 1738  $\text{cm}^{-1}$  tandis qu'elle était de 1744  $\text{cm}^{-1}$  pour l'oléate de méthyle.

De plus, un allongement du motif ester va de pair avec une diminution de la fréquence d'élongation du groupement carbonyle de ce dernier qui passe de 1738  $\text{cm}^{-1}$  pour l'ASAOM à 1733  $\text{cm}^{-1}$  pour l'ASAOH. Cette même tendance peut être constatée pour les oléates d'alkyles. En allongeant le motif ester, la conformation de la chaîne terminale évolue, acquérant une conformation avec une chaîne alkényle principale constante et une chaîne

alkyle secondaire (celle de l'ester) remplissant de plus en plus d'espace. Le motif ester est stériquement plus encombré, ce qui peut entraîner une diminution de la fréquence d'élongation du carbonyle de l'ester.

Code	Oléate d'alkyle	Fréquence d'élongation C=O de l'ester (cm <sup>-1</sup> )		Code Oléo-ASA
		Oléate d'alkyle	Oléo-ASA	
OM	Oléate méthyle 96%	1744	1738	ASAOM
OE70	Oléate d'éthyle 70%	1740	1736	ASAOE70
OE98	Oléate d'éthyle 98%	1740	1733	ASAOE98
OE-a	Oléate d'éthyle-a	1739	1734	ASAOE-a
OPr-e	Oléate de propyle - e	1740	1732	ASAOPr-e
OPr-a	Oléate de propyle - a	1740	1733	ASAOPr-a
OB	Oléate de butyle	1740	1732	ASAOB
OPe	Oléate de pentyle	1739	1732	ASAOPe
OH	Oléate d'hexyle	1739	1733	ASAOH
OIPr-e	Oléate d'isopropyle - e	1735	1732	ASAOIPr-e
OIPr-a	Oléate d'isopropyle - a	1735	1729	ASAOIPr-a
OMPr	Oléate de méthylpropyle	1736	1728	ASAOMPr
OMPe	Oléate de méthylpentyle	1734	1732	ASAOMPe
O2EH	Oléate de 2-éthylhexyle	1739	1738	ASAO2EH
OCH	Oléate de cyclohexyle	1733	1729	ASAOCH

Tableau 4-2 : Fréquences d'élongation (cm<sup>-1</sup>) de la fonction carbonyle de l'ester pour les oléates d'alkyles et les ASA d'oléates d'alkyles.

Ø Rappelons que la RMN <sup>13</sup>C est la technique analytique qui a permis l'étude de la ène-réaction. En 1986, NAHM et CHENG<sup>(8)</sup> l'ont utilisée pour les oléfines linéaires en C<sub>10</sub> et l'anhydride maléique. Ainsi, il a été possible de déterminer que :

- l'addition s'effectue préférentiellement sur les carbones les moins encombrés.
- un réactif en configuration *trans* fournit préférentiellement l'isomère erythro (RS ou SR) tandis qu'un réactif de configuration *cis* fournit majoritairement l'isomère thréo (RR ou SS).
- pour un réactif de configuration *cis*, le produit obtenu est 100% de configuration *trans*. Si le réactif a une configuration *trans*, une partie des molécules se changent en configuration *cis*.

La distribution générale des produits est consignée dans le Tableau 4-3.

Alcène initial	Nombre de C		Caractéristiques des produits de réaction		
	C <sub>R</sub>	C <sub>R'</sub>	cis/trans	erythro/thréo	R / (R+R')
déc-1-ène	0	7	0,22	—	100 %
trans déc-2-ène	1	6	0,22	1,6	93 %
cis déc-2-ène	1	6	0,00	0,12	88 %
trans déc-3-ène	2	5	0,24	1,5	59 %
cis déc-3-ène	2	5	0,00	0,15	56 %
trans déc-4-ène	3	4	0,22	1,8	50 %
cis déc-4-ène	3	4	0,00	0,14	47
trans déc-5-ène	4	5	0,22	1,1	50
cis déc-5-ène	4	5	0,00	0,12	50

Tableau 4-3 : Régiosélectivité, diastéréosélectivité et sélectivité cis/trans de la ène-réaction selon NAHM et CHENG<sup>(8)</sup>. R/(R+R') correspond à la régiosélectivité exprimée comme le pourcentage de produit de réaction pour lequel la nouvelle liaison C-C se trouve à l'extrémité R.

Cette étude a été poursuivie, en 1994, par METZGER et BIERMANN<sup>(9)</sup> afin de déterminer la diastéréosélectivité et la régiosélectivité, par RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C de la ène-réaction entre l'anhydride maléique et le undécénoate de méthyle, l'oléate de méthyle et l'eicosénoate de diméthyle (Tableau 4-4).

Ester	Molécules obtenues	Remarques
Undécénoate de méthyle		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Réaction : 190°C ; 3 h</li> <li>• Rendement = 73 %</li> <li>• Régiosélectivité <i>trans/cis</i> = 3/1</li> </ul>
Oléate de méthyle		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Réaction : 190°C ; 24 h</li> <li>• Rendement = 68 %</li> <li>• Régiosélectivité : 100 % <i>trans</i></li> <li>• Diastéréosélectivité : thréo/erythro = 4/1</li> </ul>
Eicosénoate de diméthyle		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Réaction : 190°C ; 24 h</li> <li>• Rendement = 44 %</li> <li>• Régiosélectivité : <i>trans/cis</i> = 7/1</li> <li>• Diastéréosélectivité thréo/erythro = 1/1,2</li> </ul>

Tableau 4-4 : Caractéristiques de la ène-réaction et des produits obtenus entre les esters d'acides gras et l'anhydride maléique selon METZGER et BIERMANN<sup>(9)</sup>.

Cette étude confirme que les conclusions données par NAHM et CHENG<sup>(8)</sup> sur les alcènes sont extrapolables aux esters d'acides gras.

Dans notre cas, l'étude **RMN <sup>1</sup>H** (Brücker 200 MHz) a apporté une confirmation supplémentaire sur la structure des produits purifiés en comparant les valeurs théoriques des déplacements chimiques obtenues avec le logiciel **Chemdraw 6.0**<sup>®</sup> aux valeurs expérimentales enregistrées (Tableau 4-3).

Prenons l'exemple de l'ASAOB pour lequel les protons peuvent être indexés de la façon suivante (Figure 4-3).

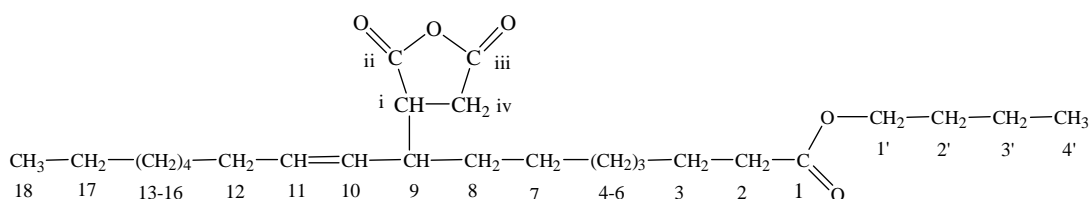


Figure 4-3 : Indexation des protons de l'ASA d'oléate de butyle (ASAOB).

Nous constatons que les valeurs des déplacements chimiques théoriques et expérimentaux sont comparables (Tableau 4-5). Il en est de même pour les autres oléo-ASA (Partie Expérimentale).

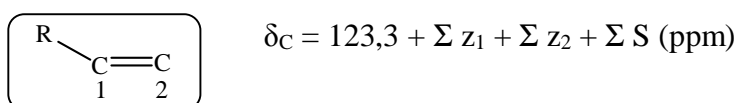
Proton	Type de signal	Déplacement chimique (ppm)	
		Chemdraw	Expérimental
HC=CH (10 et 11)	Multiplet	5,48	5,04-5,49
CH <sub>2</sub> (1')	Triplet	4,08	4,00
CH (i)	Multiplet	3,03	2,59-3,10
CH (iv)	Multiplet	2,97	
CH (9)	Multiplet	2,79	
CH <sub>2</sub> (2)	Triplet	2,25	2,19-2,26
CH <sub>2</sub> (12)	Triplet	1,96	1,94
CH <sub>2</sub> (3)	Multiplet	1,68	1,48-1,58
CH <sub>2</sub> (2')		1,57	
CH <sub>2</sub> (13), (17) et (3')	Multiplet	1,33	1,30-1,41
CH <sub>2</sub> (4-8) et (14-16)	Multiplet	1,29	1,20
CH <sub>3</sub> (18) et (4')	Multiplet	0,96	0,79-0,91

Tableau 4-5 : Comparaison des déplacements chimiques théoriques et expérimentaux du spectre RMN <sup>1</sup>H de l'ASAOB obtenus dans CDCl<sub>3</sub> à 200 MHz.

Il est à noter toutefois que la valeur obtenue pour les protons éthyléniques est plus faible que la valeur attendue. En effet, les calculs théoriques prennent en compte uniquement

les substituants en  $\alpha$  de la double liaison. Or, il existe un effet inductif donneur de la chaîne alkyle : il y a blindage et déplacement du  $\delta_H$ .

Une étude complémentaire en RMN  $^{13}\text{C}$  (Brücker 50 MHz) du même oléo-ASA a permis de conclure sur la configuration *cis* ou *trans* de la double liaison. Pour cela, nous n'utiliserons pas Chemdraw 6.0<sup>®</sup> car les valeurs calculées par le logiciel ne considèrent pas la configuration de la double liaison et les différences entre les groupements alkyles en  $\text{C}_{10}$  et  $\text{C}_{11}$ . Par contre, nous calculerons les déplacements chimiques pour les carbones de l'insaturation selon la loi empirique<sup>(10)</sup> :



où :  $z_1$  et  $z_2$  sont des constantes en fonction des substituants (Tableau 4-6)  
 et  $S$  est un facteur de correction stérique pour les groupements alkyles tel que :  
 $S = -1,1$  pour chaque paire de substituants de configuration *cis*.  
 $S = -4,8$  pour chaque paire de substituants identiques sur  $\text{C}_1$ .  
 $S = 2,5$  pour chaque paire de substituants identiques sur  $\text{C}_2$ .

Substituant	$Z_1$	$Z_2$
-H	0,0	0,0
-Me	10,6	-7,9
-Et	15,5	-9,7
-Pr	14,0	-8,2
-iPr	20,4	-11,5
-tBu	25,3	-13,3

Tableau 4-6 : Valeurs des constantes  $Z_1$  et  $Z_2$  (ppm) en fonction de la nature de R.

Ainsi, les différentes valeurs de déplacements chimiques prévues pour les carbones oléfiniques de l'ASAOB, en considérant que le motif succinique a été greffé en  $\text{C}_9$ , sont les suivantes (Tableau 4-7) :

C de la double liaison	$\delta_C$ (ppm)		$\delta_C$ (ppm) expérimentale
	<i>cis</i>	<i>trans</i>	
$\text{C}_{10}$	134,4	135,5	136,3
$\text{C}_{11}$	124,7	125,8	127,2

Tableau 4-7 : Valeurs des déplacements chimiques des carbones éthyléniques pour l'ASAOB en RMN  $^{13}\text{C}$  en fonction de l'isométrie géométrique.

Dans le cas d'un greffage de l'anhydride en  $\text{C}_{10}$ , les valeurs de déplacements chimiques déterminées ici pour  $\text{C}_{10}$  et  $\text{C}_{11}$  seront respectivement valables pour  $\text{C}_9$  et  $\text{C}_8$ .

Nous constatons que les valeurs expérimentales sont très proches des valeurs calculées même si elles leur sont sensiblement supérieures. Cette légère différence repose sur le fait que le calcul ne prend pas en compte l'effet du groupement C=O de l'anhydride en position  $\delta$ . Nous pouvons tout de même confirmer la configuration *trans* de l'ASAOB. Les déplacements chimiques pour les autres carbones de l'ASAOB sont donnés en Partie Expérimentale.

Ø La **spectrométrie de masse** par ionisation chimique dans  $\text{NH}_3$  en introduction directe permet d'obtenir une faible fragmentation de la molécule analysée et d'en déduire aisément la masse molaire  $M$  grâce aux ions parents :

- Molécule +  $\text{H}^+$  [  $M + 1$  ]
- Molécule +  $\text{NH}_4^+$  [  $M + 18$  ]

Le Tableau 4-8 présente les pics principaux obtenus lors de l'analyse des oléo-ASA, leurs abondances relatives et leurs attributions. Les oléo-ASA sont des composés de masses molaires comprises entre 400 et 500 g/mol.

Outre les pics moléculaires ou leurs pics isotopiques, d'autres pics d'abondances relatives non négligeables peuvent être détectés. C'est le cas en particulier pour le pic isotopique à 398, d'abondance allant de 10 à 30 % qui provient de l'ionisation par  $\text{NH}_3$  de quelques molécules d'ASAAO présentes (Figure 4-4).

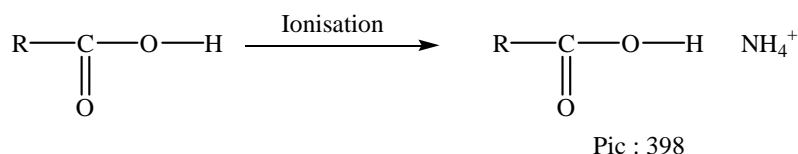


Figure 4-4 : Ionisation de l'ASAAO.

Pour l'ASA2EH, un pic est détecté pour  $M=395$ . Ce dernier correspond à l'ASAOM ionisé par  $\text{H}^+$ . Une partie de l'ASA est donc constituée par l'ASA issu d'oléate de méthyle, ce qui est difficilement explicable car l'ASAO2EH provient de l'estérification de l'acide oléique et est donc exempt d'oléate de méthyle. Par contre, ce même pic, détecté lors de l'étude des oléo-ASA issus de la transestérification de l'EMTO par différents alcools est aisément identifiable comme provenant de l'ionisation de l'ASAOM résiduel (cf Partie Expérimentale). Pour ces mêmes oléo-ASA de haut poids moléculaire, des produits parasites peuvent être détectés. En effet, lors de la distillation, il a été nécessaire de chauffer à très haute température afin d'extraire les oléo-ASA. Il est donc possible que des décompositions aient eu lieu, conduisant à des molécules parasites de poids moléculaires plus faibles. On peut envisager en

particulier l'hydrolyse de la fonction ester qui conduirait à l'obtention d'ASAAO détectable par les pics isotopiques à 398 et à 381. De plus, certains oligomères ont pu être entraînés lors de la distillation, ce qui expliquerait les fragments de hauts poids moléculaires à 623 et à 640 dans le cas de l'ASAO2EH.

ASAOM (M=394)			ASAOE (M=408)			ASAOPr (M=422)			ASAOB (M=436)			ASAOPe (M=450)			ASAOH (M=464)				
Pic	Ab %	Attrb.	Pic	Ab %	Attrb.	Pic	Ab %	Attrb.	Pic	Ab %	Attrb.	Pic	Ab %	Attrb.	Pic	Ab %	Attrb.		
395	11,4	M+1	398	16,9	**	398	8,4	**	398	10,2	**	398	5,9	**	398	17,7	**		
<b>412</b>	<b>100,0</b>	(M+18)*	409	26,5	M+1	423	17,5	M+1	437	26,8	(M+1)*	451	28,9	(M+1)*	465	14,8	(M+1)*		
413	28,4		<b>426</b>	<b>100,0</b>	(M+18)*	<b>440</b>	<b>100,0</b>	(M+18)*	438	7,0		452	8,0		466	5,5			
414	6,0		427	29,0		441	29,2		<b>454</b>	<b>100,0</b>	(M+18)*	<b>468</b>	<b>100,0</b>	(M+18)*	<b>482</b>	<b>100,0</b>	(M+18)*		
			428	5,0		442	5,2		455	31,2		469	30,9		483	21,4			
												470	6,1						
ASAOIPr (M=422)			ASAOMPe (M=464)			ASAO2EH (M=492)			ASAOCH (M=462)										
Pic	Ab %	Attrb.	Pic	Ab %	Attrb.	Pic	Ab %	Attrb.	Pic	Ab %	Attrb.								
398	5,5	**	384	9,1	Pol°	395	18,3	Pol°	382	24,9	Pol°								
423	26,5	(M+1)*	398	29,3	**	412	85,7		383	7,0		397	11,1						
424	6,5		399	6,6		413	27,4		398	47,9		**							
<b>440</b>	<b>100,0</b>	(M+18)*	465	49,5	(M+1)*	414	15,1	(M+18)*	399	12,7	(M+18)*								
441	28,7		466	14,7		493	45,6		M+1	463		24,1	M+1						
442	5,3		<b>482</b>	<b>100,0</b>	(M+18)*	<b>510</b>	<b>100,0</b>	Pol°	<b>480</b>	<b>100,0</b>	(M+18)*								
			483	33,2		511	42,3		481	29,3									
			484	5,6		623	20,1												
						640	18,9												

Tableau 4-8 : Caractéristiques des spectres de masse de certains oléo-ASA ;

Ab% = abondance relative, Attrb. = attribution, \* : massif isotopique,

\*\* : pic issu du fractionnement de l'oléo-ASA, Pol° = pollution par un autre oléo-ASA.



T T T T

Ainsi, la combinaison des techniques analytiques de caractérisation que sont les RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ , la spectroscopie FTIR et la spectrométrie de masse nous a permis de mettre en évidence le greffage du motif anhydride succinique lors de la ène-réaction, de confirmer la configuration *trans* de la double-liaison de la chaîne alkényle et de déterminer la masse molaire des différents oléo-ASA.

Par ailleurs, une étude HPLC complémentaire nous avait assuré de l'absence d'oléates d'alkyles et d'anhydride maléique résiduels (cf. Partie Expérimentale).

Nous sommes maintenant en mesure de déterminer les autres caractéristiques physico-chimiques de nos oléo-ASA, à savoir : la viscosité, la densité, les températures de fusion et de dégradation et la balance hydrophile-lipophile. Ceci nous permettra de vérifier s'il existe une relation entre les valeurs obtenues pour chacune de ces caractéristiques et les structures de molécules correspondantes. Nous pourrons ainsi prévoir des domaines d'application pour ces oléo-ASA, autre que celui de l'industrie papetière.

## 2. EVALUATION DES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES OLEO-ASA

### 2.1. La viscosité

Les oléo-ASA se présentent comme des fluides visqueux. La connaissance du comportement rhéologique de ces molécules est essentielle pour leur caractérisation et pour leur mise en œuvre ultérieure, comme par exemple leur formulation ou les conditions de stockage ou de transport.

Ø Pour cela, à une température de 20°C, nous avons suivi l'évolution du gradient de vitesse de cisaillement en fonction d'une contrainte variant entre 10 et 100 N/m<sup>2</sup>. Tous les oléo-ASA étudiés ont présenté le même type de comportement Newtonien (Figure 4-5).

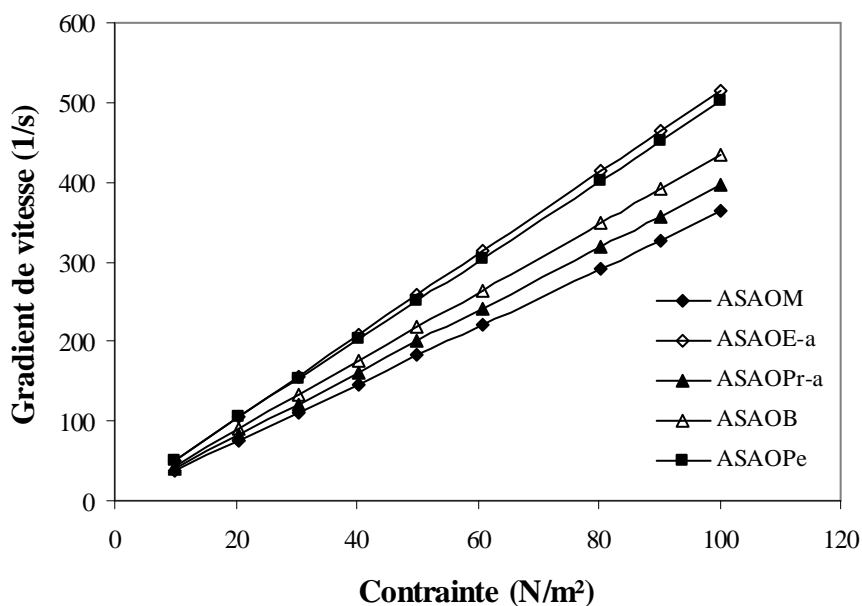


Figure 4-5 : Evolution du gradient de vitesse de cisaillement en fonction de la contrainte appliquée pour des oléo-ASA d'alkyles linéaires, à 20°C.

Nous savons qu'un fluide est dit Newtonien s'il existe une relation linéaire entre la contrainte de cisaillement  $\tau$  et la vitesse de cisaillement  $du/dy$ . Cette relation est explicitée dans l'équation de Newton :

$$\tau = \eta \frac{\partial u}{\partial y}$$

où :  $\partial u/\partial y$  = vitesse de cisaillement

$\tau$  = contrainte

$\eta$  = viscosité.

La vitesse de cisaillement est directement proportionnelle à la contrainte. Il n'y a pas d'influence du sens croissant ou décroissant des mesures ce qui révèle une hystérésis nulle. Le coefficient de viscosité  $\eta$ , calculé comme étant l'inverse de la pente des droites de la Figure 4-5 est de l'ordre de 0,2 Pa.s (Tableau 4-9).

Code	Nature de la molécule source	Viscosité Ester (Pa.s)	Viscosité ASA (Pa.s)	Viscosité ASA/Viscosité Ester
ASAOM	oléate de méthyle	0,00414	0,275	66
ASAOE-a	oléate d'éthyle	0,00465	0,194	42
ASAOPr-a	oléate de propyle	0,00469	0,251	53
ASAOB	oléate de butyle	0,00705	0,230	32
ASAOPE	oléate de pentyle	0,00670	0,199	30
ASAOH	oléate d'hexyle	0,00818	0,170	20
ASAOIPr-a	oléate d'isopropyle	0,00688	0,278	40
ASAOMPr	oléate de 1-méthylpropyle	0,00562	0,530	94
ASAOMPe	oléate de 1-méthylpentyle	0,01017	0,344	34
ASAO2EH	oléate de 2-éthylhexyle	0,01135	0,117	10
ASAOCH	oléate de cyclohexyle	0,01625	0,989	61
ASAAO	acide oléique	0,03015	3,09	102
ASAOD9	octadéc-9-ène	0,00424	0,159	38

Tableau 4-11 : Viscosités des oléo-ASA et des oléates d'alkyles à 20°C.

En ne considérant que les oléo-ASA d'alkyles linéaires, il est possible de suivre l'évolution de la viscosité en fonction de la longueur du motif ester terminal (Figure 4-6).

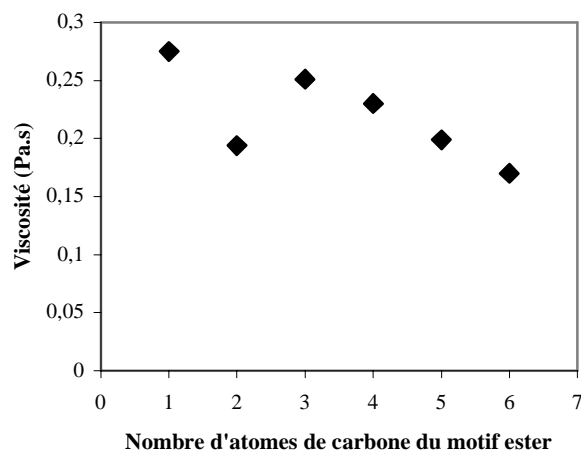


Figure 4-6 : Evolution de la viscosité des ASA d'oléates d'alkyles linéaires, à 20°C, en fonction de la longueur du motif ester.

A l'exception de l'ASAOE dont le comportement rhéométrique ne peut être clairement expliqué, la viscosité diminue avec l'allongement du motif ester. Les ASA ayant des motifs esters courts sont les plus polaires et les plus visqueux puisque sujets à des frictions plus importantes entre les chaînes. En augmentant leurs longueurs, la polarité est atténuée, ce qui se traduit par une diminution de la viscosité.

Afin de connaître l'influence de la fonction ester sur la viscosité, nous avons synthétisé une nouvelle molécule provenant de la réaction entre l'octadéc-9-ène et l'anhydride maléique. Cette molécule appelée ASAOD9 ne possède qu'une insaturation en position centrale et pas de fonction chimique terminale. Nous avons comparé sa viscosité à celles de l'ASAOM et de l'ASA issu d'acide oléique (ASAAO). L'ASAAO est environ dix fois plus visqueux que les deux autres molécules ( $\eta=3,09$  Pa.s). Outre sa polarité plus marquée, il possède une fonction acide carboxylique terminale qui lui permet de former des liaisons hydrogène intermoléculaires<sup>(11)</sup>. Sa résistance à une contrainte extérieure est ainsi beaucoup plus importante comparée à celle de l'ASAOM ( $\eta=0,275$  Pa.s) et de l'ASAOD9 ( $\eta=0,159$  Pa.s). Pour ce dernier, l'absence de fonction terminale polaire justifie sa plus faible viscosité.

La présence d'une ramification ou du radical cyclohexyle au niveau de la fonction ester augmente la viscosité de la molécule que ce soit pour un oléate d'alkyle ou un oléo-ASA. En effet, une ramification entraîne un encombrement stérique et une polarité plus importants, ce qui se traduit par une augmentation très importante de la viscosité (Figure 4-7).

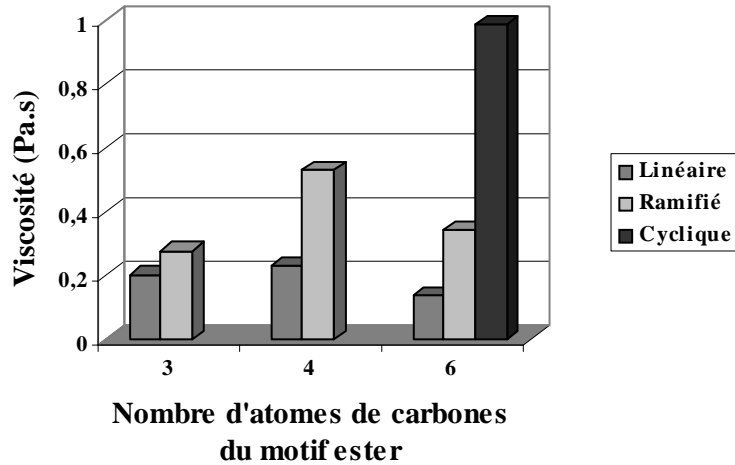


Figure 4-7 : Influence de la ramification du motif ester sur la viscosité des oléo-ASA, à 20°C.

∅ Pour les oléates d'alkyles, le même type de mesure a été réalisé, à 20°C, pour des contraintes croissantes. Leur comportement est lui aussi de type Newtonien. Leurs viscosités à 20°C ont ainsi pu être calculées et comparées aux valeurs de la littérature <sup>(12)</sup>(Figure 4-8).

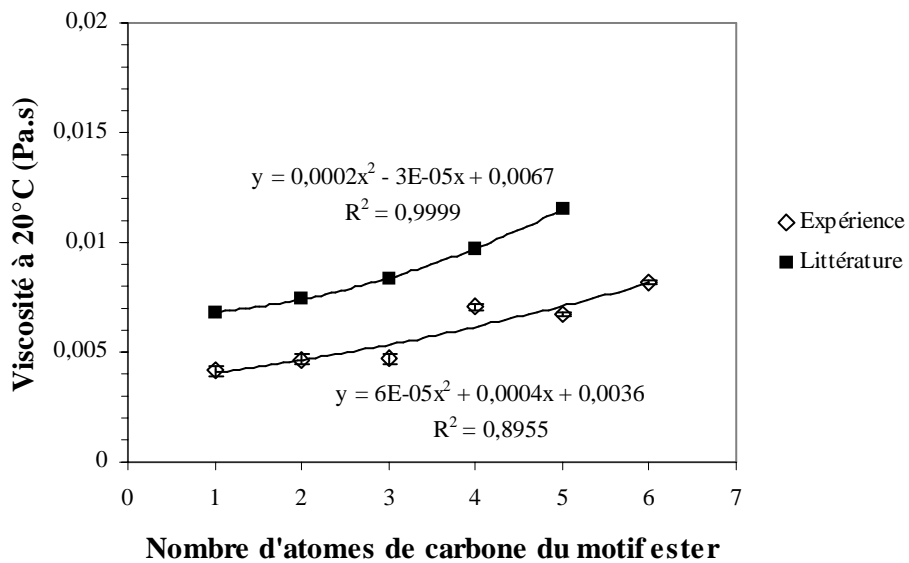


Figure 4-8 : Evolution de la viscosité des oléates d'alkyles linéaires, à 20°C, en fonction de la longueur du motif ester ; comparaison avec les valeurs de la littérature.

On constate une évolution inverse à celle observée pour les ASA d'oléates d'alkyles. En effet, la viscosité augmente avec le nombre d'atomes de carbones du motif ester de l'oléate selon un polynôme du second degré (y). Plus le motif ester est long, plus l'empilement des molécules est difficile à cause de l'encombrement stérique engendré par la

taille de plus en plus importante du radical alkyle. Les frictions entre les molécules sont alors favorisées, ce qui se traduit par une viscosité plus élevée.

La différence entre les valeurs théoriques et expérimentales peut se justifier par le fait que les valeurs de la littérature ont été déterminées pour des produits purs tandis que nos oléates contiennent encore entre 10 et 15% d'autres esters d'alkyles (stéarates, palmitates et linoléates), ce qui modifie légèrement leurs propriétés physiques (cf. II.1.).

Si on compare les viscosités des oléo-ASA avec celles des esters ayant servi à leur synthèse, nous constatons que les oléo-ASA sont en moyenne 30 à 50 fois plus visqueux que les oléates. La présence du motif anhydride succinique provoque une augmentation de la polarité, de la masse molaire et de l'encombrement stérique. Les points de contact entre les molécules sont plus nombreux et les viscosités mesurées supérieures. Par contre, ces écarts diminuent lorsque la longueur du radical R de la fonction ester augmente, la polarité de la molécule étant directement affectée par cette modification structurale (Figure 4-9).

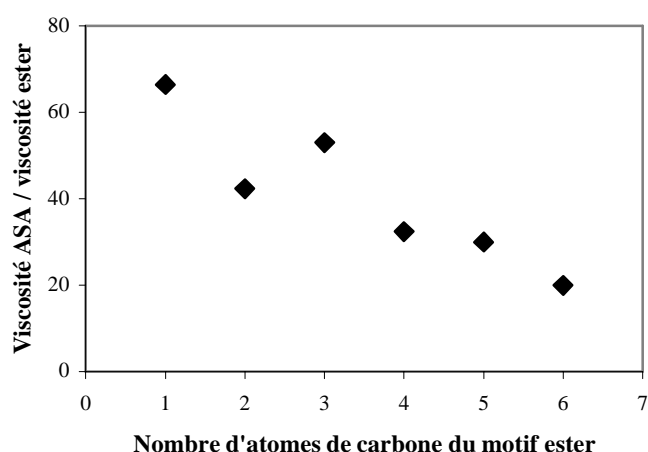


Figure 4-9 : Evolution du rapport (viscosité<sub>ASA</sub>/ viscosité<sub>oléate</sub>) en fonction de la longueur du motif ester linéaire, à 20°C.

Ø Nous avons également mesuré l'évolution de la viscosité en fonction de la température (T) pour l'intervalle de contraintes allant de 10 à 30 N/m<sup>2</sup>. La Figure 4-10 représente l'évolution du logarithme de la viscosité en fonction de 1/T, pour les ASA d'oléates d'alkyles linéaires, T variant de 0 à 60°C.

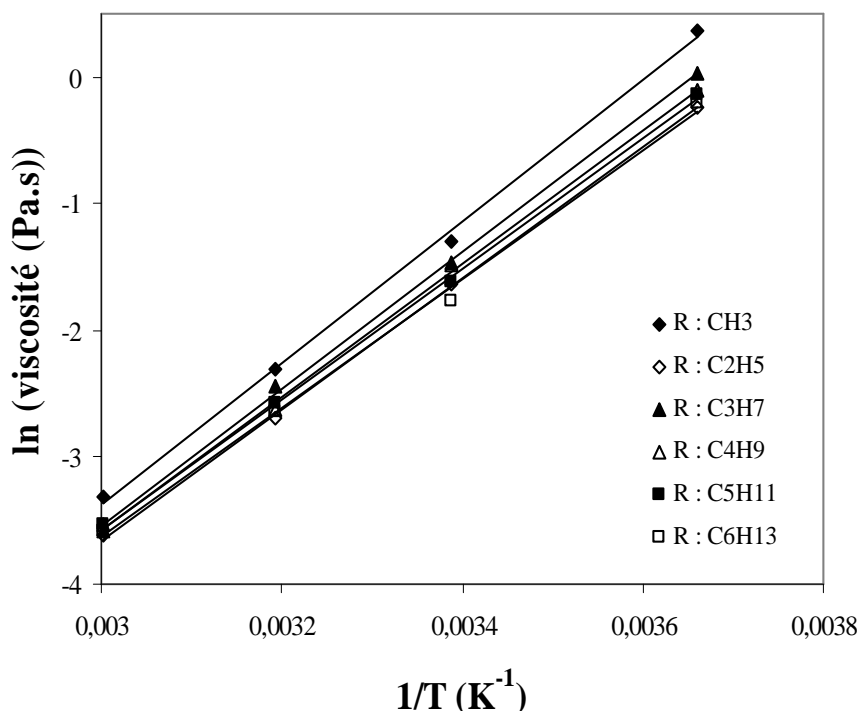


Figure 4-10 : Evolution du logarithme de la viscosité en fonction de l'inverse de la température pour des oléo-ASA d'alkyles linéaires<sup>(12)</sup>.

Dans tous les cas, l'évolution de la viscosité dynamique en fonction de la température répond à l'équation d'ANDRADE : <sup>(13)</sup>  $\eta = A \exp(B/T)$

où :  $\eta$  = viscosité (Pa.s)

T = température (K)

A et B = constantes caractéristiques du fluide.

Pour chaque oléo-ASA, il est possible de déterminer les coefficients A et B qui permettent de modéliser le comportement de la viscosité de nos molécules en fonction de la température. A partir de ces coefficients, nous avons calculé l'énergie d'activation ( $E_a$ ) par analogie avec la loi d'ARRHENIUS pour laquelle  $E_a$  est égale au produit :  $B \times R$  ( $R=8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot K^{-1}$ , coefficient des gaz parfaits) (Tableau 4-10).

Code	Motif ester terminal	A ( $s^{-1} \cdot Pa^{-1}$ )	B (K)	Coefficient de corrélation	$E_a$ (kJ.mol)
ASAOM	CH <sub>3</sub>	$1,95 \cdot 10^{-9}$	5563	0,9983	-46,3
ASAOE-a	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$4,92 \cdot 10^{-9}$	5160	0,9997	-42,9
ASAOPr-a	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	$2,49 \cdot 10^{-9}$	5420	0,9991	-45,1
ASAOB	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	$4,03 \cdot 10^{-9}$	5253	0,9984	-43,7
ASAOPE	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	$5,66 \cdot 10^{-9}$	5142	0,9993	-42,8
ASAOH	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	$6,38 \cdot 10^{-9}$	5080	0,9968	-42,2

Tableau 4-10 : Coefficients A et B de l'équation d'Andrade et énergies d'activation des oléo-ASA d'alkyles linéaires.

La polarité de chaque molécule est atténuée au fur et à mesure de l'allongement de la chaîne ester. Le caractère polaire de la fonction anhydride, assimilé à une constante, est affaibli par la présence des chaînes esters de longueurs croissantes et donc de caractère polaire décroissant. Les frictions entre les chaînes diminuent et l'énergie nécessaire pour vaincre ces frictions est affaiblie. L'ASAOH est ainsi la molécule pour laquelle, en valeur absolue, l'énergie d'activation est la plus faible et ce malgré un encombrement stérique plus important au niveau de la fonction ester.

En ce qui concerne les oléates d'alkyles, l'évolution de leur viscosité en fonction de la température a été étudiée dans la littérature<sup>(12)</sup>. Après avoir déterminé les coefficients A et B de l'équation d'ANDRADE, nous avons calculé les énergies d'activations pour ces molécules par analogie avec la loi d'ARRHENIUS (Tableau 4-11).

Code	Motif ester terminal	A (s <sup>-1</sup> .Pa <sup>-1</sup> )	B (K)	Coefficient de corrélation	Ea (kJ.mol)
OM	CH <sub>3</sub>	5,73 10 <sup>-5</sup>	2059	0,9928	-17,1
OE	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6,15 10 <sup>-5</sup>	2058	0,9886	-17,1
OPr	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	5,94 10 <sup>-5</sup>	2104	0,9900	-17,5
OB	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	5,26 10 <sup>-5</sup>	2178	0,9846	-18,1

Tableau 4-11 : Coefficients A et B de l'équation d'Andrade et énergies d'activation pour des oléates d'alkyles linéaires.

Les valeurs sont inférieures à celles de leurs oléo-ASA respectifs. De plus, contrairement aux oléo-ASA, les  $|E_a|$  des oléates d'alkyles augmentent avec l'allongement de la chaîne ester à cause de l'encombrement stérique créé. L'énergie à employer pour vaincre les interactions entre les molécules d'oléates augmente donc avec la longueur du motif ester. Cette hypothèse est renforcée par la nature de l'isomérisation géométrique *cis* pour l'oléate d'alkyle et *trans* pour l'oléate-ASA. En effet, comme il est possible de le voir dans la Figure 4-11, avec l'allongement du motif ester (ASAOH), les fonctions esters des oléates représentent une rupture dans l'alignement de la molécule tandis que ces mêmes fonctions se retrouvent dans le prolongement de la chaîne carbonée des oléo-ASA de configuration *trans*.

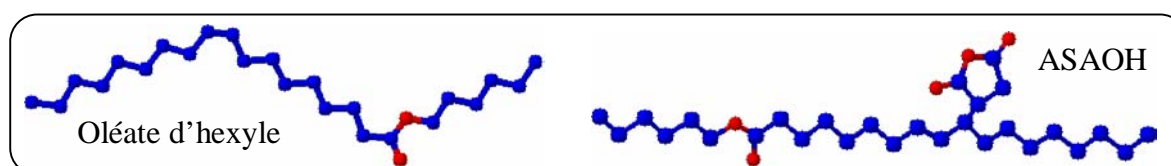


Figure 4-11 : Représentation en 3-D de l'oléate d'alkyle et de l'ASAOH. Influence de la configuration de la double liaison sur la linéarité de la molécule.



Les oléo-ASA sont des liquides newtoniens, environ 30 fois plus visqueux que les oléates d'alkyles et 300 fois plus que l'eau. Leur viscosité a le même ordre de grandeur que celle des huiles végétales<sup>(14)</sup>, ce qui est un atout pour leur transport ou leur mise en oeuvre.

## 2.2. La densité

Les densités des oléates d'alkyles et des oléo-ASA ont été mesurées à l'aide d'un pycnomètre de 10 ml à 20°C, selon une méthode normée AFNOR<sup>(15)</sup>. Les masses volumiques ont été calculées par rapport à celle de l'eau distillée à la même température (cf. Partie Expérimentale). L'ensemble de ces résultats est donné dans le Tableau 4-12.

Code	Nature de la molécule d'origine	Molécule d'origine		ASA	
		Densité	Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	Densité	Masse volumique ASA (kg/m <sup>3</sup> )
ASAOM	oléate de méthyle	0,878	876	1,014	1012
ASAOE70	oléate d'éthyle	0,869	867	1,004	1002
ASAOE98		0,871	869	1,002	1000
ASAOE-a		0,872	870	1,007	1005
ASAOPr-a	oléate de propyle	0,868	868	0,995	991
ASAOPr-e		0,870	866	0,996	993
ASAOB	oléate de butyle	0,867	865	0,990	988
ASAOPe	oléate de pentyle	0,866	864	0,984	982
ASAOH	oléate d'hexyle	0,867	865	0,969	967
ASAOIPr-a	oléate d'isopropyle	0,862	860	0,991	988
ASAOIPr-e		0,866	864	0,992	990
ASAOMPr	oléate de méthylpropyle	0,862	860	0,995	992
ASAOMPe	oléate de méthylpentyle	0,863	861	0,983	980
ASAO2EH	oléate de 2-éthylhexyle	0,865	863	0,947	945
ASAOCH	oléate de cyclohexyle	0,875	873	0,996	994
ASAAO	acide oléique	0,894	892	1,026	1024
ASAOD9	octadéc-9-ène	0,792	790	0,948	945

Tableau 4-12 : Densités et masses volumiques des molécules d'origine et des oléo-ASA formés à 20°C.

Dans tous les cas, le greffage du motif anhydride sur l'oléo-ASA induit une augmentation significative (+0,12) de la densité (Figure 4-14). Lors de la ène-réaction, la

configuration de la double liaison de la chaîne hydrocarbonée passe de *cis* à *trans*. L'empilement est ainsi plus compact pour les ASA que pour les oléates, ce qui explique l'augmentation de la densité. De plus, la polarité importante du motif anhydride est un facteur supplémentaire puisque des interactions polaires entre les anhydrides peuvent naître.

Dans le cas des oléates d'alkyles linéaires, les valeurs données dans la littérature <sup>(12)</sup> et nos mesures sont comparables (Figure 4-12).

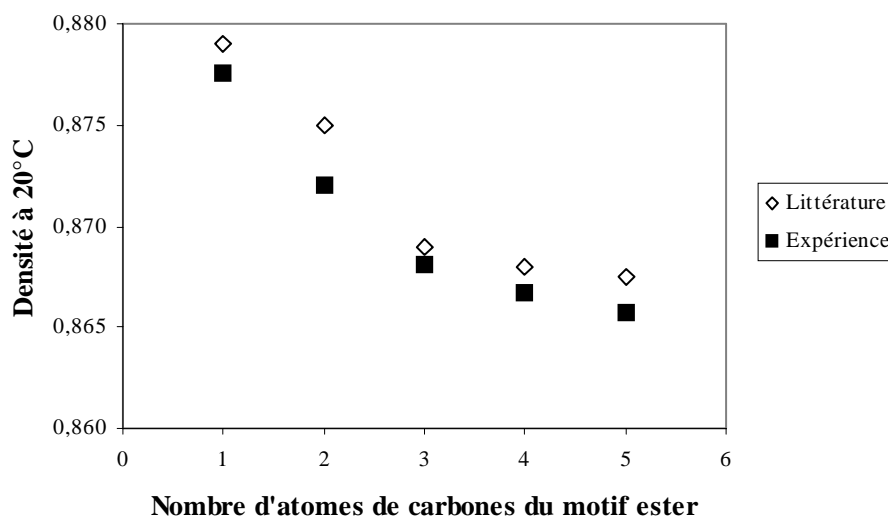


Figure 4-12 : Evolution des densités des oléates d'alkyles en fonction de la longueur du motif ester terminal, à 20°C.

L'évolution de la densité ( $d$ ) en fonction du nombre d'atomes de carbones du motif ester ( $x$ ) suit une équation polynomiale décroissante du second degré.

$$- d = 9.10^{-4} x^2 - 8,1.10^{-3} x + 0,8867 \quad (R^2 = 0,9755) \quad \text{pour les valeurs de la littérature}$$

$$- d = 8.10^{-4} x^2 - 7,6.10^{-3} x + 0,8842 \quad (R^2 = 0,9971) \quad \text{pour les valeurs expérimentales.}$$

L'allongement du motif ester induit une diminution de la polarité et une augmentation de l'encombrement stérique. Un motif ester long peut donc être à l'origine de l'éloignement des molécules entre elles, ce qui se traduit par une densité de l'oléate d'alkyle correspondant plus faible.

On retrouve une tendance similaire avec les oléo-ASA d'alkyles linéaires (Figure 4-13). L'équation de cette parabole pour des motifs esters de  $\text{CH}_3$  à  $\text{C}_6\text{H}_{13}$  est :

$$d = - 2.10^{-4} x^2 - 6,9.10^{-3} x + 1,0208 \quad (R^2 = 0,9786)$$

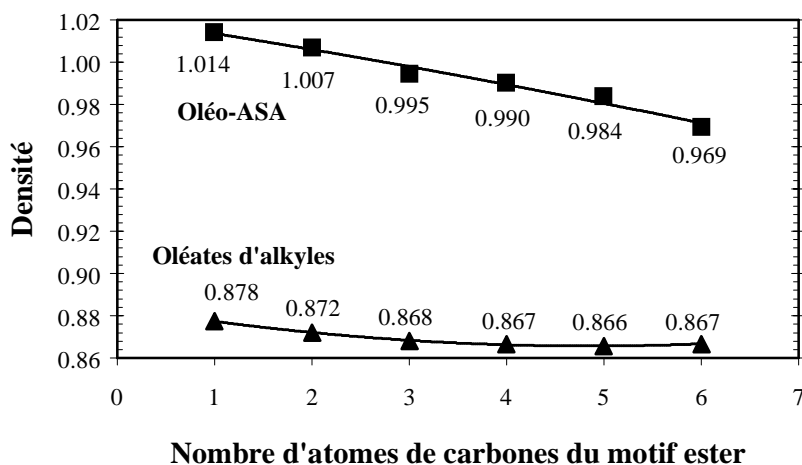


Figure 4-13 : Evolution des densités des oléates d'alkyles linéaires et des oléo-ASA en fonction de la longueur du motif ester terminal, à 20°C.

L'évolution décroissante de la densité des oléo-ASA en fonction de l'allongement du motif ester serait également liée à l'encombrement stérique croissant des fonctions esters et à leur polarité décroissante.

Pour des radicaux ramifiés ou cycliques, l'encombrement stérique généré se traduit par une diminution de la densité pour les oléates d'alkyles. On constate, avec les ASA, des densités pour les molécules ramifiées supérieures à celles des structures linéaires (Figure 4-14).

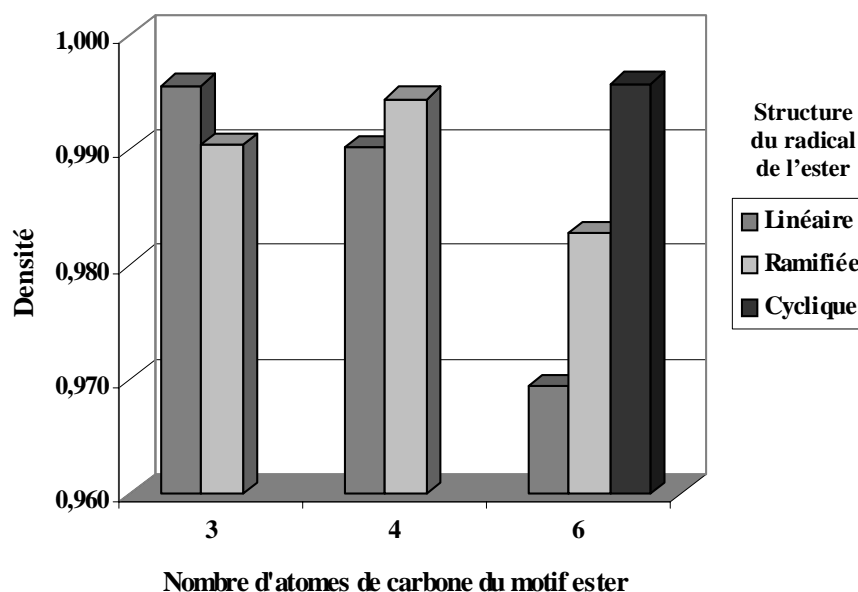


Figure 4-14 : Influence de la nature de la fonction ester sur la densité des oléo-ASA, à 20°C.

Afin de confirmer l'influence de la polarité de la molécule sur sa densité, nous avons comparé les valeurs de cette dernière pour l'ASAOM et les ASA d'acide oléique et d'octadéc-9-ène. La présence d'un motif terminal polaire, que ce soit un ester ou un acide carboxylique, provoque effectivement une augmentation notable de la densité de la molécule (Figure 4-15).

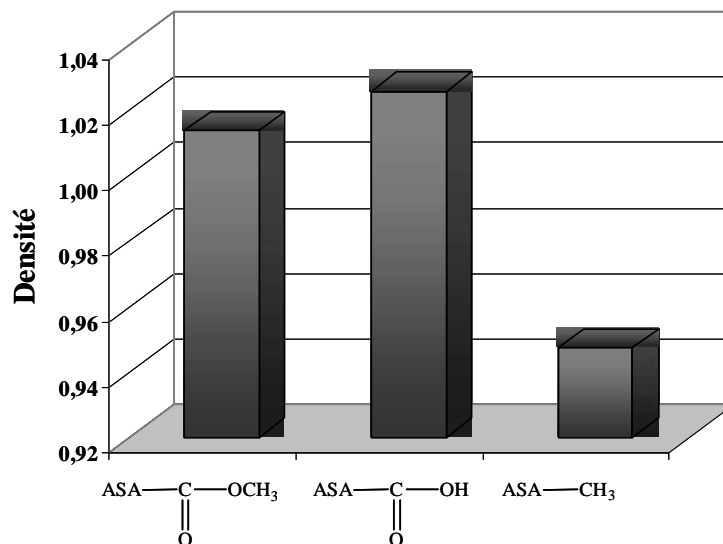


Figure 4-15 : Comparaison des densités des ASA selon la nature du motif ester terminal : ester, acide ou alcène, à 20°C.

De ce fait, pour une application en papeterie, la densité plus élevée des oléo-ASA par rapport à celle des molécules d'origine pétrochimique présente l'avantage d'avoir des molécules de densités plus proches de celle de l'eau. Leur mise en émulsion est donc facilitée. Ceci peut partiellement expliquer la stabilité des émulsions préparées avec les oléo-ASA lors des tests papetiers (cf. III.1.1.).

On peut également penser qu'il y aura une plus grande compatibilité entre les oléo-ASA et l'eau, même pour ceux ayant des chaînes hydrocarbonées longues à caractère hydrophobe. Par exemple, pour l'ASAOPr qui a démontré les meilleures propriétés de collage, sa densité égale à 0,995 est très proche de celle de l'eau et sa polarité lui confère une bonne compatibilité avec cette dernière.

Par contre, pour les ASA d'origine pétrochimique, le caractère hydrophobe de la chaîne hydrocarbonée n'est pas contrebalancé par la présence d'un motif polaire. La mise en émulsion de ces derniers nécessite donc l'ajout d'amidon cationique mais aussi d'un tensioactif. Une formulation différente avec moins d'amidon et de tensioactif pourrait peut-

être suffire pour préparer une émulsion stable avec un oléo-ASA, Le gain économique en additifs serait alors non négligeable. Ce point mériterait d'être vérifié dans l'avenir.

### 2.3. La couleur

Qu'ils soient d'origines pétrochimique ou végétale, les ASA sont connus pour être des molécules de couleur jaune vif, c'est le cas de nos oléo-ASA (Figure 4-16).

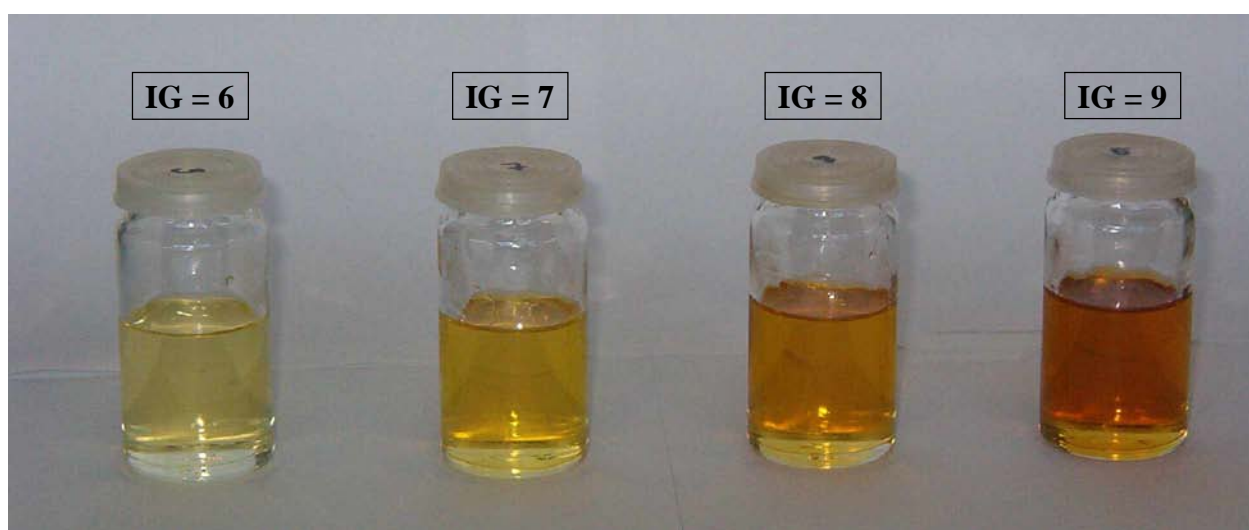


Figure 4-16 : Exemples des différentes colorations obtenues pour les oléo-ASA.

Le référentiel (L,a,b) permet de caractériser la couleur dans un espace en trois dimensions. L représente la clarté et s'échelonne entre 0 (noir) et 100 (blanc). Les paramètres a et b sont appelés coordonnées de chromicité et permettent de caractériser la couleur dans un plan dans lequel a et b indiquent le sens des couleurs : (+ a) va vers le rouge, (- a) vers le vert, (+ b) va vers le jaune et (- b) vers le bleu. Ces deux indices s'échelonnent entre -100 et +100. Le centre du domaine est achromatique. La couleur d'un échantillon est alors caractérisée par un point de l'espace couleur (L,a,b), obtenu par analyse spectrocromimétrique. Ce référentiel établi par la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) en 1976 est complété ici par la mesure de l'Indice Gardner, méthode normée<sup>(16)</sup>, très utilisé dans l'industrie des vernis, des résines ou des huiles<sup>(17)</sup>. Cet indice est déterminé par la comparaison entre la couleur de l'échantillon et celles de 18 références prédéfinies, balayant des couleurs allant du translucide (1) au marron très foncé (18), en passant par toute la gamme des jaunes et des orangés.

L'indice Gardner retenu est alors celui de la référence la plus proche de sa couleur. Cet indice est bien adapté à nos molécules puisqu'elles sont de couleur jaune vif.

Les caractéristiques colorimétriques issues d'une analyse dans le référentiel (L,a,b) et l'Indice Gardner de nos oléo-ASA sont données dans le Tableau 4-13.

Code	Oléate d'alkyle d'origine	Référentiel L,a,b			Indice Gardner
		L	a	b	
ASAOM	Oléate de méthyle	82	2	85	9
ASAOE70	Oléate d'éthyle	87	-5	85	5
ASAOE98		90	-4	70	8
ASAOE-a		99	-7	22	5
ASAOPr-e	Oléate de propyle	93	-10	53	7
ASAOPr-a		95	-7	35	5
ASAOB	Oléate de butyle	96	-11	52	7
ASAOPE	Oléate de pentyle	93	-8	57	7
ASAOH	Oléate d'hexyle	84	0	77	9
ASAOIPr-e	Oléate d'isopropyle	93	-7	45	6
ASAOIPr-a		90	-9	64	7
ASAOMPr	Oléate de méthylpropyle	93	-8	49	6
ASAOMPe	Oléate de méthylpentyle	81	4	72	8
ASAO2EH	Oléate de 2-éthylhexyle	90	-8	63	8
ASAO CY	Oléate de cyclohexyle	86	-3	70	8
ASAAO	Acide oléique	87	-4	86	9
ASAOD9	Octadéc-9-ène	91	-3	65	7

Tableau 4-13 : Etude colorimétrique des oléo-ASA.

Toutes les molécules étudiées présentent des similitudes quant à leurs indices de coloration. Leur clarté est élevée, ce qui indique que les produits secondaires, très foncés, ont été éliminés lors de la distillation. L'indice b est très largement positif tandis que l'indice a est proche de zéro. Dans une représentation de la chromaticité en fonction de la clarté (pour un indice a nul), des clartés (L) supérieures à 80 et des indices b supérieurs à 50 classent les oléo-ASA comme des liquides lumineux.

Les valeurs du référentiel L,a,b sont cohérentes avec des indices Gardner compris entre 5 et 9 et qui correspondent à une gamme allant de jaune clair à jaune orangé. Ces valeurs sont semblables à celles obtenues avec les ASA d'origine pétrochimique dont l'indice Gardner est de 8.

## 2.4. La température de fusion

La connaissance du comportement des oléo-ASA en fonction de la température est fondamentale pour définir les champs d'applications envisageables pour ces molécules. Nous connaissons déjà leurs températures d'ébullition sous pression réduite (cf. II.2.). Il nous reste à évaluer les températures en dessous desquelles ces composés se retrouvent sous forme solide (température de fusion) et les températures pour lesquelles ils se dégradent.

La température de fusion d'une molécule est liée étroitement à sa structure et à son arrangement moléculaire. D'après la littérature sur les corps gras<sup>(14)</sup>, à l'état solide, les chaînes grasses s'arrangent en zig-zag coplanaire et s'assemblent grâce à des interactions de type Van der Waals (London). On obtient alors un agencement de chaînes parallèles pour les zones non polaires. Les températures de fusion dépendent directement de ces agencements. Quand les interactions de type London entre les chaînes sont plus nombreuses comparées à celles qui existent entre les groupements polaires, leur influence sur les données thermodynamiques devient prépondérante. Ainsi, pour une même famille de composés, telle que les acides gras ou les esters méthyliques, les températures de fusion augmentent régulièrement en fonction de la longueur de la chaîne carbonée. Cette augmentation semble aussi être liée à la parité dans le nombre d'atomes de carbone de la chaîne.

Dans le cas de l'acide oléique, il existe une association moléculaire par liaisons hydrogènes entre les groupements  $\text{COOH}^{(14)}$ . Les chaînes parallèles suivent alors un enchaînement type « tête à tête » (Figure 4-17).

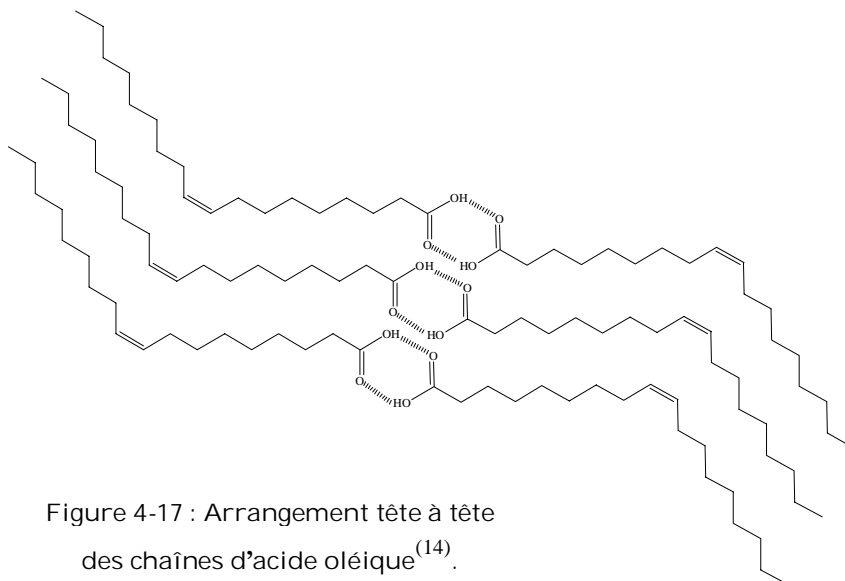


Figure 4-17 : Arrangement tête à tête des chaînes d'acide oléique<sup>(14)</sup>.

Dans le cas de l'oléate de méthyle, des études ont démontré l'existence d'une bicouche avec dimérisation et enchaînement « tête à tête » (Figure 4-18). Par contre, pour le stéarate d'éthyle, il existe un enchaînement « tête à queue », plus propice à la mobilité du groupement éthyle (Figure 4-19). Nous émettrons l'hypothèse qu'un enchaînement « tête à queue » est lui aussi envisageable pour les oléates d'alkyles de motif ester de longueur supérieure à C<sub>2</sub>. Le motif ester crée donc un encombrement stérique qui rend l'arrangement entre les chaînes moins compact. Seul l'oléate de méthyle, sous forme solide, aurait des chaînes assemblées « tête à tête ».

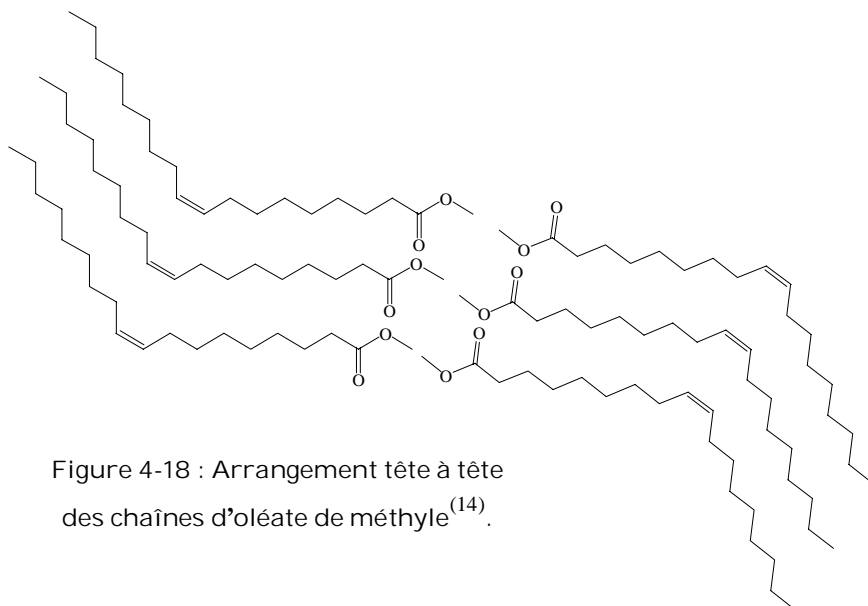


Figure 4-18 : Arrangement tête à tête des chaînes d'oléate de méthyle<sup>(14)</sup>.

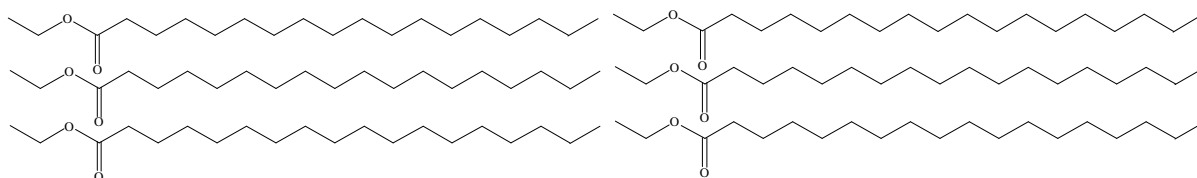


Figure 4-19 : Arrangement tête à queue des chaînes de stéarate d'éthyle.

Les températures de fusion ont été évaluées par la DSC (Differential Scanning Calorimetry) qui détecte les changements d'enthalpies lors de ce phénomène (Tableau 4-14).



Code	Nature de la molécule source	Tf oléate (°C)	$\Delta H_f$ oléate (J/g)	Tf oléo-ASA (°C)	$\Delta C_p$ oléo-ASA (J/g.K)
ASAOM	oléate de méthyle	-22,6	114	-63,8	0,51
ASAOE-a	oléate d'éthyle	-24,3	80	-66,4	0,56
ASAOPr-a	oléate de propyle	-32,8	24	-68,2	0,53
ASAOB	oléate de butyle	-35,5	35	-70,0	0,50
ASAOPe	oléate de pentyle	-31,9	58	-71,8	0,57
ASAOH	oléate d'hexyle	-25,8	74	-71,2	0,57
ASAOIPr-a	oléate d'isopropyle	-19,2	5	-63,5	0,51
ASAOMPr	oléate de méthylpropyle	-24,5	1	-60,6	0,45
ASAOMPe	oléate de méthylpentyle	-18,7	2	-66,2	0,49
ASAO2EH	oléate de 2-éthylhexyle	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
ASAOCH	oléate de cyclohexyle	-37,0	33	N.D.	N.D.
ASAAO	acide oléique	16,0	N.D.	-44,7	0,46

Tableau 4-14 : Températures de fusion des oléates d'alkyles et des oléo-ASA déterminées par DSC.

Ø Concernant les oléates d'alkyles linéaires, seules les températures de fusion des oléates de méthyle, éthyle et butyle ont été données dans la littérature<sup>(18)</sup>. Elles sont respectivement égales à -19,9°C, -19,5°C et -26,4°C. Les programmes de températures liés à ces déterminations ne sont pas précisés.

Nous avons mesuré la température de fusion des oléates d'alkyles que nous avons synthétisés mais aussi celle des oléates d'alkyles étalons (méthyle, éthyle et propyle) avec le même programme de température. Ces étalons sont des produits commerciaux, de pureté supérieurs à 99%, normalement utilisés pour l'étalonnage en chromatographie. Chaque température de fusion mesurée est la moyenne entre deux valeurs. La reproductibilité des résultats a été testée sur l'oléate de méthyle étalon pour lequel cinq mesures consécutives ont permis d'estimer la température de fusion à -18,9°C +/- 0,2°C.

La comparaison entre les températures de fusion des produits de synthèse et des étalons pour ces oléates d'alkyles linéaires est représentée dans la Figure 4-20.

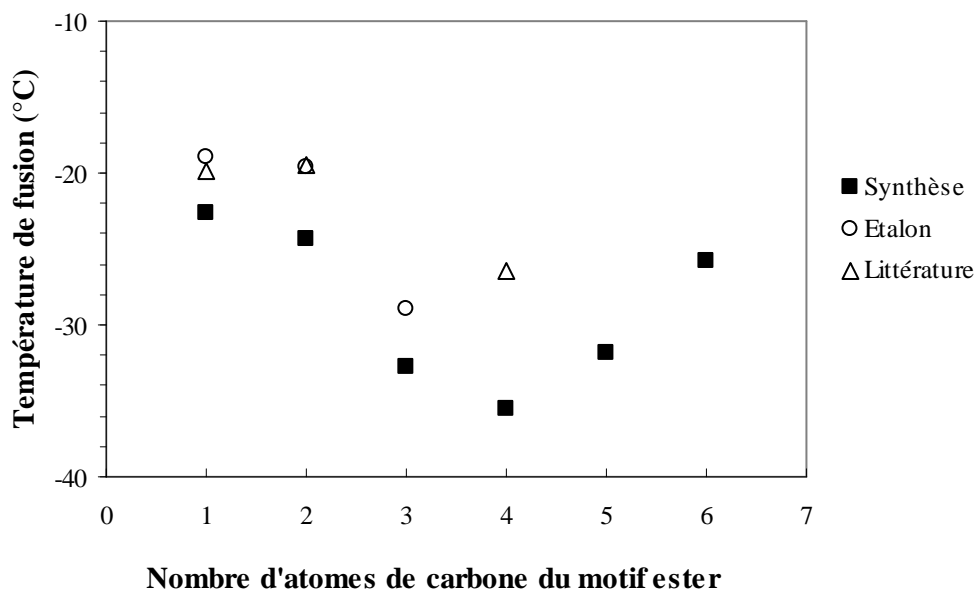


Figure 4-20 : Comparaison des températures de fusion des oléates d'alkyles linéaires synthétisés et étalons en fonction du nombre d'atomes de carbone du motif ester.

Les températures de fusion des trois oléates étalons suivent le même profil que celui des oléates de synthèse. Puisque les oléates de synthèse contiennent environ 10% d'autres esters résiduels, il est normal d'obtenir pour ces derniers des températures de fusion différentes de celles des étalons.

Pour les oléates d'alkyles linéaires, l'évolution de la température de fusion en fonction du nombre d'atomes de carbones du motif ester suit une parabole dont le minimum est atteint pour l'oléate de butyle. Ce dernier serait donc la molécule pour laquelle l'arrangement des chaînes serait le moins ordonné. En allongeant le motif ester, l'encombrement stérique en bout de chaîne augmente et la polarité diminue. Au dessus de 4 atomes de carbone, le motif ester retrouve une cohésion et peut s'arranger sous forme de chaînes parallèles. La température de fusion remonte.

L'équation de cette parabole est :

$$- \mathbf{Tf} = \mathbf{1,56 x^2 - 12,1 x - 10,1} \quad (R^2 = 0,8361) \quad \text{pour des chaînes de } \mathbf{CH_3} \text{ à } \mathbf{C_6H_{13}}$$

En considérant que l'oléate de méthyle peut être exclu puisque ses chaînes sont les seules à être arrangées en tête à tête, l'équation de la parabole devient :

$$- \mathbf{Tf} = \mathbf{2,54 x^2 - 20,5 x + 6,3} \quad (R^2 = 0,9853) \quad \text{pour des chaînes de } \mathbf{C_2H_5} \text{ à } \mathbf{C_6H_{13}}.$$

Une confirmation de cette évolution de type parabolique peut être apportée par l'étude théorique des stéarates d'alkyles<sup>(18)</sup> pour lesquels les températures de fusion suivent l'équation :  $T_f = 1,39 x^2 - 10,8 x + 48,8$  ( $R^2 = 0,9913$ ) pour des chaînes de  $CH_3$  à  $C_5H_{11}$ .

Dans ce cas, le minimum est aussi atteint pour l'ester butylique.

Les  $\Delta H_{\text{fusion}}$  des oléates peuvent eux aussi être modélisés par une parabole du second degré avec un minimum en  $C_4$ . Les interactions les plus faibles entre les molécules pour l'oléate de butyle sont donc bien confirmées.

∅ Les températures de fusion des oléo-ASA ont été déterminées au Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse, à l'aide d'une DSC pouvant atteindre de basses températures (Tableau 4-14). Les profils des courbes obtenues sont donnés en Partie expérimentale. Les  $\Delta C_p$  (capacités calorifiques) relevés sont très faibles de l'ordre de 0,5 J/g.K, ce qui laisserait penser que la transition mesurée n'est pas exactement une fusion mais plutôt un état mésomorphe précédant l'état liquide ordonné. Dans un souci de simplification, nous ferons ici un abus de langage en appelant *fusion* ce phénomène très particulier intermédiaire entre la transition vitreuse et la fusion.

Le greffage du motif anhydride est accompagné d'un abaissement des températures de fusion compris entre 30°C et 50°C. Les oléo-ASA restent donc à l'état liquide jusqu'à des températures très basses, inférieures à -60°C, contrairement aux oléates d'alkyles qui deviennent solides vers -25°C. Ceci nous laisse penser que nos molécules pourraient être intéressantes dans le domaine des biolubrifiants.

Les températures de fusion des oléo-ASA devraient être supérieures à celles des oléates puisque les composés de configuration *trans* sont normalement plus stables que ceux de configuration *cis*. Or, dans notre cas, le changement de configuration *cis* à *trans* est accompagné du greffage d'un motif anhydride encombrant, très polaire et augmentant la masse molaire (+25%). L'empilement des différentes chaînes est fortement gêné par cette ramification, ce qui se traduit par une diminution des températures de fusion.

L'allongement du motif ester des oléo-ASA se traduit globalement par une diminution de la température de fusion (Figure 4-21) selon l'équation suivante :

$$T_f = 0,286 x^2 - 3,57 x - 60,4 \quad (R^2 = 0,984)$$

Le minimum de la parabole est atteint pour l'ASAOPe.

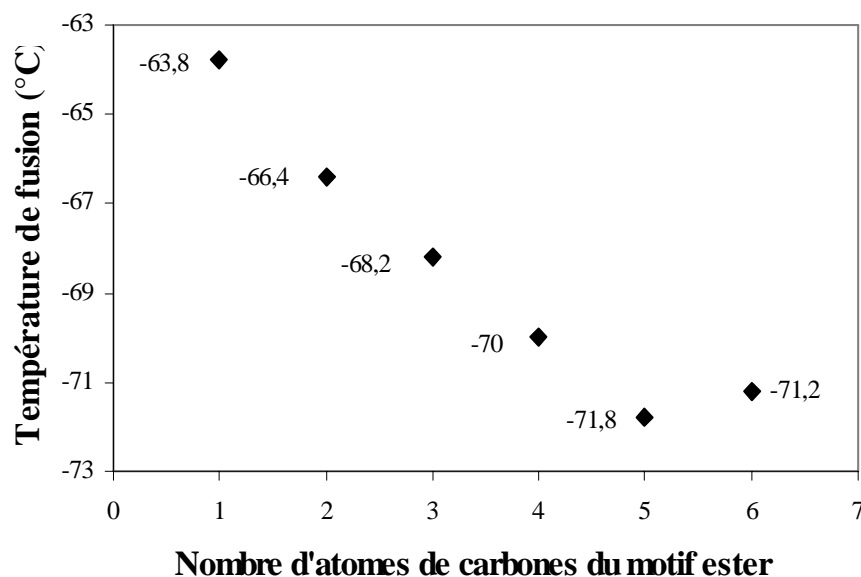


Figure 4-21 : Evolution de températures de fusion des oléo-ASA d'alkyles linéaires en fonction du nombre d'atomes de carbones du motif ester.

Outre le motif anhydride, la présence d'un groupement ester accroît l'encombrement stérique et diminue la polarité de la molécule. L'empilement entre les différentes chaînes est alors moins compact. Pour des motifs esters contenant au moins 6 atomes de carbone, nous supposons que cet arrangement entre les chaînes est favorisé puisque les chaînes alkyles des motifs esters peuvent se placer parallèlement entre elles. L'ASAOH pourrait ainsi être considéré comme une molécule constituée de deux chaînes carbonées importantes.

Plus généralement, nous pouvons penser qu'à l'état solide les chaînes d'oléo-ASA se placent dans des plans parallèles (ce qui est favorisé par la présence d'une configuration *trans*) avec un enchaînement tête à queue afin de faciliter la mobilité des fonctions esters terminales entre elles. Les motifs anhydrides se positionnent de part et d'autre de ces plans afin de minimiser les phénomènes d'encombrement stérique.

Par ailleurs, la comparaison des températures de fusion de l'ASAAO (-44,7°C) et de l'ASAO (-63,8°C) démontre le caractère stabilisateur de la fonction acide carboxylique grâce à sa capacité à former des liaisons hydrogène intermoléculaires.

Il est à noter également qu'un ASA de motif ester terminal ramifié présente une température de fusion supérieure à celle d'un homologue linéaire (Figure 4-22). Il en est de

même pour les oléates d'alkyles. Les motifs ramifiés étant plus stables que ceux linéaires, leurs températures de fusion seront donc plus élevées.

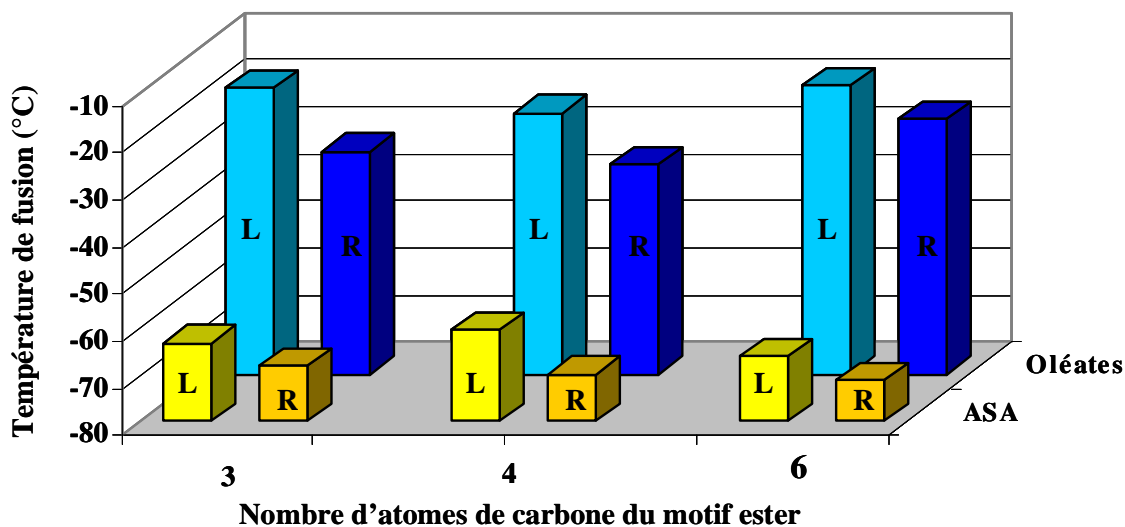


Figure 4-22 : Comparaison des températures de fusion des oléo-ASA et des oléates d'alkyles linéaires et ramifiés en fonction du nombre d'atomes de carbones du motif ester ; L=linéaire, R=ramifié.

L'avantage d'avoir des molécules liquides jusqu'à des températures très basses permet d'envisager d'utiliser les oléo-ASA non seulement en tant que biolubrifiants mais aussi comme agents plastifiants, anticorrosion ou encore additifs dans les peintures.

## 2.5. La température de dégradation

Quelle que soit l'application envisagée pour les oléo-ASA, il est préférable que ces composés restent stables dans une plage de température la plus large possible.

Pour évaluer cette stabilité thermique, nous avons réalisé des tests par analyse thermogravimétrique et thermique différentielle (ATG/ATD) sous hélium (gaz inerte) et sous air (gaz réactif) au Laboratoire de Chimie de Coordination préalablement cité (cf Partie Expérimentale).

Rappelons que l'analyse ATG mesure les variations de masse de l'échantillon en fonction de la température et que celles-ci sont le résultat des transformations physiques (évaporation, fusion...) et/ou chimiques (dégradation thermique ou oxydative...) du composé analysé.

Cette analyse est complétée par le tracé des courbes d'ATD, qui nous renseigne sur la nature endothermique ou exothermique des changements de masses observés.

A titre d'exemple, les Figures 4-23 et 4-24 représentent deux thermogrammes réalisés sous hélium et sous air pour l'ASAOB.

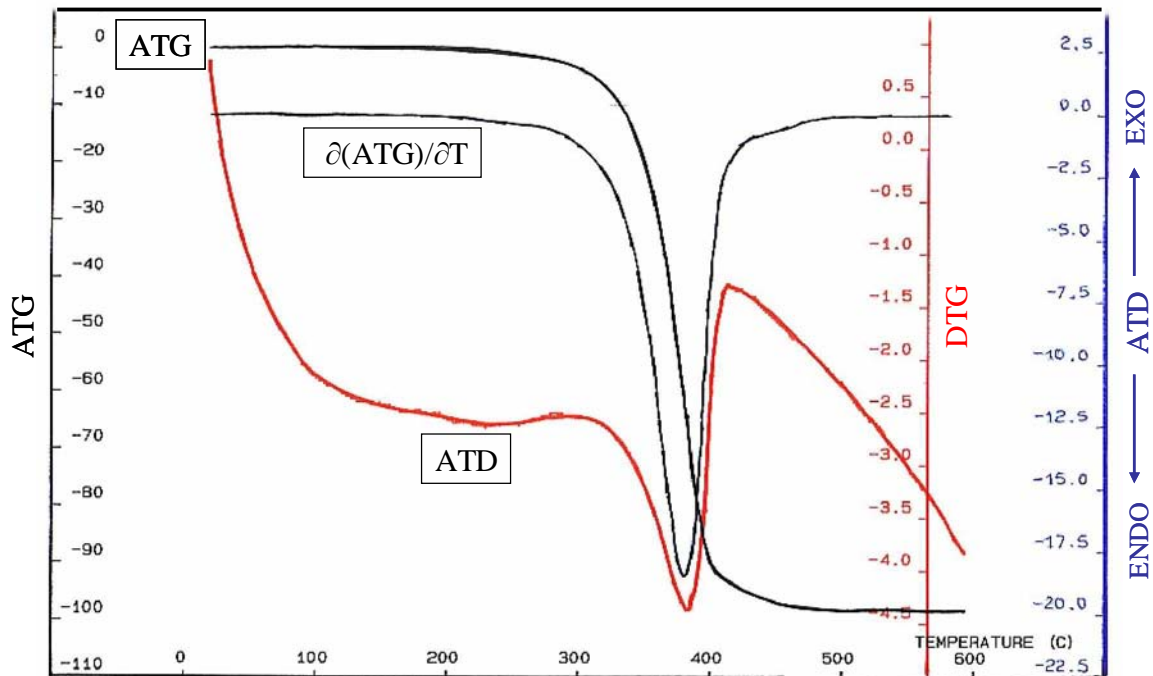


Figure 4-23 : Thermogrammes (ATG, DTG et ATD) de l'ASAOB sous hélium.

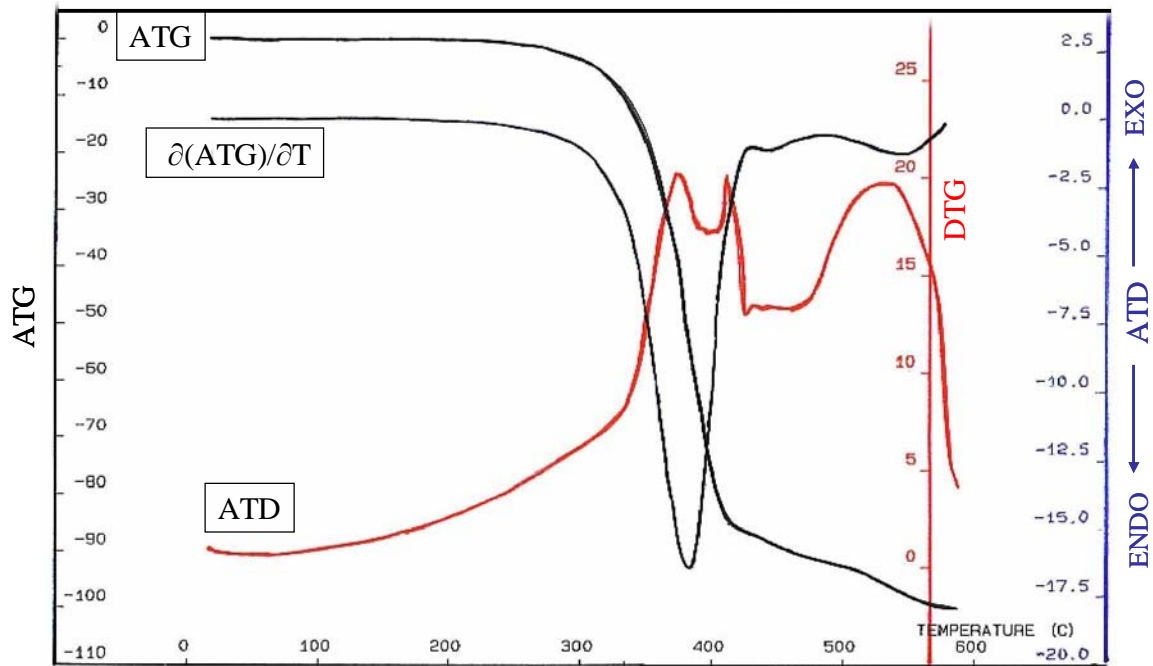


Figure 4-24 : Thermogrammes (ATG, DTG et ATD) de l'ASAOB sous air.

- L'ATG est la courbe thermogravimétrique (perte de masse).
- La DTG est la courbe dérivée de la précédente.
- L'ATD est la courbe thermique différentielle.

L'analyse thermique différentielle sous hélium présente un pic endothermique simple à 383°C, attribuable à la dégradation thermique du composé. Par contre, sous air, l'oxygène produit des réactions d'oxydation (pics exothermiques). On note la superposition de pics endothermiques qui peuvent correspondre à l'évaporation des produits volatils créés lors de l'oxydation et lors de la dégradation thermique des composés analysés.

Sur les courbes ATG et DTG, sous air et sous hélium, nous avons pu mesurer (Tableau 4-15) :

- $T_{10}$  : température pour laquelle on constate une perte de masse de 10%.
- $T_{50}$  : température pour laquelle on constate une perte de masse de 50%. Cette température correspond au point d'inflexion de la courbe ATG et donc au sommet du pic de la courbe DTG. Nous la considérerons comme étant la température de décomposition de nos composés.

Code	Nature de la molécule d'origine	$T_{50}$ : Température de dégradation (°C)		$T_{10}$ (°C)	
		Sous He	Sous Air	Sous He	Sous Air
ASAOM	oléate de méthyle	363	380	316	343
ASAOE-a	oléate d'éthyle	365	383	316	338
ASAOPr-a	oléate de propyle	377	380	337	327
ASAOB	oléate de butyle	377	384	332	332
ASAOPe	oléate de pentyle	381	389	341	352
ASAOH	oléate d'hexyle	384	397	306	343
ASAOIPr-a	oléate d'isopropyle	361	366	327	321
ASAOMPr	oléate de 1-méthylpropyle	368	366	312	325
ASAOMPe	oléate de 1-méthylpentyle	372	365	328	N.D.
ASAO2EH	oléate de 2-éthylhexyle	381	348	294	285
ASAOCH	oléate de cyclohexyle	373	372	310	329
ASAAO	acide oléique	357	376	291	327

Tableau 4-15 : Températures de décomposition des oléo-ASA déterminées par ATG.

Sous air ou sous hélium, les ASA ne se décomposent qu'à des températures supérieures à 300°C ( $T_{10}$ ) ou à 350°C ( $T_{50}$ ). Ce sont donc des composés stables à températures relativement hautes. Ainsi, quelles que soient les applications envisagées, les oléo-ASA seront particulièrement intéressants pour leur stabilité thermique.

Les oléates d'alkyles n'ont pas été analysés par ATG. En revanche, les températures de décomposition ( $T_{50}$ ) des oléates d'octyle et de 2-éthylhexyle sont données dans les travaux de LACAZE<sup>(19)</sup>. Celles-ci sont de 320°C sous air. Les oléo-ASA sont donc plus stables que les oléates d'alkyles. La présence du motif anhydride succinique, qui augmente la masse molaire de la molécule de 25%, permet d'avoir une stabilité thermique améliorée de 40°C. De plus, la ène-réaction a permis de former des oléo-ASA de configuration *trans* qui sont par nature plus stables que les molécules d'origine de configuration *cis*.

L'allongement du motif ester se traduit par une augmentation de la température de décomposition de l'oléo-ASA (Figure 4-25). Une nette amélioration de la stabilité thermique sous air est obtenue pour des groupements esters ayant 5 ou 6 atomes de carbones.

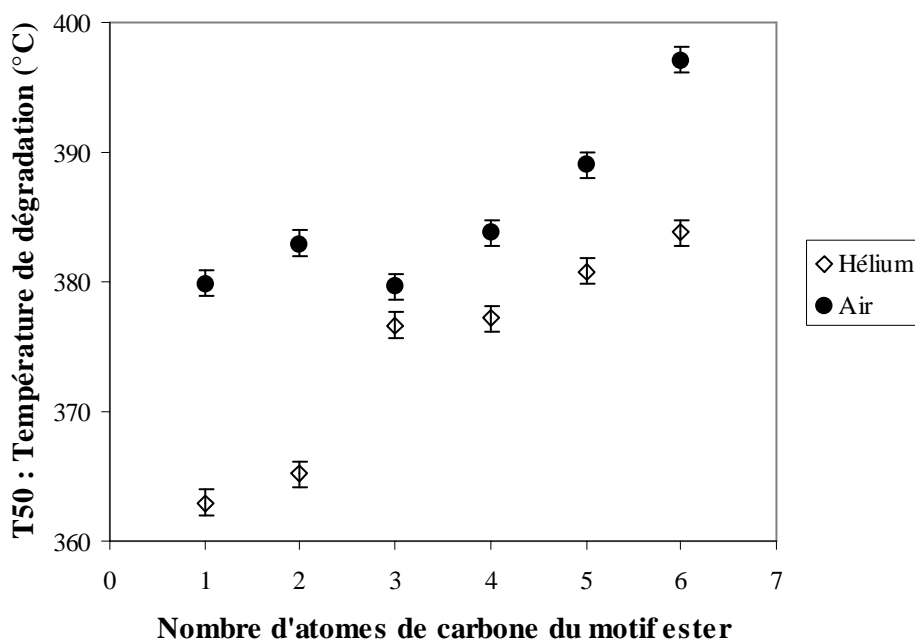


Figure 4-25 : Températures de dégradation ( $T_{50}$ ) des oléo-ASA d'alkyles linéaires en fonction du nombre d'atomes de carbones de la fonction ester.

Les températures de décomposition des oléo-ASA ramifiés sont inférieures à celles des oléo-ASA linéaires (Figure 4-26). Ceci n'est pas surprenant puisque les motifs esters ramifiés se décomposent à hautes températures pour former des alcènes (cf. II.3.1.).



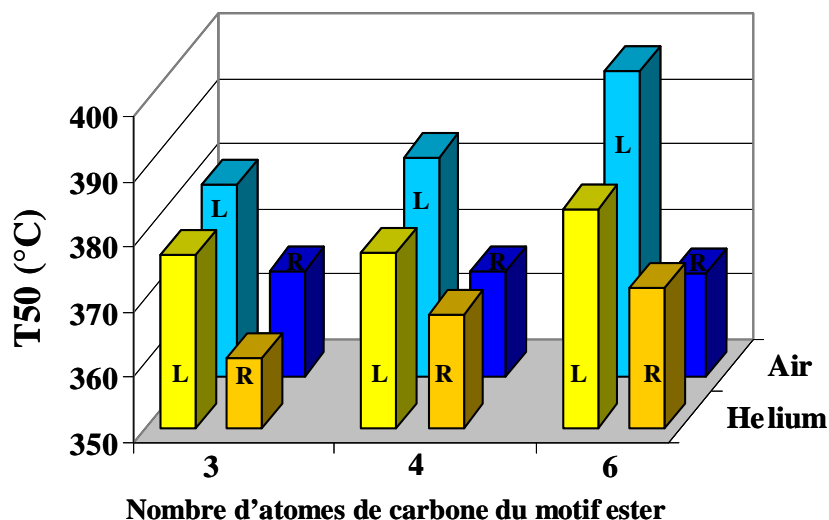


Figure 4-26 : Influence de la ramification sur la températures de dégradation ( $T_{50}$ ) des oléo-ASA d'alkyles sous air et sous hélium ; L=linéaire, R=ramifié.

## 2.6. L'indice HLB

Les oléo-ASA sont constitués d'une longue chaîne hydrocarbonée hydrophobe et de deux groupements plus hydrophiles : l'ester et l'anhydride succinique. De ces différences de polarités dépend le comportement de ces molécules en tant que tensioactif.

Plus généralement, les propriétés tensioactives d'une molécule dépend<sup>(20)</sup> :

- de l'importance relative de la partie hydrophile et lipophile, c'est-à-dire de la balance hydrophile-lipophile : HLB (hydrophilic lipophilic balance),
- de la structure de la partie hydrophobe qui conditionne les propriétés mécaniques des films interfaciaux et la valeur de la concentration critique micellaire,
- de la nature du groupement hydrophile, responsable des phénomènes d'adsorption et de compatibilité en solution.

Les produits tensioactifs sont classés selon le caractère ionique de leur partie hydrophile : non ionique, anionique, cationique ou amphotère. Les oléo-ASA sont des composés non ioniques.

Les valeurs de HLB sont représentatives de l'attraction d'une molécule pour une phase aqueuse ou huileuse. Une valeur élevée de HLB correspond à une fraction hydrophile

prédominante tandis qu'une valeur faible correspond à une molécule lipophile. Les valeurs de HLB varient de 0 à 20. Aux environs de 10, il y a équilibre entre les caractères hydrophile et lipophile. Ces valeurs permettent d'appréhender les domaines d'application (Tableau 4-16) :

HLB	Solubilité dans l'eau	Applications
< 3	Insoluble	Films à l'interface, antimoussants
3-6	Dispersion grossière	Emulsifiants eau dans huile (E/H)
7-9	Dispersion laiteuse	Agents mouillants, moussants
9-12	Dispersion translucide	Emulsifiants huile dans eau (H/E)
13-15	Soluble	Détergents
15-18	Soluble	Solubilisants

Tableau 4-16 : Solubilité des agents de surface dans l'eau et applications selon la valeur de leur HLB<sup>(21)</sup>.

Pour les agents de surface non ioniques, les valeurs de HLB sont calculées selon la relation de GRIFFIN: <sup>(21)</sup>

$$HLB = 20 (M_H/M)$$

Où  $M_H$  = masse molaire du groupement hydrophile (g/mol)

et  $M$  = masse molaire de la molécule (g/mol).

Grâce à cette relation, nous avons pu estimer les HLB des oléates d'alkyles et des oléo-ASA (Tableau 4-17).

Code	Nature de la molécule d'origine	HLB oléate d'alkyle	HLB oléo-ASA
ASAOM	oléate de méthyle	3,0	5,9
ASAOE	oléate d'éthyle	2,8	5,7
ASAOPr	oléate propyle	2,7	5,5
ASAOB	oléate de butyle	2,6	5,3
ASAOPe	oléate de pentyle	2,5	5,2
ASAOH	oléate d'hexyle	2,4	5,0
ASAOIPr	oléate d'isopropyle	2,7	5,5
ASAOMPr	oléate de 1-méthylpropyle	2,6	5,3
ASAOMPe	oléate de 1-méthylpentyle	2,4	5,0
ASAO2EH	oléate de 2-éthylhexyle	2,2	4,7
ASAOCH	oléate de cyclohexyle	2,4	5,0
ASAAO	acide oléique	3,2	6,2
ASAO9	octadéc-9-ène	0,0	4,1

Tableau 4-17 : Balance hydrophile lipophile des oléates d'alkyles et des oléo-ASA par la méthode de Griffin<sup>(21)</sup>.

Un ASA d'origine pétrochimique ne portant qu'un seul groupement hydrophile est caractérisé par un HLB plus faible que ceux des oléo-ASA. De ce fait, il aura une moins bonne compatibilité avec l'eau. Pour la préparation d'émulsions en papeterie, les oléo-ASA seront plus facilement émulsifiables de par leur caractère polaire plus important. Cet avantage pourra bien entendu être également exploité pour d'autres applications dans lesquelles les oléo-ASA sont utilisés en phase aqueuse.

∅ Les HLB des oléates et des oléo-ASA sont directement liées à la polarité du groupement ester. Le caractère polaire décroît linéairement en fonction du nombre d'atomes de carbones présents dans ce dernier (Figure 4-27). Les équations sont :

$$\text{HLB} = -0,11x + 3,06 \quad (R^2 = 0,997) \quad \text{pour les oléates d'alkyles}$$

$$\text{et HLB} = -0,18x + 6,06 \quad (R^2 = 0,9953) \quad \text{pour les oléo-ASA.}$$

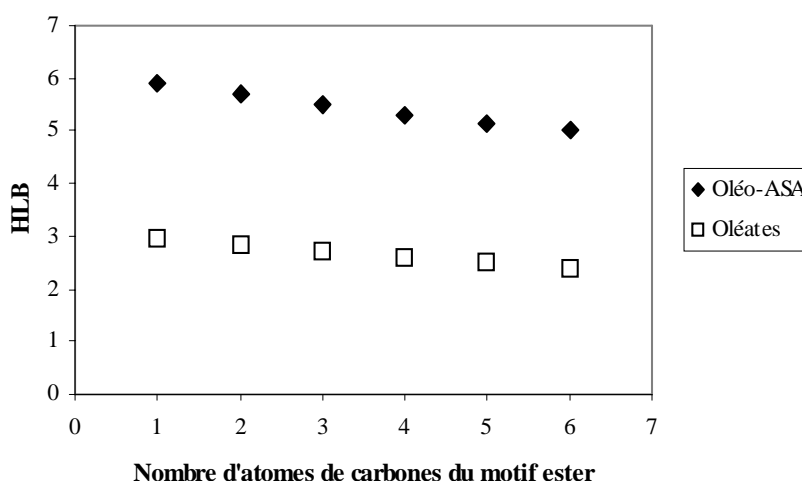


Figure 4-27 : Evolution de la balance hydrophile lipophile des oléates d'alkyles et des oléo-ASA en fonction de la longueur du motif ester.

Nous constatons que la présence du motif anhydride sur la chaîne oléate apporte un caractère polaire. Les oléo-ASA restent tout de même des molécules à tendance lipophile. Les valeurs des HLB sont augmentées d'environ 3 points. Bien que les oléates d'alkyles soient théoriquement insolubles dans l'eau, les oléo-ASA sont suffisamment polaires pour envisager une application comme émulsifiants eau dans l'huile.

- - - -

A travers l'évaluation des différentes propriétés physico-chimiques, nous constatons que les modifications entre les différentes structures chimiques des oléo-ASA sont à l'origine des différences de propriétés observées. Que ce soit par le greffage du motif anhydride, la configuration *trans* finale ou la longueur du motif ester, chaque ASA a des caractéristiques différentes des oléates d'alkyles qui ont servi à leur préparation.

Ainsi, des applications différentes pourront être envisagées en fonction de la molécule concernée. Outre l'usage en tant qu'agent de collage en papeterie, nous pouvons envisager des utilisations en tant que biolubrifiants, additifs dans les formulations cosmétiques ou pour plastifiants. Toutefois, pour chacune d'entre elles, des analyses complémentaires devront être effectuées afin de valider l'usage d'un oléo-ASA à la place d'un ASA d'origine fossile dans la plupart des cas.

## REFERENCES

1. WOLLENBERG R.H. Process for the preparation of alkenyl succinic anhydrides. US 4,388,471 (1983).
2. FISCHER E.R., ALFORD J.A. and BOYD P.G. Acid-anhydride esters as oil field corrosion inhibitors. US 5,292,480 (1994).
3. MORARD M., VACA-GARCIA C., BORREDON E., GASET A., LEMOR A. and MAISONABE P. Procedure for treatment of a lignocellulosic material, in particular wood, for its preservation and improvement of its mechanical properties, and the material obtained. FR 2833202 (2003).
4. BINET D., GATEAU P. and DURAND J.P. Procédé de fabrication d'anhydrides alkenyls ou polyalkenyls succiniques sans formation de résines. EP 727,445 (1996).
5. BENTLEY J. The use of oils and fatty acids in paints and surface coatings. In *Lipid Technologies and Applications*; Gunstone F.D.; Padley F.B. Eds.; DEKKER, M.: New York: 711-736 (1997).
6. ESLAMI E. Contribution à l'étude des produits d'addition de l'anhydride maléique avec l'acide oléique et de certains de leurs dérivés. *Journal Recherches CNRS Laboratoire de Bellevue Paris 61*: 333-355 (1962).
7. POUCHERT C.J. The Aldrich Library of Infrared Spectra ; 2nd Ed., (1978).
8. NAHM S.H. and CHENG H.N. Transition-state and stereochemistry of the ene reaction between olefins and maleic anhydride. *J. Org. Chem.* 51: 5093-5100 (1986).

9. METZGZER J.O. and BIERMANN U. Produkte der thermischen En-Reaktion von ungesättigten Fettstoffen und Maleinsäureanhydrid. *Fat Sci. Technol.* 96: 321-323 (1994).
10. FRIEDBOLIN H. Basic one and two dimensional NMR spectroscopy; VCH Publisher: New York, 1991; pp. 125-141.
11. GIRARDEAU S. "Etude de réactions d'estérification et de transestérification de fibres, fils et tissus de coton à l'aide de réactifs gras, en vue de leur conférer un caractère hydrophobe". Thèse de Doctorat. Institut National Polytechnique. Toulouse (2000).
12. BEILSTEIN. MDL Crossfire Commander V6. (Mai 2003).
13. RIGAUDY J. Constantes physico-chimiques. In *Techniques de l'ingénieur*; IstraBL Ed.: Schiltigheim, Vol. K2 (1995).
14. KARLESKIND A. Oils and Fats Manual; Lavoisier Publishing: Paris, Vol. 1-2 (1992).
15. NF-75-111. Détermination de la densité relative à 20°C. *AFNOR Paris*(1982).
16. NF-20-030. Liquides transparents : Appréciation visuelle de la coloration à l'aide de l'échelle de couleur Gardner. *AFNOR Paris*(1985).
17. STUMP J.H. Quality control (tall oil, rosin, and fatty acids). In *Naval Stores*; ZINKEL D.F.; RUSSELL J. Eds.; Pulp Chemicals Association: New York: 850-869 (1989).
18. HANDBOOK Handbook of chemistry and physics ; 58th Ed; CRC Press: USA, (1977-78).
19. LACAZE-DUFAURE C. Comparison of the thermal behaviour of some fatty esters and related ethers by TAG-DTA analysis. *Thermochimica Acta* 338: 77-83 (1999).

20. JOHNSON R.W. and FRITZE E. Fatty acids in industry. Processes. Properties. Derivatives. Applications.: New York, (1989).
  
21. PUISIEUX F. and SEILLER M. Galenica. Les systèmes dispersés. Agents de surface et émulsions.: Paris, (1983).





## Conclusion générale



Notre objectif a été de synthétiser un nouvel agent de collage performant d'origine végétale, c'est-à-dire un composé permettant de limiter la pénétration de l'eau dans le papier. L'obtention de ces nouvelles molécules a été basée sur la réaction entre l'anhydride maléique et des esters d'huiles végétales. Ces composés appartiennent à la famille des anhydrides alkényles succiniques et ceux d'origine végétale sont dénommés oléo-ASA. Leur utilisation en tant qu'agent de collage repose sur la formation de liaisons esters entre la fonction anhydride de l'ASA et les hydroxyles de la cellulose du papier. Les chaînes grasses alkényles, réparties symétriquement autour de la double liaison recouvrent les fibres de cellulose et forment une surface hydrophobe.

Les ASA pétrochimiques les plus performants pour le collage sont ceux provenant d'alcènes de  $C_{16}$  à  $C_{20}$ . La synthèse des oléo-ASA a donc été menée sur des esters d'acides gras riches en chaînes  $C_{18:1}$ . Nous avons ainsi démontré qu'il est possible de synthétiser les oléo-ASA à partir de nombreuses sources végétales commerciales telles que les oléates d'alkyles commerciaux de tournesol, de tournesol oléique ou de colza. Nous avons ajouté à notre étude les oléo-ASA issus d'oléates d'alkyles, préalablement synthétisés par nos soins par estérification de l'acide oléique, par acylation par le chlorure d'oléoyl ou par transestérification de l'ester méthylique de tournesol oléique. Tous ces oléo-ASA synthétisés ont ensuite été purifiés par distillation sous pression réduite. Nous avons ainsi préparé 28 oléo-ASA.

Les tests de collage du papier réalisés avec ces 28 composés ont été menés à l'échelle du laboratoire dans les conditions classiques de mise en œuvre de leurs homologues fossiles. Les capacités de collage ont été évaluées par le test Cobb<sub>60</sub>.

Parmi les 28 molécules testées, 3 oléo-ASA ont des capacités de collage équivalentes à celles des ASA d'origine pétrochimique. Ce sont les ASA d'oléate d'éthyle (ASAOE), d'isopropyle (ASAOIPr) et surtout de propyle (ASAOPr) synthétisés à partir de molécules ayant les caractéristiques suivantes :

- Composition maximale en chaînes  $C_{18:1}$  avec l'insaturation centrale
- Composition exempte de fonctions acides carboxyliques
- Issu d'un oléate d'alkyle de motif ester terminal en  $C_2$  ou  $C_3$ .

Ces caractéristiques sont cohérentes avec la synthèse d'oléo-ASA à partir d'esters de tournesol hautement oléique, qui représentent une ressource en plein développement.

Dans le cas de l'ASAOE et de l'ASAOPr, les conditions de synthèse optimales correspondent à une température de 220-235°C et un ratio molaire ( $n_{MAH}/n_{OA}$ ) de 1,3-1,5. Elles pourraient être extrapolées à priori à tous les ASA d'oléates linéaires. Par contre, pour l'ASAOIPr, la température ne doit pas excéder 220°C pour des ratios molaires supérieurs à 1,5 sinon la fonction ester ramifiée se décompose en alcène.

En ce qui concerne la purification du milieu réactionnel brut, les méthodes testées : purification par solvant, ultrafiltration, distillation flash n'ont pas permis d'aboutir à des niveaux de pureté suffisants. La distillation sous pression réduite reste donc la méthode la plus efficace.

Ces conditions de synthèse et de purification nous ont permis de produire un kilogramme d'ASAOPr afin de procéder à une étude pilote sur une tonne de papier. Cet essai effectué en présence d'amidons cationiques traditionnellement utilisés avec des ASA d'origine fossile, a démontré que l'ASAOPr pouvait être un agent de collage efficace. Il a été utilisé en quantité 1,5 fois supérieure. Une optimisation de la formulation utilisée permettrait certainement de réduire cette valeur.

Les oléo-ASA présentent des avantages indiscutables comparés aux ASA pétrochimiques pour ce type d'application. Tout d'abord, leurs comportements en émulsion : répartition granulométrique, coloration, tenue de l'émulsion ou rétention dans la feuille, sont identiques à ceux de leurs homologues d'origine fossile.

De plus, les oléo-ASA, de masse molaire environ 20 % plus élevée, sont moins volatils. Le stripping (entraînement par la vapeur d'eau) est divisé par un facteur de 10, ce qui réduira la quantité de dépôts dans les conduites d'aération.

Enfin, une étude comparative des cinétiques d'hydrolyse de la fonction anhydride des ASA traditionnels et des oléo-ASA a permis de démontrer que nos composés s'hydrolysaient en moyenne deux fois plus lentement. Ceci peut être lié à la position centrale de la fonction anhydride, protégée par les chaînes aliphatiques, alors qu'elle a une position plus accessible dans le cas des ASA pétrochimiques. Cet avantage conduira à un meilleur stockage dans le temps sans crainte de formation de fonctions diacides néfastes au collage.

Ainsi, les oléo-ASA présentent de nombreux avantages pour une application en tant qu'agent de collage. Ils permettent de répondre au cahier des charges prévu par nos partenaires industriels tout en ayant des avantages supplémentaires. Nos oléo-ASA se placent

ainsi sur un marché en pleine expansion que ce soit en Europe ou en Amérique du Nord. Ils permettent à la fois de valoriser une ressource agricole renouvelable et de donner un label « vert » à un additif utilisé en papeterie.

Actuellement, les applications développées pour les oléo-ASA se limitent aux ASA issus des huiles, des acides gras ou de leurs esters méthyliques, ce qui implique qu'un vaste champ d'applications peut être envisagé pour les nouvelles molécules issues d'oléates d'alkyles avec des motifs esters variables.

Afin de cerner les nouveaux usages possibles, nous avons effectué plusieurs caractérisations physico-chimiques de nos molécules et nous avons établi des corrélations structures-propriétés.

Nous avons constaté que les variations structurales des oléo-ASA influencent les propriétés observées. En particulier, le greffage du motif anhydride, la passage d'une configuration *cis* à une configuration *trans* lors de la ène-réaction et la longueur du motif ester, sont responsables des caractéristiques des oléo-ASA. Celles-ci sont différentes de celles des oléates d'alkyles qui ont servi à la synthèse.

Cette base de données permettra de savoir si on répond aux cahiers des charges pour une application donnée. Il faudra alors aller au delà grâce à des études de propriétés spécifiques à l'usage défini. Les nouveaux domaines qui mériteraient d'être exploités sont ceux de :

- Ø la biolubrication,
- Ø la formulation cosmétique en tant qu'additif,
- Ø la protection des métaux en tant qu'agent anti-corrosion,
- Ø et les plastiques en tant qu'additif.

- - - -

Toutefois, afin de valider le premier domaine d'application visé : l'industrie papetière en tant qu'agent de collage, des études complémentaires doivent être envisagées :

- Ø Optimisation de la formulation de l'émulsion d'oléo-ASA : choix de l'amidon cationique, quantités à mettre en œuvre...
- Ø Validation de l'utilisation de l'ASAOPr comme agent de collage à l'échelle industrielle sur 10 tonnes de papier.
- Ø Tracé des courbes de Cobb pour les oléo-ASA dont les capacités de collage ont été jugées comme moyennes avec les formulations classiques. Le panel de molécules envisageables pour l'utilisation en papeterie pourrait ainsi être élargi.
- Ø Etude approfondie des phénomènes qui ont lieu au sein de la cellulose lors de la réaction avec les oléo-ASA et les ASA d'origine fossile.

Ceci pourrait faire l'objet de la suite de ce travail.

# Partie Expérimentale

# Partie Expérimentale

<b>1. REACTIFS ET SUBSTRATS.....</b>	<b>231</b>
<b>2. PROTOCOLES OPERATOIRES POUR LA PREPARATION DES OLEATES D'ALKYLES .....</b>	<b>233</b>
2.1. PAR ESTERIFICATION .....	233
2.2. PAR ACYLATION .....	235
2.3. PAR TRANSESTERIFICATION .....	237
<b>3. PROTOCOLES OPERATOIRES POUR LA SYNTHÈSE D'OLEO-ASA .....</b>	<b>238</b>
3.1. SYNTHÈSE DES 28 OLEO-ASA POUR LES TESTS DE COLLAGE.....	238
3.2. OPTIMISATION DE LA SYNTHÈSE DES ASAOE, ASAOPr ET ASAOIPr.....	239
3.2.1. <i>Protocole expérimental</i> .....	239
3.2.2. <i>Calculs concernant le plan de Doehlert pour 2 variables</i> .....	239
3.3. PRODUCTION D'UN KILOGRAMME D'ASAOPr POUR L'ESSAI PILOTE.....	241
3.3.1. <i>Synthèse d'oléate de propyle</i> .....	241
3.3.2. <i>Synthèse d'ASAOPr</i> .....	241
<b>4. TECHNIQUES DE PURIFICATION DES OLEO-ASA .....</b>	<b>242</b>
4.1. DISTILLATION SOUS VIDE.....	242
4.2. PURIFICATION PAR SOLVANT.....	242
4.3. AJOUT D'UN SOLVANT LORS DE LA SYNTHÈSE D'ASAEMTO .....	243
4.4. ULTRAFILTRATION ASSOCIÉE A LA DISTILLATION « FLASH » .....	244
4.4.1. <i>Ultrafiltration</i> .....	244
4.4.2. <i>Distillation flash</i> .....	245
<b>5. ETUDES DES PROPRIÉTÉS DES OLEO-ASA COMME AGENTS DE COLLAGE .....</b>	<b>246</b>
5.1. TESTS DE CARACTÉRISATION DES 28 OLEO-ASA COMME AGENTS DE COLLAGE .....	246
5.1.1. <i>Préparation et étude de l'émulsion d'ASA</i> .....	246
5.1.2. <i>Préparation des formettes et tests de collage</i> .....	247
5.2. ÉTUDE PILOTE DU COLLAGE AVEC L'ASAOPr.....	248
5.3. ÉTUDE DU STRIPPING .....	249
5.3.1. <i>Protocole opératoire</i> .....	249
5.3.2. <i>Calcul d'incertitude</i> .....	250
5.4. ÉTUDE DE L'HYDROLYSE DE L'ASA .....	251



5.5. ETUDE DE LA REACTIVITE DE L'ASA VIS-A-VIS DE LA CELLULOSE .....	252
5.6. ANALYSE DCO .....	254
<b>6. CARACTERISATION DES OLEO-ASA ET DES OLEATES D'ALKYLES .....</b>	<b>256</b>
6.1. CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE HAUTE PERFORMANCE.....	256
6.2. CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE .....	257
6.2.1. Etude des profils d'esters d'acides gras .....	257
6.2.2. Suivi de la transestérification de l'EMTO .....	258
6.3. SPECTROSCOPIE FTIR.....	259
6.4. SPECTROMETRIES RMN <sup>1</sup> H ET <sup>13</sup> C.....	260
6.5. SPECTROMETRIE DE MASSE .....	265
6.6. ANALYSES COLORIMETRIQUES .....	268
6.7. ANALYSES RHEOLOGIQUES .....	268
6.8. MESURE DE LA DENSITE .....	269
6.9. DETERMINATION DES TEMPERATURES DE FUSION PAR DSC.....	269
6.10. ETUDE DE DEGRADATION PAR ATG-ATD.....	271
6.11. BALANCE HYDROPHILE-LIOPHILE (HLB) .....	271



## 1. REACTIFS ET SUBSTRATS

• Les caractéristiques des différents réactifs ayant servi à la préparation des oléates d'alkyles et à leur dosage sont consignés dans le Tableau 5-1.

Alcool	Masse molaire (g/mol)	Numéro CAS	Fournisseur	Pureté
Ethanol	46	64-17-5	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sigma</li> <li>• Riedel de Haen</li> <li>• Fluka</li> </ul>	≥ 98 %
Propan-1-ol	60	71-23-8		
Propan-2-ol		67-63-0		
Butan-1-ol	74	71-36-3		
Butan-2-ol		137-32-6		
Tertiobutanol		75-65-0		
Pentanol	88	71-41-0		
Hexan-1-ol	102	111-27-3		
Hexan-2-ol		626-93-7		
2-Ethylhexanol	130	104-76-7		
Cyclohexanol	100	108-93-0		
Chlorure d'oléoyle	300	112-77-6	Sigma	85 %
Acide oléique	282	112-80-1		90 %
Oléate de méthyle*	296	112-62-9		99 %
Oléate d'éthyle*	310	112-62-6		
Oléate de propyle*	324	111-59-1		
Oléate de butyle*	338	142-77-8		
Acide oléique*	282	112-80-1		

Tableau 5-1 : Réactifs d'acylations et d'estérifications ; \* = étalons pour les dosages HPLC.

• Les alcènes commerciaux, substrats de la ène-réaction avec l'anhydride maléique ([108-31-6] ; poudre de pureté > 99% ; Sigma) sont présentés dans le Tableau 5-2. Ces molécules ont toutes été dosées par HPLC ou CPG avant réaction avec l'anhydride maléique.

Sigle	Nom commercial	Fournisseur	Molécule majoritaire	Composition en molécule majoritaire (%)
AO	Acide oléique technique	Sigma	Acide oléique	90,0•
OM	Oléate de méthyle 96%		Oléate de méthyle	96,8•
OE98	Oléate d'éthyle	Acros	Oléate d'éthyle	98,0•
OE70	Oléate d'éthyle technique		Oléate d'éthyle	70,0•
EMC	ESTOROB 926-65	Novance	Oléate de méthyle	57,0*
EMCE	ESTOROB 701.01		Erucate de méthyle	50,0*
EMT	ESTOROB 301.01		Linoléate de méthyle	55,3*
EMTO	LUBRIROB 201.01		Oléate de méthyle	80,4*
OE802	ESTOROB 802.01		Oléate d'éthyle	59,4•
OB804	ESTOROB 804.01		Oléate de butyle	57,0*
O2EH208	ESTOROB 208.01		Oléate de 2-éthylhexyle	81,7*
O2EH808	ESTOROB 808.01		Oléate de 2-éthylhexyle	54,9*

Tableau 5-2 : Substrats commerciaux pour la ène-réaction avec l'anhydride maléique ; •compositions déterminées par HPLC ; \* compositions déterminées par CPG.

- Les catalyseurs acide sulfurique ([7664-93-9] ; 97%) et acide *p*-toluène sulfonique monohydraté (99%) ont été commandés auprès de la société Sigma.
- Les différents sels, tous anhydres et purs à plus de 99%, ont été obtenus auprès de Sigma ou Acros. Ce sont : NaCl [7647-14-5], MgSO<sub>4</sub> [7487-88-9], Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [7757-82-6] et CaCl<sub>2</sub> [10043-52-4].
- Les solvants d'analyse, tous de pureté dépassant les 99,5%, que sont l'acétonitrile, le méthyl-tertiobutyl-éther (MTBE), le dichlorométhane, le chloroforme (et sa forme deutérée pour la RMN), le tétrachlorométhane, l'éther de pétrole, le toluène, l'éther éthylique, l'éthanol et l'hexane proviennent des sociétés Acros, Sigma ou Scharlau.
- Le xylène ([1330-20-7] ; 99%) utilisé pour la synthèse en milieu solvant a été fourni par Riedel de Haen et la triéthylamine ([121-44-8] ; 99%), solvant de l'acylation du tertio-butanol provient de la société Sigma.
- Les dosages acido-basiques ont été réalisés à partir d'une solution de KOH à 0,1N (normé) dans l'éthanol, fournie par Riedel de Haen.
- Le charbon actif ([7440-44-0] ; 99%), nécessaire à l'étude de la purification provient de la société Riedel de Haen.
- Les amidons cationiques et les ASA d'origine pétrochimique utilisés lors de l'étude de collage ont été fournis par les Papeteries de Clairefontaine.

## 2. PROTOCOLES OPERATOIRES POUR LA PREPARATION DES OLEATES D'ALKYLES

### 2.1. Par estérification

Afin de déplacer l'équilibre de la réaction d'estérification de l'acide oléique, nous avons utilisé :

- Un excès d'alcool initial dans le milieu réactionnel.
- L'ajout de 0,1% d'acide *p*-toluène sulfonique (APTS).
- L'élimination par distillation en continu de l'eau ou de l'azéotrope éventuellement formé (Tableau 5-3).

	Masse molaire (g/mol)	T <sub>eb</sub> alcool (°C)	T <sub>eb</sub> azéotrope (°C)	Teneur en alcool de l'azéotrope (%)
<b>Ethanol</b>	46	78,5	78,2	95,6
<b>Propanol</b>	60	97,4	88,1	71,8
<b>Isopropanol</b>		82,4	80,4	87,8
<b>Butan-1-ol</b>	74	117,2	93	55,5
<b>Tertiobutanol</b>		82,2	79,9	88,2
<b>Butan-2-ol</b>		114,7	88,5	68,0
<b>Pentanol</b>	88	137,3	95,4	45,0
<b>Hexan-1-ol</b>	102	158,0	—	—
<b>Hexan-2-ol</b>		138,0	—	—
<b>2-Ethylhexanol</b>	130	185,0	—	—
<b>Cyclohexanol</b>	100	161,0	97,8	20

Tableau 5-3 : Caractéristiques des alcools et de leurs azéotropes avec l'eau ;

T<sub>eb</sub> = température d'ébullition.

Deux types de protocoles ont été mis en place afin d'avoir une conversion maximale de l'acide.

**Protocole 1 :** Dans un tricol de 250 ml surmonté d'un réfrigérant, agité par entraînement magnétique à 400 tpm et équipé d'un thermomètre et d'une colonne de vigreux, 0,33 mole d'acide oléique (93 g), 0,66 mole d'alcool et 0,1% d'acide *p*-toluène sulfonique sont chauffés par un bain d'huile à une température proche de la température d'ébullition de l'alcool ou de l'azéotrope. L'eau ou l'azéotrope : eau-alcool est distillé en continu dans la

colonne. Le taux de conversion de la réaction est suivi par la mesure de l'acidité du milieu réactionnel<sup>(1)</sup>. La réaction est arrêtée lorsque la conversion en ester est maximale.

**Protocole 2 :** Dans un réacteur de 250 ml, agité par entraînement mécanique à 400 tpm, 0,33 mole d'acide oléique (93 g), 0,66 mole d'alcool (Y g) et 0,1% d'acide *p*-toluène sulfonique sont chauffés par un bain d'huile à une température supérieure à la température d'ébullition de l'alcool ou de l'azéotrope. Le suivi de l'avancement de la réaction se fait par mesure de l'indice d'acide<sup>(1)</sup>. Lorsque l'acidité atteint un palier, la réaction est stoppée. Après refroidissement, l'alcool résiduel et l'azéotrope sont évaporés grâce à l'évaporateur rotatif. La réaction est relancée après ajout d'alcool dans le réacteur. La réaction est définitivement arrêtée lorsque la conversion en ester est maximale.

Le type de protocole, les températures et durées de réaction en fonction de l'alcool utilisé pour l'estérification sont consignées dans le Tableau 5-4.

Alcool	Température de réaction (°C)	Durée de réaction (h)	Masse d'alcool Y (g)	Type de protocole
Propanol	95	7,0	40	2
Isopropanol	90	16,0	40	2
Butanol	95	6,0	49	1
Pentanol	130	3,7	58	1
Hexan-2-ol	130	17,7	67	2
2-Ethylhexanol	125	11,0	86	1
Cyclohexanol	130	11,0	66	1

Tableau 5-4 : Conditions de réaction d'estérification de l'acide oléique avec différents alcools.

Le suivi de la réaction a été assuré par la mesure de l'acidité du milieu réactionnel selon la norme EN ISO 660<sup>(1)</sup>. Une masse connue de milieu réactionnel est mise en solution dans 50 ml d'un mélange 50/50 d'éthanol et d'éther éthylique préalablement neutralisé par une solution titrée à 0,1 N de KOH dans l'éthanol. L'ensemble est dosé par la même solution de titrage. L'acidité est alors égale à :

$$A = (M \times [\text{KOH}] \times V_{\text{KOH}}) / (10 \times m)$$

- Où
- M = masse molaire de l'acide dosé (g/mol)
  - [KOH] = concentration de la solution titrée en KOH (mol/L)
  - V<sub>KOH</sub> = volume de solution de KOH nécessaire pour titrer l'échantillon (ml)
  - m = prise d'essai de l'échantillon (g).

A ce stade, les esters sont ensuite purifiés. Plusieurs techniques de purification existent pour les corps gras<sup>(2)</sup>. Nous avons eu recours au schéma de purification détaillé dans la Figure 5-1.

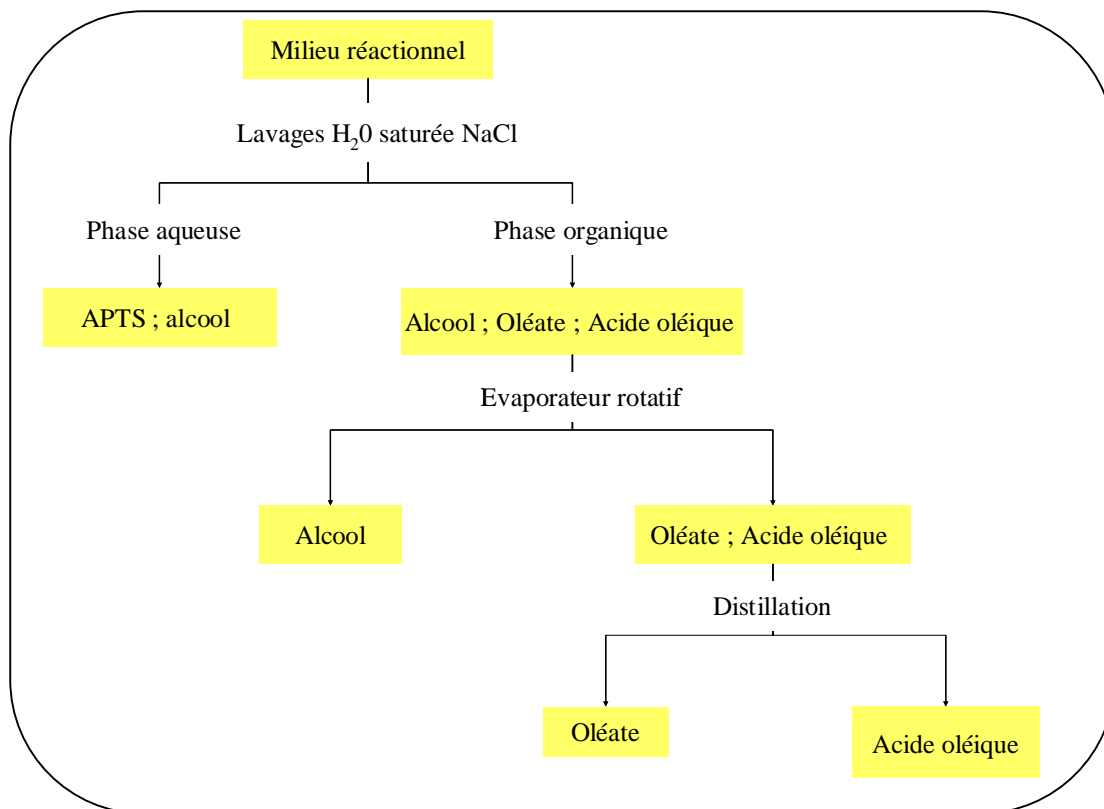


Figure 5-1 : Schéma de purification des oléates d'alkyles issus de l'estérification de l'acide oléique.

Les trois lavages à l'eau saturée en NaCl permettent d'éliminer le catalyseur acide et une partie de l'alcool (alcools à courtes chaînes). L'évaporation entraîne la séparation de l'alcool résiduel. La distillation sous vide poussé (pompe à palettes ; vide < 1 mm Hg) finalise la purification sans toutefois permettre une totale séparation entre l'ester gras et l'acide gras. En effet, ces derniers ayant des points d'ébullition relativement proches, ils ont tendance à être distillés ensemble.

Les oléates d'alkyles ainsi obtenus sont utilisés directement pour la réaction avec l'anhydride maléique.

## **2.2. Par acylation**

Dans un réacteur de 250 ml, équipé d'une agitation mécanique à 750 tpm, d'une ampoule à brome, d'un bullage de N<sub>2</sub> et d'un réfrigérant suivi de 2 pièges contenant des solutions de soude à 1 mol/L, 0,66 moles d'alcool sont introduites. Par l'intermédiaire de

l'ampoule à brome, 0,33 moles de chlorure d'oléoyle sont ajoutées à froid, sous agitation et sous N<sub>2</sub>. Le milieu réactionnel est alors chauffé progressivement par un bain d'huile à 90°C. Le HCl formé est éliminé par balayage par courant de N<sub>2</sub> et est recueilli dans les pièges contenant la soude. Le suivi de la synthèse est assuré par la mesure de l'acidité du milieu au cours de la réaction<sup>(1)</sup>. Cette dernière est stoppée dès que l'acidité du milieu est jugée suffisamment faible (< 5%).

Les 5 oléates synthétisés par acylation sont alors:

- les oléates linéaires d'éthyle (OE-a), propyle (OPr-a), hexyle (OH)
- les oléates ramifiés d'isopropyle (OIPr-a), méthylpropyle (issu du butan-2-ol ; OMPr).

Dans le cas de l'acylation du tertibutanol, la technique précédemment utilisée ne permet pas d'obtenir une conversion suffisante de chlorure d'oléoyle en oléate de tertibutyle (OTBu). L'acidité de la réaction stagne à des valeurs supérieures à 20% ce qui est trop élevé pour l'application envisagée.

Une petite modification des conditions opératoires a donc eu lieu. La réaction a été catalysée par la triéthylamine (1mole/ mole de chlorure d'acide), ajoutée à l'alcool dans le réacteur avant la coulée du chlorure d'oléoyle.

Le suivi de la réaction par indice d'acide s'avère alors difficile à cause de la présence de la triéthylamine. L'acidité du milieu réactionnel n'a donc pas été évaluée avant la purification.

De la même manière que pour l'estérification, la purification du milieu réactionnel issu de l'acylation procède en 3 étapes :

- Lavage à l'eau saturée en NaCl pour éliminer HCl et une partie de l'alcool (alcools à courte chaîne) qui se retrouvent dans la phase aqueuse mais aussi pour hydrolyser le chlorure d'acide résiduel (faibles quantités).
- Evaporation à l'aide de l'évaporateur rotatif de l'alcool résiduel.
- Distillation sous vide poussé (pompe à palettes ; vide < 1 mm Hg) afin de séparer un maximum d'ester gras de l'acide gras.

Les oléates d'alkyles ainsi obtenus sont utilisés directement pour la ène-réaction avec l'anhydride maléique.



### **2.3. Par transestérification**

Dans un réacteur de 250 ml, équipé d'une agitation mécanique à 750 tpm, d'une sonde de température, d'un bullage de N<sub>2</sub> et d'un Dean Stark, surmonté d'un réfrigérant, 0,33 moles d'EMTO (95 g), 0,66 moles d'alcool (éthanol : 30 g, propanol : 40 g, butanol : 49 g et pentanol : 58 g) et 0,2 % d'acide sulfurique sont chauffés par une lampe infra-rouge thermo régulée à une température juste inférieure à la température d'ébullition de l'alcool employé. Le méthanol formé est évaporé en continu, entraîné par le courant d'azote et recueilli dans le Dean Stark.

Les températures et les durées de réaction sont :

- 72°C pendant 16 h pour l'éthylation
- 93°C pendant 13 h pour la propylation
- 112°C pendant 8 h pour la butylation
- 133°C pendant 8 h pour la pentylation.

Le suivi de la réaction a été effectué par CPG. La réaction est arrêtée lorsque le rendement de transestérification est maximal (> 90%).

Le milieu réactionnel subit le même type de purification qu'après une estérification ou une acylation :

- Lavage avec de l'eau saturée en NaCl pour éliminer le catalyseur et les alcools légers encore présents.
- Passage à l'évaporateur rotatif pour éliminer les alcools légers résiduels.
- Distillation sous vide (vide < 1mm de Hg) pour éliminer le reste d'alcool et les esters méthyliques.

Les oléates d'alkyles ainsi obtenus sont utilisés directement pour la ène-réaction avec l'anhydride maléique.

### **3. PROTOCOLES OPERATOIRES POUR LA SYNTHÈSE D'OLEO-ASA**

#### **3.1. Synthèse des 28 oléo-ASA pour les tests de collage**

Dans un tricol de 250 ml surmonté d'un condenseur, équipé d'un agitateur magnétique et d'une sonde de température, 100 g duène-composé (oléate d'alkyle, acide oléique...) et x g d'anhydride maléique (X étant calculé pour avoir un ratio nMAH/nIns égal à 1,2 ; Tableau 5-5) sont chauffés à 230°C par un chauffe-ballon, pendant 8 h, sous une agitation de 600 tpm. Le condenseur est chauffé à 60°C afin d'éviter la solidification de l'anhydride maléique qui fond à 53°C. L'oxygène est préalablement éliminé du montage par un bullage d'azote de plusieurs minutes. Quand le montage est sous atmosphère inerte, un ballon de baudruche est placé au sommet du condenseur afin de contenir la pression autogène développée lors de laène-réaction. Le chauffe-ballon est directement relié au bloc de régulation de température, lui-même en liaison avec la sonde de température. Les 230°C fixés sont donc effectifs dans le tricol.

Type d'ASA	X (g)	Type d'ASA	X (g)	Type d'ASA	X (g)
ASAAO	35,0	ASAOE98	37,1	ASAOIPr-e	27,7
ASAEMCE	16,7	ASAEPPrTO	34,2	ASAOIPr-a	31,2
ASAEMT	44,2	ASAOPr-e	27,2	ASAOMPr	28,3
ASAEMC	40,1	ASAOPr-a	32,1	ASAOMPe	25,0
ASAEMTO	39,6	ASAOB804	19,8	ASAO2EH	24,3
ASAOM	38,4	ASAEBTO	32,6	ASAO2EH208	24,4
ASAOE802	22,5	ASAOB	31,4	ASAO2EH808	16,4
ASAOE70	26,5	ASAEPeTO	31,2	ASAOCH	29,7
ASAEETO	34,9	ASAOPe	29,1		
ASAOE-a	31,8	ASAOH	28,5		

Tableau 5-5 : Masses d'anhydrides maléiques utilisées pour 100 g deène-composé.

Le brut réactionnel obtenu est ensuite distillé sous pression réduite (vide < 1 mm Hg). Dans un premier temps, les composés n'ayant pas réagi : anhydride maléique (50-60°C) et esters d'acides gras (150-200°C) résiduels sont éliminés. Dans un deuxième temps, l'oléo-ASA (220-280°C) est séparé du milieu en laissant dans le culot de distillation les produits secondaires et les oléo-ASA polysubstitués qui sont plus lourds. Les températures d'ébullition

précises de tous les esters d'acides gras et des oléo-ASA sous 1 mm de Hg ont été données dans le Tableau 2-7 (Chapitre II, paragraphe 1.4.).

### **3.2. Optimisation de la synthèse des ASAOE, ASAOPr et ASAOIPr**

#### ***3.2.1. Protocole expérimental***

Les esters nécessaires à ces optimisations ont été fournis par la société Sigma (ASAOE, 98%) ou synthétisés par acylation selon la méthode précédemment décrite (ASAOPr et ASAOIPr).

Le même protocole de synthèse que celui utilisé pour les 28 synthèses précédentes est utilisé. Il est mis en œuvre dans un tricol de 100 ml sur un mélange de X g d'oléate d'alkyle et Y g d'anhydride maléique (Y calculé selon le ratio molaire fixé dans l'intervalle [0,7 ; 1,7]) qui sont chauffés à des températures comprises entre 190°C et 250°C pendant 8 h sous une agitation magnétique de 600 tpm et sous une atmosphère statique de N<sub>2</sub>. Les températures de réaction ainsi que les ratios molaires suivent un plan de Doehlert à 2 facteurs (Tableau 5-6).

ASAOE			ASAOPr			ASAOIPr			Conditions opératoires	
Essai	X (g)	Y (g)	Essai	X (g)	Y (g)	Essai	X (g)	Y (g)	T (°C)	n <sub>MAH</sub> /n <sub>Ins</sub>
31	35,0	11,5	38	50,0	15,9	45	40,0	14,5	190	1,2
32		6,7	43		9,3	46		8,5	205	0,7
33		16,3	44		22,6	51		20,6	235	1,7
34		6,7	40		9,3	47		8,5	235	0,7
35		11,5	39		16,0	50		14,6	220	1,2
36		11,5	41		15,9	48		14,5	250	1,2
37		16,3	42		22,5	49		20,6	205	1,7

Tableau 5-6 : Conditions opératoires pour l'optimisation de la synthèse des ASAOE, ASAOPr et ASAOIPr.

#### ***3.2.2. Calculs concernant le plan de Doehlert pour 2 variables***

**Le modèle mathématique** du second degré avec interactions d'ordre deux est :

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_{12} X_1 X_2 + a_{11} X_1^2 + a_{22} X_2^2$$

**La matrice X du modèle** pour deux variables X<sub>1</sub> et X<sub>2</sub> est :

$a_0$	$X_1$	$X_2$	$X_1X_2$	$X_1^2$	$X_2^2$
1	0	0	0	0	0
1	1	0	0	1	0
1	-1	0	0	1	0
1	½	√3/2	√3/4	¼	¾
1	-½	-√3/2	√3/4	¼	¾
1	½	-√3/2	-√3/4	¼	¾
1	-½	√3/2	-√3/4	¼	¾

La matrice de dispersion correspond à la formule :  $(X^t \cdot X)^{-1}$ ,  $X^{-1}$  étant la transposée de  $X$ .

Le calcul de la matrice des coefficients  $\hat{a}$  se fait à l'aide de la formule :

$$\hat{a} = (X^t \cdot X)^{-1} \cdot X^t \cdot Y \quad \text{où } Y \text{ est la matrice des réponses pour les sept expériences.}$$

La représentation graphique des réponses se fait sous forme de courbes d'iso-réponses.

Les matrices des coefficients pour les plans d'expériences concernant les ASAOE, ASAOPr et ASAOIPr sont données dans le Tableau 5-7.

Type d'ASA	Réponse	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_{12}$	$a_{11}$	$a_{22}$
ASAOE	Rdt ASA	61,4	19,2	16,1	39,2	-14,8	-17,7
	TC de l'OA	67,5	31,2	3,7	40,1	-20,4	-17,7
	I.G.	16,0	4,0	-0,6	2,3	-2,0	0,0
	Clarté	39,0	-18,2	-2,3	-6,2	5,6	1,6
	Viscosité	0,108	0,090	0,034	0,092	0,001	-0,058
ASAOPr	Rdt ASA	63,2	17,4	20,7	11,2	-18,7	-15,7
	TC de l'OA	61,8	33,3	20,4	13,2	-18,4	-15,9
	I.G.	16,0	3,8	-0,9	1,7	-3,5	0,8
	Clarté	41,1	-30,2	3,5	-14,1	4,4	5,7
	Viscosité	0,072	0,098	0,068	0,098	0,047	0,017
ASAOIPr	Rdt ASA	51,0	1,3	20,1	-20,0	-6,9	2,7
	TC de l'OA	73,3	26,2	24,7	-6,8	-7,2	-9,0
	I.G.	11,0	4,0	2,3	-6,6	0,0	6,7
	Clarté	51,0	-26,2	-14,2	9,8	-15,5	-25,8
	Viscosité	0,181	0,382	0,301	0,533	0,174	0,108

Tableau 5-7 : Valeurs des coefficients  $a$  pour chaque réponse en fonction de l'oléo-ASA étudié.

### **3.3. Production d'un kilogramme d'ASAOPr pour l'essai pilote**

#### ***3.3.1. Synthèse d'oléate de propyle***

Trois acylations distinctes ont été menées afin d'obtenir la quantité d'oléate de propyle nécessaire à la ène-réaction. Les conditions de réaction sont identiques à celles exposées précédemment mais sur les quantités suivantes : 200 g (3,33 mol) de propanol et 500 g de chlorure d'oléoyle (1,67 mol). Le milieu réactionnel est dans ce cas chauffé progressivement par un bain d'huile à 120°C. Le suivi de la synthèse est assuré par la mesure de l'acidité du milieu au cours de la réaction<sup>(1)</sup>. Cette dernière est stoppée dès que l'acidité du milieu est proche de 5%. La purification est identique à celle exposée dans le paragraphe 2.2.

#### ***3.3.2. Synthèse d'ASAOPr***

Les conditions de synthèse choisies pour l'ASAOPr sont les conditions obtenues à l'issue du plan d'expériences (cf II.3.), à savoir :

- une température de réaction de 230°C
- un ratio molaire  $n_{\text{MAH}}/n_{\text{OPr}} = 1,3$
- une masse d'oléate de propyle de 260 g
- une durée de réaction de 8 h
- une agitation magnétique de 400 tpm
- une atmosphère statique de N<sub>2</sub>.

A partir de l'oléate de propyle précédemment purifié, six ASAOPr ont été synthétisés puis purifiés de la même manière que celle exposée dans le paragraphe 3.1. Après analyse, ils ont été mélangés et utilisés pour les tests de collage.

## 4. TECHNIQUES DE PURIFICATION DES OLEO-ASA

### 4.1. Distillation sous vide

Quel que soit le brut réactionnel à purifier, ce dernier est placé, en présence de pierres ponce, dans un tricol de 250 ml, équipé d'une sonde de température et surmonté par une colonne courte (5 cm pour les ASA et 20 cm pour les oléates d'alkyles) et d'un réfrigérant et d'un système de séparation de fractions. Le montage est soumis à un vide inférieur à 1 mm Hg. Le tricol est chauffé par un chauffe-ballon thermorégulé.

### 4.2. Purification par solvant

Le mode opératoire retenu pour cette étude est schématisé dans la Figure 5-2 :

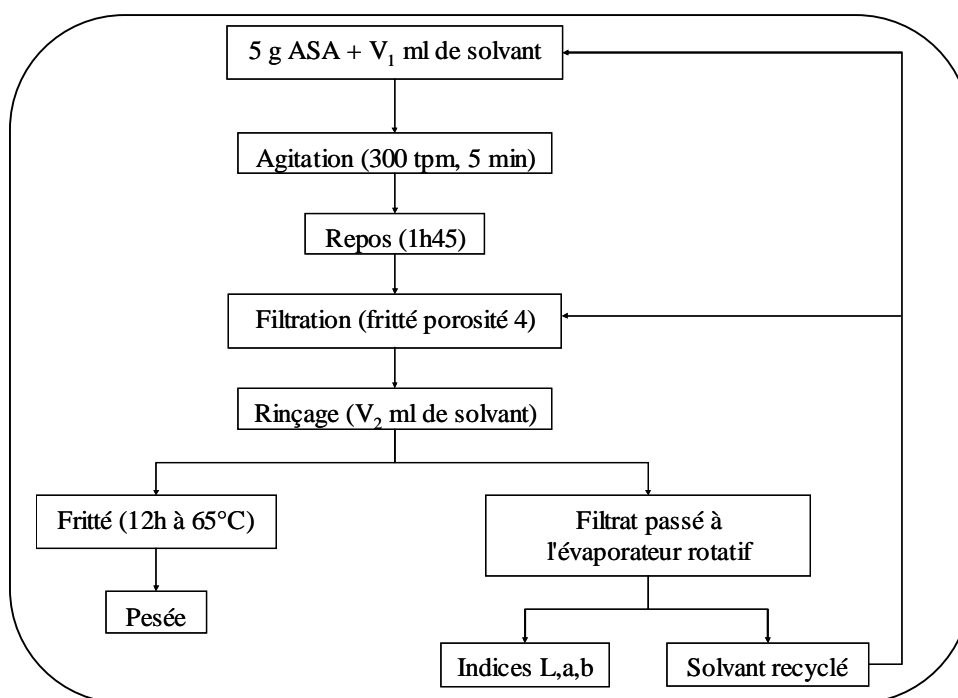


Figure 5-2 : Protocole d'étude de la purification par solvant.

L'ASA choisi est un ASA d'EMTO fortement chargé en produits secondaires synthétisé à l'échelle pilote par MORARD en 1999<sup>(3)</sup>.

5 g d'ASA sont dilués, sous une agitation magnétique de 300 tpm pendant 5 min, dans 100 ml de solvant aromatique dans un erlenmeyer de 250 ml. Après 1h45 de repos, le mélange est filtré sur un fritté de porosité 4 et rincé avec 50 ml du même solvant organique. Le précipité est placé 12 h à l'étuve à 65°C tandis que le filtrat est passé à l'évaporateur rotatif afin d'éliminer le solvant résiduel. Dans le cas des essais en présence de charbon actif, ce dernier ( $m = 0,25$  à 1 g) est ajouté au solvant aromatique juste avant le mélange avec l'ASA sous agitation.

La quantité de produits secondaires extraite est évaluée par pesée et la coloration de l'échantillon est mesurée par spectrocolorimétrie.

#### **4.3. Ajout d'un solvant lors de la synthèse d'ASAEMTO**

Pour l'essai préliminaire, 50 g d'EMTO (0,15 mol), 16,6 g (0,17 mol) d'anhydride maléique et 66,6 g de xylène (0,65 mol) ont été placés dans un autoclave de 250 ml, sous agitation magnétique de 300 tpm, sous atmosphère statique de  $N_2$  et chauffés par un bain d'huile à 200°C pendant 7 h. Le milieu réactionnel est ensuite laissé au repos pendant 12 h, filtré sur fritté de porosité 4. Le xylène est ensuite évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif.

Cet essai préliminaire en milieu solvant est comparé avec un essai de synthèse classique (cf .3.1.) mené avec 50 g d'EMTO, pour un ratio molaire de 1,1, à 200°C, sous une agitation magnétique de 300 tpm et une atmosphère statique de  $N_2$  pendant 7h.

Pour l'optimisation de la synthèse en milieu solvant, 50 g d'EMTO, X g d'anhydride maléique (X calculé selon le ratio molaire fixé dans l'intervalle [0,7 ; 1,7]) et Y g de xylène (pour avoir un milieu réactionnel à 50 % en solvant) sont placés dans l'autoclave, sous agitation magnétique de 300 tpm pendant 8 h à des températures variant dans l'intervalle [190 ; 250] °C (Tableau 5-8). Les ratios molaires et les températures suivent le plan d'expériences de Doehlert à 2 facteurs exposé dans le Chapitre II. Les calculs matriciels concernant le plan de Doehlert ont été donnés dans le paragraphe 3.2.2 de ce chapitre.

Essai	T (°C)	n <sub>MAH</sub> /n <sub>Ins</sub>	EMTO (g)	X (g)	Y (g)
52	220	1,2	50,0	19,9	69,8
53	250	1,2		19,8	69,9
54	190	1,2		19,9	69,9
55	205	0,7		11,6	61,6
56	205	1,7		28,2	78,1
57	235	0,7		12,2	62,2
58	235	1,7		30,4	84,6

Tableau 5-8 : Conditions expérimentales pour la synthèse de l'ASAEMTO en milieu solvant.

A l'issue de chaque synthèse, le milieu réactionnel est laissé 12 h au repos pour favoriser la précipitation des polymères dans le xylène. Il est ensuite filtré sur fritté de porosité 4 afin d'éliminer les produits secondaires ayant précipité puis passé à l'évaporateur rotatif pour éliminer le solvant et enfin distillé en une seule étape afin de récupérer les réactifs (esters et anhydride maléique) résiduels.

L'influence de la durée de réaction est étudiée avec le même protocole, à 220°C, pour un ratio molaire de 1,2. Les durées de réaction sont : 6, 8, 12 et 16 h.

#### **4.4. Ultrafiltration associée à la distillation « flash »**

##### ***4.4.1. Ultrafiltration***

Les essais sont conduits sur des membranes filtre classiques en polyéther sulfoné qui ont pour référence :

PALL FILTRON  
 Cat # 0M001047  
 Membrane Type Omega  
 NMWL 1 K  
 Diameter 47 mm

Le principe de filtration repose sur l'établissement d'un flux croisé qui permet de « balayer » la surface des membranes par des passages multiples de l'alimentation. Entre les membranes, le flux tangentiel permet d'établir un écoulement turbulent minimisant ainsi les problèmes de colmatage.



Une membrane avec un seuil de coupure de 1000 Daltons a été utilisée pour l'essai d'ultrafiltration de 2 litres d'ASA d'ester méthylique de colza sur un appareil de la société Schleicher & Schuell.

#### ***4.4.2. Distillation flash***

Le principe de fonctionnement de la distillation flash a été donné dans la Figure 2-38 (Chapitre II, paragraphe 4.3.).

Un kilo de milieu brut provenant de la synthèse d'ASA d'ester méthylique de colza est progressivement introduit dans le réacteur, dont la double-enveloppe est chauffée à 220°C. Le film mince immédiatement formé sur les parois du réacteur par l'agitation atteint un équilibre. Les molécules de points d'ébullition les plus faibles sont vaporisées et recueillies en tête de réacteur tandis que les molécules les plus lourdes coulent le long de la paroi et sont récupérées au bas du réacteur.

Trois passages successifs dans le film mince ont permis d'obtenir 600 g d'ASA, chargés en produits secondaires mais exempt d'anhydride maléique et d'esters résiduels.

## **5. ETUDES DES PROPRIETES DES OLEO-ASA COMME AGENTS DE COLLAGE**

### **5.1. Tests de caractérisation des 28 oléo-ASA comme agents de collage**

L'ensemble de ces tests a pu être mené grâce au concours des Papeteries de Clairefontaine qui ont mis à notre disposition leurs moyens techniques et humains.

#### ***5.1.1. Préparation et étude de l'émulsion d'ASA***

100 g de colle d'amidon cationique et 7,1 g d'ASA sont mis en émulsion à 20000 tpm pendant 5 min à 40°C. L'émulsion résultante est rediluée dans 70 g de colle d'amidon puis dans de l'eau pour avoir un poids total final de 2 kg d'émulsion à 0,355% d'ASA.

Après leur préparation, les émulsions sont immédiatement analysées par un granulomètre Laser LS 230 de la société Coulter. Le blanc est effectué sur le diamètre de particules contenues dans l'eau seule. L'émulsion est ensuite ajoutée et le granulomètre détecte les différences de diffraction dues à la présence des particules d'agent de collage. L'analyse des résultats se fait simultanément en volume et en nombre et permet d'obtenir  $G_n$  et  $G_v$ .

Les tensions de surface sont mesurées par un tensiomètre Krüss K12 suivant la méthode de la lame de platine de Wihelmy à 35°C en isotherme. La tension de surface est relevée, à l'équilibre, à  $t = 100$  s. Le système de mesure est une lame suspendue verticalement et dont la géométrie est exactement connue. La surface de la lame est rugueuse pour une meilleure mouillabilité. Le bord inférieur de la lame est mis en contact avec l'échantillon liquide. La lame est donc happée par le liquide. La force de Wihelmy résultant de ce mouillage est mesurée en retirant la lame jusqu'au niveau de la surface du liquide (Figure 5-3).

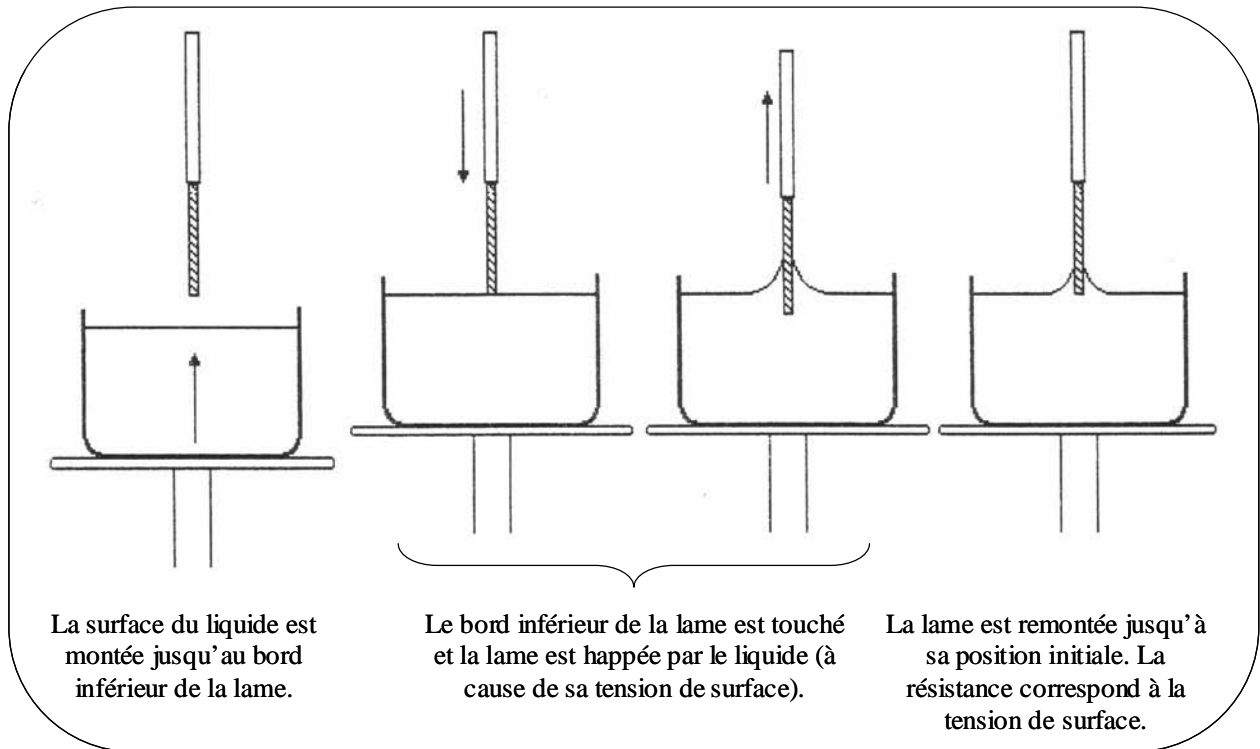


Figure 5-3 : Détermination des tensions de surface par la méthode de Wilhelmy.

Les émulsions ont été également étudiées par microscopie optique avec un grossissement de 100. Les particules d'ASA sont bien visibles car la colle d'amidon et l'eau forment des phases continues et homogènes.

### 5.1.2. Préparation des formettes et tests de collage

Pour la préparation des formettes, une pâte classique au papier impression écriture comprenant environ 20 % de fibres vierges chimiques blanchies de résineux, 60 % de fibres vierges chimiques blanchies de feuillus et 20 % de cassé de fabrication (fibres recyclées et repulpées) a été utilisée. Pendant la préparation de la feuille, 30 % de charges minérales ont été ajoutées.

Les feuilles de papier sont réalisées sur une formette de rétention (FRET) commercialisée par la société Techpap. Les feuilles obtenues ont un diamètre de 19 cm et un grammage de 80 g/m<sup>2</sup>.

En pratique, 950 ml de suspension fibreuse (2,6 g/L) sont introduits dans un bol muni d'une agitation variable. La pâte est agitée pendant 5 min et l'émulsion de collage (préparée selon la méthode du paragraphe 5.1.1.) est introduite 3 min 10 après le début de l'agitation. La quantité d'émulsion est de 1,6 ml à 0,355 % d'ASA. Les autres additifs de rétention sont

introduits de manière judicieuse au cours de l'agitation. A la fin du cycle d'agitation, la suspension fibreuse est répartie sur une toile afin de former la feuille puis elle est égouttée. La feuille humide est récupérée sur un buvard, pressée et séchée pendant 5 min à 110°C. Afin de développer au maximum l'effet de l'agent de collage, les formettes sont ensuite placées 30 min dans une étuve à 105°C.

L'eau provenant de l'égouttage est récupérée sur filtre Whatman GF/B afin d'effectuer un bilan massique de la matière restée dans la feuille et présente dans les eaux sous toile. On obtient ainsi les valeurs de rétention totale (fibres et charges minérales) après 2 h à l'étuve à 120°C et de rétention de charges après calcination à 450°C des feuilles et des résidus sur filtre de l'eau d'égouttage. Ces valeurs sont obtenues directement par pesées.

Un appareil de laboratoire a été spécialement conçu afin d'atteindre des valeurs de rétentions totale et de charges de l'ordre de 90 et 70 % respectivement. Ces valeurs sont très élevées par rapport à celles déterminées à l'échelle industrielle qui sont plutôt de l'ordre de 70 et 50 % pour les rétentions totale et de charges.

Les tests de collage Cobb<sub>60</sub> sont réalisés selon la norme EN 20535<sup>(4)</sup> qui détermine la quantité de liquide absorbée par une surface de papier en 60 s. Après le calcul du grammage de la feuille, un carré de surface connue est découpé et pesé. Après application d'une presse cylindrique creuse, le carré est immergé dans un volume connu d'eau pendant 45 s. L'eau est ensuite éliminée. Le papier est tamponné avec un buvard afin d'éliminer l'excès d'eau puis pressé avec un rouleau calibré. Le carré de papier est finalement pesé et la prise de poids est convertie en Indice Cobb.

## **5.2. Etude pilote du collage avec l'ASAOPr**

Les tests ont été réalisés, en collaboration avec les Papeteries de Clairefontaine, sur la machine à papier du Lycée Professionnel Industriel (L.P.I.) de Gérardmer, installation à l'échelle 1/10 par rapport à une machine à papier industrielle traditionnelle. La production avec cette installation pilote est en moyenne de 100 kg de papier par heure avec un grammage moyen de 80 g/m<sup>2</sup>. Ceci correspond à une vitesse de production constante de 50 m/min.

71 g ASA (ASA pétrochimique = ASAPAP et oléo-ASA = ASAOPr) sont mis en émulsion avec un des deux amidons cationiques (AC1 et AC2). L'ensemble est ensuite

redilué dans un mélange eau-amidon cationique pour atteindre une concentration finale de 1,2 % d'ASA dans l'émulsion.

Cette émulsion est envoyée sur la machine à papier par l'intermédiaire d'une pompe. Les quantités d'ASA présentes sur la machine à papier seront réglées par l'intermédiaire du débit de la pompe ( $D_E$ ). Nous aurons ainsi un débit d'ASA ( $D_A$ ) fixe pour chaque essai.

Les pourcentages de charges sont évalués par calcination à 450°C d'une feuille de papier en sortie de bobine. La connaissance du grammage ( $G$ ), obtenu par pesée d'un échantillon de papier de dimensions précisément définies, permet d'accéder à la production horaire de papier ( $P$ ).

$$P \text{ (kg/h)} = (0,42 \times 50 \times 60 \times G) / 1000$$

Le pourcentage d'émulsion (% E) et le pourcentage d'ASA (% A) du papier sont calculés à partir de valeurs précédentes comme suit :

$$\% E = 100 \times D_E \times P$$

$$\% A = 100 \times D_A \times P$$

L'ensemble des caractéristiques des différents essais est exposé dans le Tableau 5-9.

Essai	Type d'amidon	Type d'ASA	$D_E$ (l/h)	Charges (%)	$G$ (g/m <sup>2</sup> )	$P$ (kg/h)	$D_A$ (l/h)	% E	% A
68	AC1	ASAPAP	6	10	75	94,5	0,072	6,3	0,076
69			8,4	12	76,3	96,1	0,101	8,7	0,105
70			10	10	76	95,8	0,120	10,4	0,125
71		ASAOPr	8,8	10	77,5	97,7	0,106	9,0	0,108
72			12	9	78	98,3	0,144	12,2	0,147
73			22,8	10	82,5	104,0	0,274	21,9	0,263
74	AC2	ASAPAP	10	10	77	97,0	0,120	10,3	0,124
75			5	10	81	102,1	0,060	4,9	0,059
76		ASAOPr	12,2	10	80,5	101,4	0,146	12,0	0,144

Tableau 5-9: Caractéristiques des différents essais pilote.

Le collage a été évalué par la mesure des Indices Cobb<sub>60</sub> (g/m<sup>2</sup>) selon la même méthode que celle décrite dans le paragraphe 5.1.2.

### **5. 3. Etude du stripping**

#### ***5.3.1. Protocole opératoire***

Dans un monocol de 50 ml équipé d'un Dean-Stark, 27 g d'eau et 3 g d'ASA sont chauffés par un bain d'huile à 140°C sous une agitation magnétique de 400 tpm jusqu'à ce que la totalité (en masse) de la phase aqueuse ait été distillée. Le Dean Stark est rincé avec 10 ml de MTBE qui sont récupérés en même temps que la phase aqueuse. L'ensemble est transféré dans une ampoule à décanter de 100 ml. 25 ml de MTBE sont ajoutés. Après 1 min d'agitation, les deux phases sont laissées à décanter. La phase organique est récupérée puis évaporée rotativement. Les traces d'ASA sont alors diluées dans 1 ml d'acétonitrile puis injectées en HPLC.

La méthode HPLC utilise une colonne silice en phase inverse, greffée en C<sub>18</sub> de 25 cm (Spherisorb ODS2 de la société Colochrom) avec l'acétonitrile à un débit de 1 ml/min (P = 60 bar) et à 25°C. La pompe est une P1500 (Spectra Physics) et l'injecteur automatique est un AS 3000 (Spectra Physics). Le réfractomètre 350 RI (Varian) à 35°C permet d'analyser les 20 µl d'échantillon élué. Pour chaque ASA, un étalonnage externe a été préalablement réalisé.

### 5.3.2. Calcul d'incertitude

L'incertitude absolue (IA) sur le mode opératoire est calculée (Tableau 5-10), pour une manipulation par ASA, à partir de l'incertitude relative IR comme suit :

$$IA = IR \times S = (I_W + I_P + I_{HPLC}) \times S$$

- $I_W$  = incertitude sur la pesée de l'ASA
- $I_P$  = incertitude sur le prélèvement (volume)
- $I_{HPLC}$  = incertitude sur les valeurs obtenues par l'étalonnage en HPLC
- $S$  = masse d'ASA extraite en g / kg d'ASA utilisé.

	Incertitude					
	Incertitude relative sur le dosage					Incertitude absolue (g/ kg)
	S (g/kg)	I <sub>W</sub>	I <sub>P</sub>	I <sub>HPLC</sub>	I <sub>R</sub>	I <sub>A</sub>
<b>ASAOE98</b>	0,083	0,002	0,007	0,238	0,247	<b>0,020 (25%)</b>
<b>ASAOPr-a</b>	0,061			0,154	0,163	<b>0,010 (16%)</b>
<b>ASAOIPr-a</b>	0,039			0,402	0,411	<b>0,016 (41%)</b>
<b>ASAPAP1</b>	0,554			0,191	0,200	<b>0,111 (20%)</b>
<b>ASAPAP2</b>	1,458			0,131	0,140	<b>0,204 (14%)</b>
<b>ASAPAP3</b>	0,660			0,179	0,188	<b>0,124 (19%)</b>

Tableau 5-10 : Incertitudes relatives et absolues sur le stripping des ASA.

L'incertitude majoritaire est celle due à l'évaluation du stripping par HPLC. Chaque valeur de stripping peut être exprimée comme :  $S_{\text{bis}} = S \pm IA$ .

Dans ce cas, la valeur minimale de stripping pétrochimique pouvant être obtenue est celle de l'ASAPAP1 :  $S_{\text{bis}} = 0,445$  g/kg d'ASA utilisé. La valeur maximale de stripping pour un oléo-ASA est calculée pour l'ASAOE et vaut 0,103 g/kg d'ASA utilisé. Le rapport minimal entre le stripping pétrochimique et le stripping végétal est alors de **4**.

Par ailleurs, la valeur maximale de stripping pétrochimique est de  $S_{\text{bis}} = 1,662$  g/kg d'ASAPAP2 utilisé et la valeur minimale de stripping végétal est  $S_{\text{bis}} = 0,023$  g/kg d'ASAOIPR-a utilisé. Le rapport  $S_{\text{bis}}$  pétrochimique /  $S_{\text{bis}}$  végétal est alors de **72**.

La quantité d'oléo-ASA entraîné est donc, dans tous les cas, bien inférieure à la quantité d'ASA pétrochimique entraîné.

#### **5.4. Etude de l'hydrolyse de l'ASA**

Dans un tricol de 100 ml surmonté d'un réfrigérant, 10 g d'ASA et X g d'eau permutée de pH 6 (X calculé pour avoir un excès de 10 moles d'eau par mole d'ASA) sont chauffés par un bain d'eau thermostatée à 50°C, sous une agitation de 600 tpm. Dans ces conditions, l'eau et l'ASA forment une émulsion stable. Des prélèvements de 0,5 ml environ sont alors effectués à intervalles réguliers jusqu'à ce que l'hydrolyse soit totale. Ces prélèvements sont placés dans des vials contenant entre 100 et 200 mg de NaCl et immédiatement refroidis dans un bain d'eau glacée afin de bloquer la cinétique d'hydrolyse. Le NaCl permet de rompre l'émulsion entre l'eau et l'ASA. Le vial est alors centrifugé 5 min à 10000 tpm afin de séparer la phase aqueuse de la phase organique qui est finalement recueillie et diluée dans du  $\text{CHCl}_3$  (0,3 g dans 5 ml) avant son analyse par FTIR-ATR.

La méthode de spectroscopie FTIR mise en place sur un appareil FTIR 460 Plus (JASCO) utilise un module ATR muni d'une fenêtre en ZnSe. Les mesures en réflexion ont été effectuées sur une plage spectrale de 4000 à 650  $\text{cm}^{-1}$ . Pour chaque mesure, 64 scans avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ , un gain de 8 et une vitesse de scan de 2 mm/s ont été enregistrés. Le spectre obtenu est alors traité par le logiciel SpectraManager. La hauteur de la bande à 1783  $\text{cm}^{-1}$  est calculée en pourcentage de réflexion puis en pourcentage d'absorbance.

Pour chaque ASA étudié, une courbe d'étalonnage a été préalablement obtenue par l'étude de 4 solutions de concentrations comprises entre 0,05 et 0,2 mol/L dans le

chloroforme (Figure 5-4). La réflexion de chaque solution a été mesurée 3 fois. Les équations des courbes d'étalonnage sont données dans le Tableau 5-11.

ASA	Type d' ASA	Evolution de la hauteur de pic à $1783\text{ cm}^{-1}$ en fonction de la concentration	Coefficient de corrélation : $R^2$
ASAPAP1	Pétrochimique	$H = 0,9791 [\text{ASA}] + 0,0297$	0,9992
ASAPAP2		$H = 1,0156 [\text{ASA}] + 0,0039$	0,9962
ASAPAP3		$H = 0,9732 [\text{ASA}] + 0,0098$	0,9991
ASAOM	Végétal	$H = 0,8777 [\text{ASA}] + 0,0055$	0,9998
ASAOE98		$H = 0,9476 [\text{ASA}] + 0,0029$	0,9993
ASAOPr-a		$H = 0,9460 [\text{ASA}] + 0,0037$	0,9999
ASAOB		$H = 0,8893 [\text{ASA}] + 0,0040$	0,9998
ASAOPe		$H = 0,9282 [\text{ASA}] + 0,0006$	0,9999

Tableau 5-11 : Evolution de la hauteur du pic à environ  $1783\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la concentration (mol/L) pour différents ASA.

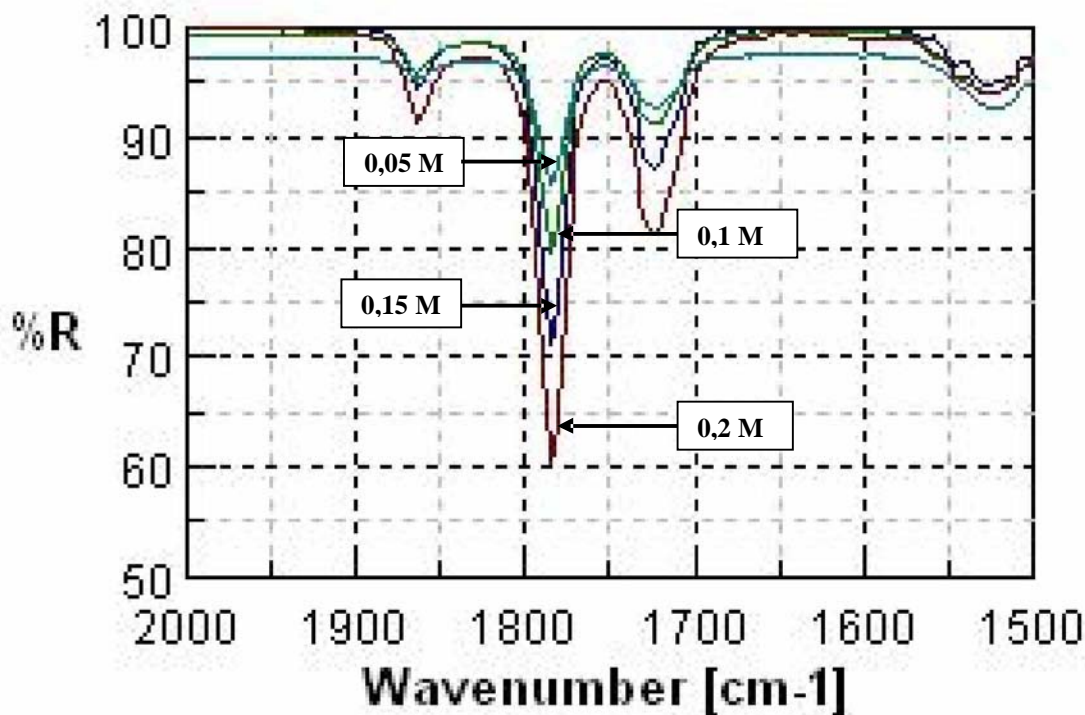


Figure 5-4 : Evolution de la bande à  $1783\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la concentration (mol/L) lors de l'étalonnage pour l'ASAOPr-a.

### 5.5. Etude de la réactivité de l'ASA vis-à-vis de la cellulose

Le diagramme de flux présentant le mode opératoire est donné dans le Chapitre III.4.

Les deux ASA utilisés pour l'étude de réactivité vis-à-vis de la cellulose sont l'ASAOPr-a et l'ASAPAP1. La composition massique de notre suspension sera la suivante :

- 0,05 % d'ASA



- 0,5 % de cellulose
- et 99,5 % d'eau.

Lors de notre étude, les parties expérimentales en italique n'ont pas pu être réalisées, faute de temps. Elles ne sont ici exposées qu'à titre indicatif.

• Etapes préliminaires à la mise en contact :

- Stockage des filtres en cellulose Whatman pendant 2 h à 105°C. Pesée en sortie d'étuve.
- gonflement dans l'eau du filtre en cellulose Whatman, prépesé (environ 1 g), pendant 1 h.
- préparation d'une émulsion d'ASA à 0,05% juste avant la mise en contact de la cellulose et de l'émulsion (0,1 g d'ASA dans 200 ml d'eau agités à 800 tpm à l'Ultra Turax pendant 1 min).

• Réaction entre la cellulose et l'ASA :

- transfert rapide de l'émulsion sur le filtre de cellulose préalablement placé sur un Büchner et une fiole à vide.
- Mise en contact cellulose-émulsion pendant 1 min.
- filtration sur Büchner.

→ Traitement de la fraction solide : filtre de cellulose

- séchage à 105°C pendant 12h (pour développer le collage).
- mesure du gain de poids en sortie d'étuve et réalisation d'un spectre IR (mise en évidence du lien ester).

→ Traitement de la fraction liquide : eau et ASA non retenu

- transfert dans une ampoule à décanter
- extraction liquide-liquide de l'ASA contenu dans l'eau par 70 ml de MTBE.
- séparation des phases
- évaporation par évaporateur rotatif du MTBE de la phase organique
- mise en solution de l'ASA non retenu dans 5 ml d'acétonitrile
- injection en HPLC avec la même méthode que celle décrite pour le Stripping en 5.3. Cette méthode analytique fournira la **quantité d'ASA non retenu**.

• Traitement de la fraction solide :

Extraction de l'ASA non lié (0,5 g de fraction solide) à la cellulose grâce à un Soxhlet de 200 ml d'acétone pendant 6 h (solvant neutre vis-à-vis du lien ester mais qui solubilise l'ASA).

→ Traitement de la phase liquide

- évaporation par évaporateur rotatif de l'acétone
- mise en solution de l'ASA non lié dans 5 ml d'acétonitrile.
- injection en HPLC avec la même méthode que celle décrite pour le Stripping en 5.3. Cette méthode analytique fournira la **quantité d'ASA non lié**.
- Réalisation d'un spectre IR pour vérifier si nous sommes en présence d'ASA ou d'ASAcide.

→ *Traitement de la partie solide : cellulose-ASA lié*

- *séchage à 50°C pour éliminer l'acétone*
- *réalisation d'un spectre FTIR pour vérifier la présence de la bande ester.*
- *hydrolyse alcaline de la cellulose par de la soude à 0.5 M, en présence d'éthanol à 70%. Les liaisons esters entre la cellulose et l'ASA sont rompues.*
- *neutralisation du milieu par HCl 1N (dosage).*
- *filtration*

- *Traitement du filtrat*

- *extraction liquide/liquide de l'ASA libéré par le MTBE*
- *évaporation par évaporateur rotatif du MTBE*
- *mise en solution et analyse HPLC*
- *réalisation d'un spectre IR.*

- *Traitement du solide*

- *lavage à l'eau puis à l'éthanol*
- *séchage à 50°C*
- *réalisation d'un spectre IR pour vérifier l'absence de lien ester.*

## **5.6. Analyse DCO**

Les demandes chimiques en oxygène (DCO en g O<sub>2</sub> / g d'ASA ) ont été évaluées selon une méthode normalisée<sup>(5)</sup>.

L'ASA est mis en émulsion dans l'eau par une agitation de 1 min à 800 tpm (Ultra Turax). Les quantités d'ASA mises en œuvre sont comprises entre 0,007 et 0,06 g/l selon le type d'ASA étudié, ce qui correspond à des masses de 0,07 à 0,6 g dans 100 g d'eau distillée.

2 ml d'émulsion sont prélevés et placés dans le tube DCO contenant la solution de sulfate de mercure et de dichromate de potassium.

Après 2 h de chauffage à 148°C dans un four Dr Lange LT100 Thermostat, l'échantillon est refroidi à température ambiante. La DCO est ensuite mesurée à 590 nm avec un spectromètre Dr Lange LASA<sup>®</sup>1. Elle doit être comprise entre 0,1 et 2 g O<sub>2</sub> / L. Cette gamme limitée de DCO accessibles avec l'appareillage explique les différences de masses d'ASA mises en émulsion.

Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau 5-12.

Type d'ASA	Concentration ASA (g/l)	DCO (mg O <sub>2</sub> / l)	DCO ( g O <sub>2</sub> / g ASA)
ASAPAP1	0,539	979	1,8
ASAPAP2	0.111	412	3.7
ASAPAP3	0.067	971	14.5
ASAOE98	0.207	1189	5.7
ASAOPr-a	0.570	1028	1.8
ASAOIPr-a	0.090	722	8.0

Tableau 5-12 : DCO des ASA.

## **6. CARACTERISATION DES OLEO-ASA ET DES OLEATES D'ALKYLES**

Après avoir présenté chaque méthode de caractérisation, l'ensemble des résultats de caractérisation obtenus pour les oléo-ASA et les oléates d'alkyles seront présentés dans les Tableaux 5-20 et 5-21.

### **6.1. Chromatographie liquide haute performance**

L'ensemble des composés purifiés par distillation a été étudié par HPLC. La colonne utilisée est une silice en phase inverse, greffée en C<sub>18</sub> de 25 cm (Spherisorb ODS2 de la société Colochrom) à 25°C. Le solvant de dilution et d'élution est l'acétonitrile à un débit de 1 ml/min (P=60 bar) élués par une pompe P1500 (Spectra Physics). 20 µl sont injectés par un injecteur automatique AS3000 (Spectra Physics) et analysés par un détecteur réfractomètre 350 RI (Varian). Les chromatogrammes sont alors traités avec le logiciel StarSystem.

Les oléates ont été dosés par la méthode de l'étalon interne ou de l'étalon externe selon la disponibilité commerciale des étalons correspondants. Les ASA ont été dosés en pourcentages d'aires. L'ensemble des temps de rétention des composés dosés est donné dans le Tableau 5-13.

Code	Oléate d'alkyle	Temps de rétention de l'oléate (min)	Temps de rétention de l'ASA (min)
ASAAO	Acide oléique	6,0	3,8
ASAOM	Oléate de méthyle	7,4	4,0
ASALM	Linoléate de méthyle	5,5	3,6
ASAEM	Erucate de méthyle	16,2	5,4
ASAOE	Oléate d'éthyle	8,6	4,2
ASAOPr	Oléate de propyle	10,0	4,4
ASAOB	Oléate de butyle	11,4	4,7
ASAOPe	Oléate de pentyle	12,8	5,1
ASAOH	Oléate d'hexyle	14,9	5,5
ASAOIPr	Oléate d'isopropyle	10,0	4,4
ASAOMPr	Oléate de méthylpropyle	11,0	4,7
ASAOMPe	Oléate de méthylpentyle	14,4	5,4
ASAO2EH	Oléate de 2-éthylhexyle	19,4	6,5
ASAOCY	Oléate de cyclohexyle	14,4	5,4

Tableau 5-13 : Temps de rétention des oléates d'alkyles et des oléo-ASA en HPLC.

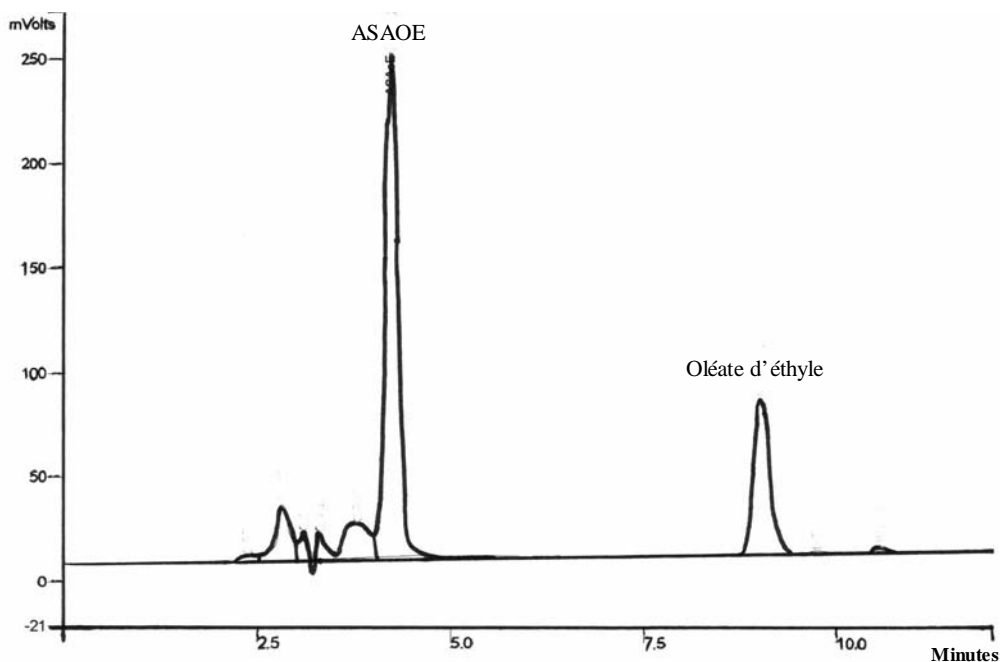


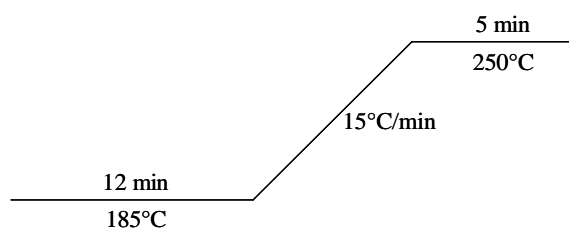
Figure 5-5 : Chromatogramme HPLC obtenu pour la synthèse d'ASAEO (Essai 33).

## **6.2. Chromatographie gazeuse**

Les études ont été effectuées sur une CPG Varian 3800 avec un passeur automatique d'échantillons. La colonne utilisée est une colonne CP Select CB Fame (Varian) de 50 m de longueur et de 0,25 mm de diamètre. Cette colonne a été spécialement conçue pour l'analyse des esters d'acides gras. Le solvant de dilution des échantillons est le MTBE (Méthyl-tertiobutyl éther) et le débit de gaz est de 1,2 ml/min. L'injection de 1  $\mu$ l d'échantillon a été menée en mode Split. L'injecteur et le détecteur FID sont tous deux à 280°C.

### ***6.2.1. Etude des profils d'esters d'acides gras***

Les solutions d'esters d'acides gras à 10 g/l dans le MTBE ont été injectées selon le programme de température suivant pour le four :



Dans ces conditions, les temps de rétention des différents esters dosés sont donnés dans le Tableau 5-14 :

Ester	Temps de rétention (min)			
	méthyl	éthyl	butyl	2-éthylhexyl
Palmitate	5,6	5,8	7,7	12,7
Stéarate	7,4	8,0	10,8	15,1
Oléate	8,0	8,5	12,0	15,6
Linoléate	9,2	9,6	13,3	16,2
Linoléate	10,7	11,3	14,4	—
Erucate	14,6	—	—	—

Tableau 5-14 : Temps de rétention des esters d'acides gras.

Les différents profils d'esters sont alors évalués en pourcentages d'aires des différents pics.

### 6.2.2. Suivi de la transestérification de l'EMTO

La transestérification de l'EMTO reprend le même principe que précédemment. La seule différence repose sur le programme de température qui a été adapté afin de pouvoir distinguer dans chaque cas l'intégralité des pics et de minimiser le temps d'analyse. Les programmes de température mis en œuvre ainsi que les temps de rétention mesurés sont donnés dans le Tableau 5-15 :

Ester	EETO		EPrTO		EBTO		EPeTO	
	• 12 min à 185°C • 15°C/min • 5 min à 250°C		• 15 min à 185°C • 15°C/min • 10 min à 250°C		• 15 min à 185°C • 15°C/min • 10 min à 250°C		• 40 min à 185°C • 15°C/min • 11 min à 250°C	
	méthyl	éthyl	méthyl	propyl	méthyl	butyl	méthyl	pentyl
Palmitate	6,0	6,3	6,0	7,3	6,0	8,5	6,0	10,3
Stéarate	8,2	8,7	8,2	10,3	8,2	12,5	8,2	15,3
Oléate	9,0	9,5	9,0	11,3	9,0	13,7	9,0	16,9
Linoléate	10,2	10,8	10,2	13,1	10,2	15,8	10,3	19,8
Linoléate	12,1	—	12,1	—	12,1	—	12,1	—

Tableau 5-15 : Programmes de température et temps de rétention par analyse CPG des transesters de l'EMTO.

Le suivi de la réaction a été effectué par chromatographie en phase gazeuse (CPG). En admettant que les coefficients de réponse sont identiques pour les différents esters, le rendement en ester de tournesol transestérifié est alors :

$$\text{Rendement (\%)} = 100 \times (\text{Aire}_{\text{ester}}) / (\text{Aire}_{\text{ester}} + \text{Aire}_{\text{OM}})$$

Où ester = oléate d'alkyle pour un motif ester de C<sub>2</sub> à C<sub>5</sub>  
OM = oléate de méthyle.

### 6.3. Spectroscopie FTIR

Les spectres infra-rouge ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Perkin Elmer 1600. Les spectres ont été réalisés en introduisant les liquides entre 2 lames de KBr. Les mesures ont été effectuées dans le domaine spectral 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

Un exemple de spectre d'oléate (A) et de l'oléo-ASA (B) correspondant est donné dans la Figure 5-6.

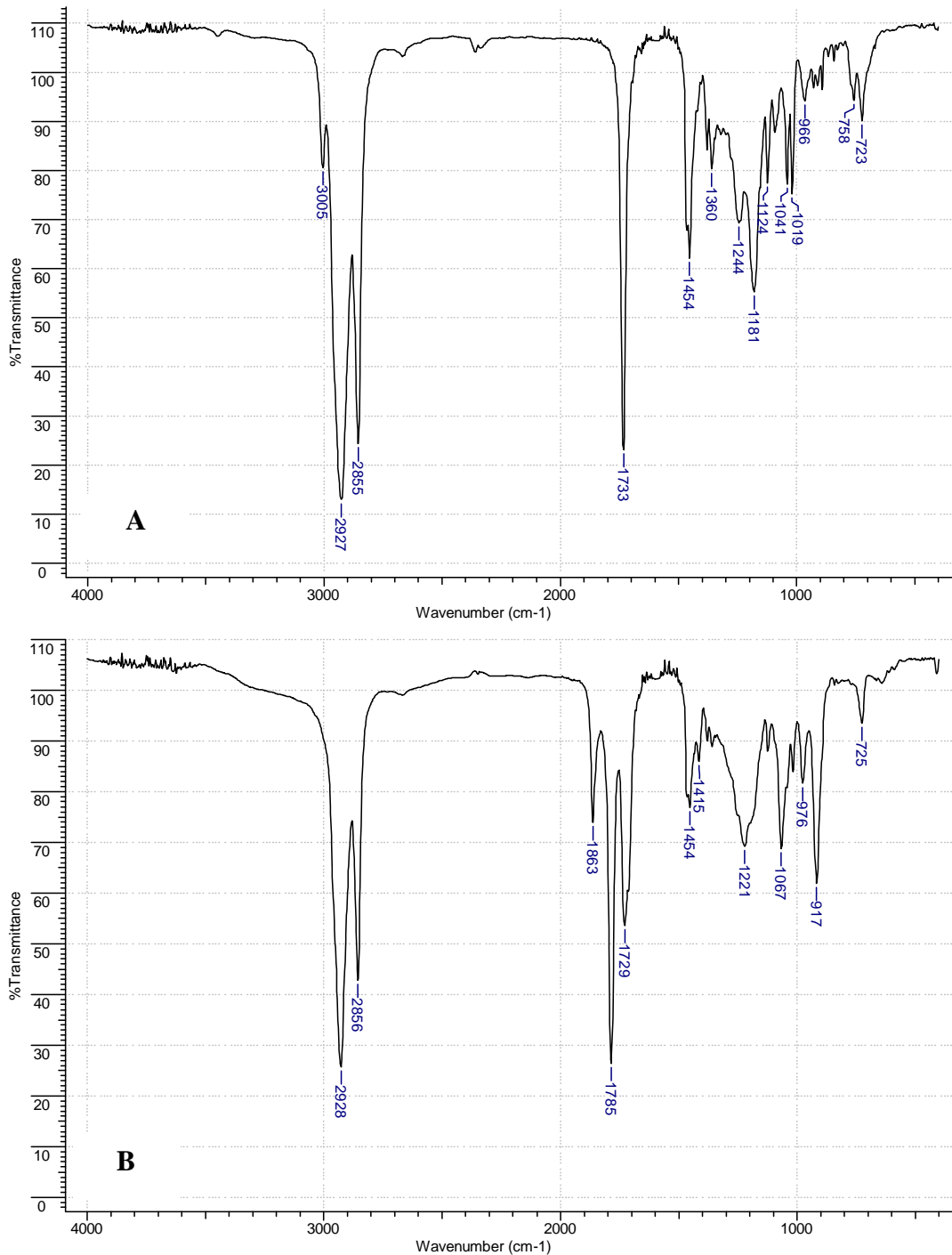
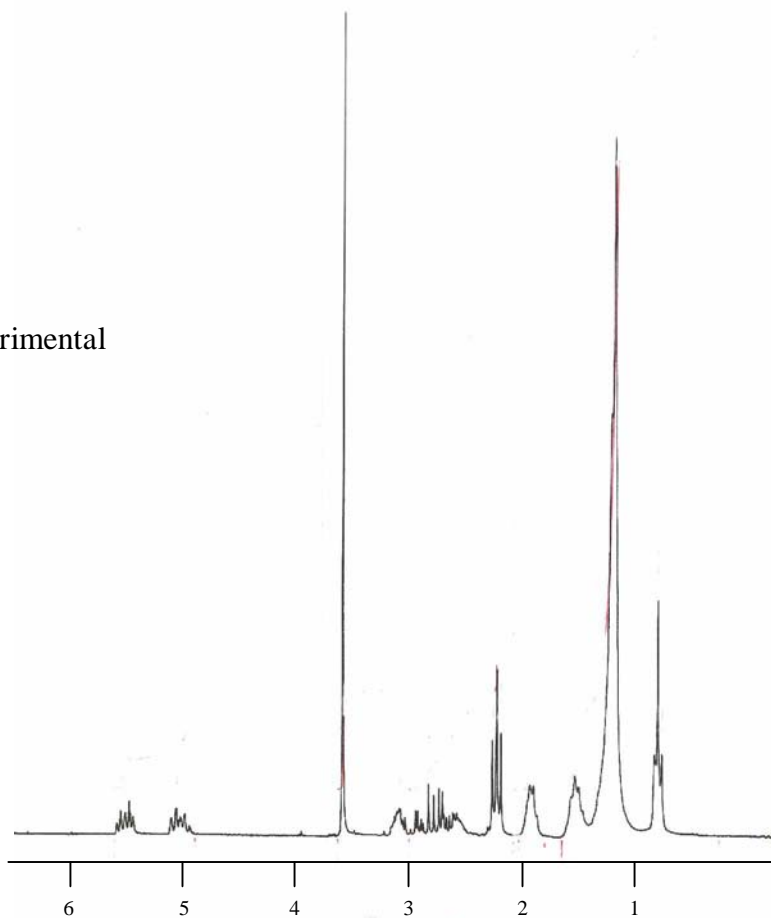
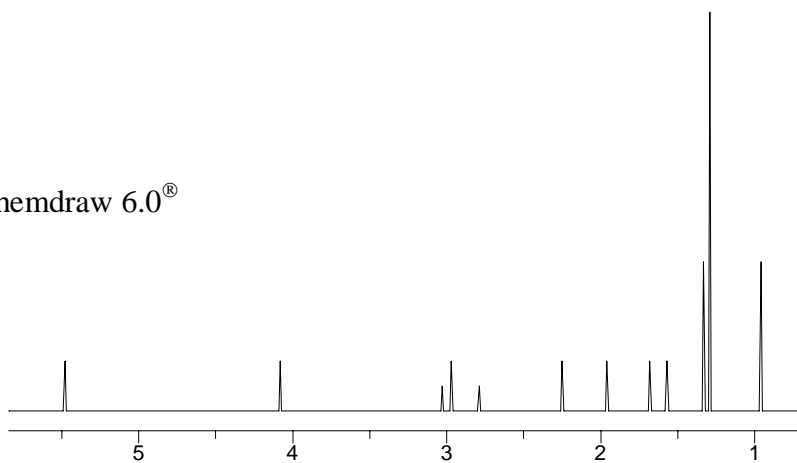


Figure 5-6 : Exemple de spectre FTIR : A= Oléate de cyclohexyle (OCH) et B = ASAOCY.

#### 6.4. Spectrométries RMN $^1\text{H}$ et $^{13}\text{C}$

Les analyses de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) ont été réalisées à l'ENSIACET sur un spectromètre Bruker AC 200 à 50 MHz pour la RMN  $^{13}\text{C}$  et à 200 MHz pour la RMN  $^1\text{H}$ . Les déplacements chimiques expérimentaux ont été comparés aux déplacements chimiques obtenus par le logiciel **Chemdraw 6.0**<sup>®</sup>. L'exemple du spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'ASAOB est donné dans la Figure 5-7.

Spectre expérimental

Spectre Chemdraw 6.0<sup>®</sup>Figure 5-7 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  de l'ASAOB.



L'ensemble des déplacements chimiques mesurés en RMN  $^1\text{H}$  pour les oléates d'alkyles linéaires et les oléo-ASA issus de ces derniers sont respectivement donnés dans les Tableaux 5-16 et 5-17. L'indexation des protons est précisée dans les Figures 5-8 et 5-9.

Les déplacements chimiques mesurés en RMN  $^{13}\text{C}$  pour les oléo-ASA linéaires sont consignés dans le Tableau 5-18 et l'indexation des carbones se trouve dans la Figure 5-9.

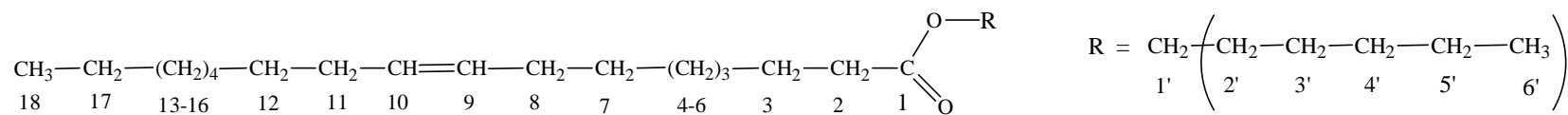


Figure 5-8 : Indexation des protons des oléates d'alkyles linéaires.

Partie concernée	Proton	Type de signal	Déplacement chimique (ppm)					
			OM	OE	OPr	OB	OPe	OH
Chaîne alkényle	HC=CH (9 et 10)	Multiplet	5,28-5,31	5,23-5,28	5,25-5,30	5,30	5,23-5,28	5,24-5,29
	CH <sub>2</sub> (2)	Triplet	2,18-2,25	2,21-2,29	2,19-2,27	2,21-2,29	2,17-2,24	2,18-2,26
	CH <sub>2</sub> (8) et (11)	Multiplet	1,93-1,98	1,93-1,96	1,93-1,96	1,96-1,99	1,92-1,94	1,95-1,99
	CH <sub>2</sub> (3)	Multiplet	1,53-1,60	1,51-1,54	1,53-1,64	1,54-1,61	1,51-1,54	1,52-1,62
	CH <sub>2</sub> (7), (12) et (17)	Multiplet	1,36-1,40	1,36-1,40	1,36-1,40	1,36-1,40	1,36-1,40	1,36-1,40
	CH <sub>2</sub> (4-6) et (13-16)	Multiplet	1,20-1,29	1,19-1,28	1,21-1,24	1,24-1,27	1,19-1,28	1,20-1,29
	CH <sub>3</sub> (18)	Multiplet	0,80-0,87	0,79-0,85	0,78-0,91	0,81-0,93	0,80-0,86	0,81-0,90
Ester	CH <sub>2</sub> (1')	Triplet	3,80	3,97-4,02	3,93-4,00	4,00-4,06	3,94-4,01	3,95-4,00
	CH <sub>2</sub> (2')	Multiplet	—	1,36-1,40	1,53-1,64	1,54-1,61	1,51-1,54	1,52-1,62
	CH <sub>2</sub> (3')	Multiplet	—	—	0,78-0,91	1,36-1,40	1,36-1,40	1,36-1,40
	CH <sub>2</sub> (4')	Multiplet	—	—	—	0,81-0,93		
	CH <sub>2</sub> (5')	Multiplet	—	—	—	—	0,80-0,86	0,81-0,90
	CH <sub>2</sub> (6')	Multiplet	—	—	—	—	—	

Tableau 5-16 : Déplacements chimiques des spectres RMN <sup>1</sup>H des oléates d'alkyles linéaires obtenus dans CDCl<sub>3</sub> à 200 MHz.

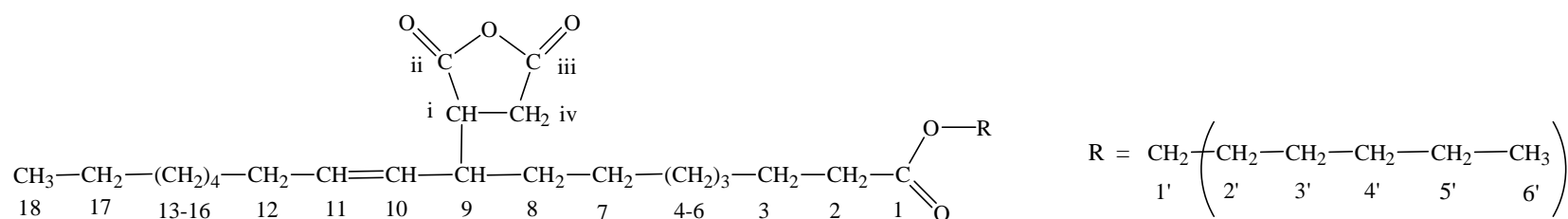


Figure 5-9 : Indexation des protons et des carbones des oléo-ASA de motifs esters linéaires.

Partie concernée	Proton	Type de signal	Déplacements chimiques (ppm)					
			ASAOM	ASAOE	ASAOPr	ASAOB	ASAOPE	ASAOH
Chaîne alkényle	HC=CH (10 et 11)	Multiplet	5,05-5,55	5,06-5,55	5,48	5,04-5,49	5,05-5,55	5,07-5,57
	CH (i)	Multiplet	2,60-3,08	2,70-3,08	2,71-3,10	2,59-3,10	2,70-3,09	2,71-3,10
	CH (iv)	Multiplet						
	CH (9)	Multiplet						
	CH <sub>2</sub> (2)	Triplet	2,19-2,26	2,17-2,24	2,19-2,26	2,19-2,26	2,19-2,26	2,19-2,26
	CH <sub>2</sub> (12)	Triplet	1,93	1,93	1,94	1,94	1,95	1,95
	CH <sub>2</sub> (3)	Multiplet	1,53	1,53	1,53-1,63	1,48-1,58	1,50-1,60	1,51-1,61
	CH <sub>2</sub> (13) et (17)	Multiplet	1,30-1,41	1,30-1,41	1,30-1,41	1,30-1,41	1,30-1,41	1,30-1,41
	CH <sub>2</sub> (4-8) et (14-16)	Multiplet	1,19	1,14-1,20	1,19	1,20	1,21	1,19
CH <sub>3</sub> (18)	Multiplet	0,77-0,80	0,77-0,80	0,79-0,91	0,79-0,91	0,78-0,90	0,77-0,86	
Ester	CH <sub>2</sub> (1')	Triplet	3,58	3,98-4,09	3,92-3,99	4,00	4,01	4,01
	CH <sub>2</sub> (2')	Multiplet	—	1,53	1,53-1,63	1,48-1,58	1,50-1,60	1,51-1,61
	CH <sub>2</sub> (3')	Multiplet	—	—	0,79-0,91	1,30-1,41	1,30-1,41	1,30-1,41
	CH <sub>2</sub> (4')	Multiplet	—	—	—	0,79-0,91		
	CH <sub>2</sub> (5')	Multiplet	—	—	—	—	0,78-0,90	0,77-0,86
	CH <sub>2</sub> (6')	Multiplet	—	—	—	—	—	

 Tableau 5-17 : Déplacements chimiques des spectres RMN <sup>1</sup>H des oléo-ASA de motifs esters terminaux linéaires, obtenus dans CDCl<sub>3</sub> à 200 MHz.

Partie concernée	Proton	Déplacements chimiques (ppm)					
		ASAOM	ASAOE	ASAOPr	ASAOB	ASAOPe	ASAOH
Chaîne alkényle	C (1)	174.2	173.6	173.8	173.7	173.9	173.8
	C (2)	32.5	32.5	32.5	32.4	32.4	32.4
	C (3)	24.9	24.7	24.8	26.9	25.1	25.2
	C (4-7) et C (13-15)	28.5-30.2	28.5-30.1	28.5-30.1	28.4-30.5	28.3-30.1	28.5-30.1
	C (8)	31.8	31.7	31.7	31.6	31.7	31.7
	C (9)	34.0	34.1	34.2	34.1	34.4	34.3
	C=C (10)	136.4	136.3	136.4	136.3	136.4	136.4
	C=C (11)	127.2	127.2	127.1	127.1	127.2	127.1
	C (12)	32.7	32.7	32.7	32.6	32.7	32.7
	C (16)	32.3	32.3	32.3	32.3	32.3	32.3
	C (17)	22.6	22.5	22.5	24.7	22.7	22.9
	C (18)	14.0	14.1	13.9	13.9	14.1	14.1
Anhydride succinique	C (i)	42.6	42.5	42.5	42.5	42.5	42.5
	C (ii)	172.4	172.3	173.1	172.2	172.2	172.3
	C (iii)	170.5	170.5	170.4	170.4	170.5	170.4
	C (iv)	28.5-30.2	28.5-30.1	28.5-30.1	28.4-30.5	28.3-30.1	28.5-30.1
Ester	C (1')	51.4	60.0	65.7	63.9	64.4	64.5
	C (2')	—	14.0	21.8	32.2	28.3-30.1	28.5-30.1
	C (3')	—	—	10.2	19.0	28.2	25.8
	C (4')	—	—	—	13.5	22.4	32.2
	C (5')	—	—	—	—	14.0	22.8
	C (6')	—	—	—	—	—	14.0

Tableau 5-18 : Déplacements chimiques des spectres RMN <sup>13</sup>C des oléo-ASA de motifs esters terminaux linéaires, obtenus dans CDCl<sub>3</sub> à 50 MHz.

### 6.5. Spectrométrie de masse

Les spectres de masse ont été enregistrés à l'Université Paul Sabatier sur un appareil NERMAG R 1010. Les échantillons sont mis en solution dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  puis ionisés chimiquement par l'ammoniac. Un exemple du spectre de masse obtenu pour l'ASAOE-a est donné dans la Figure 5-10.

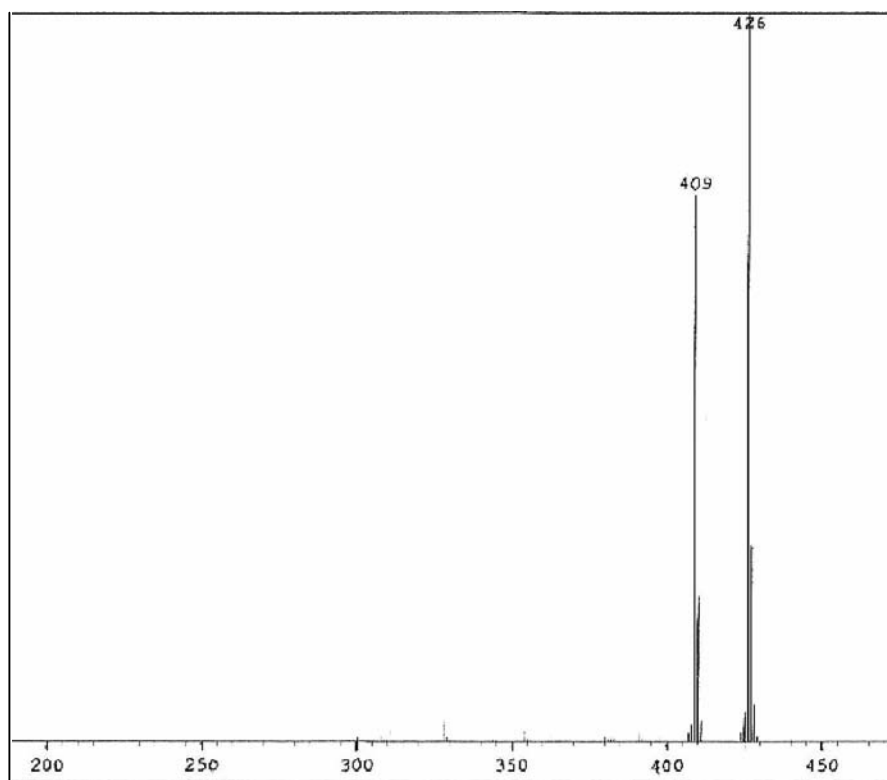


Figure 5-10 : Spectre de masse de l'ASAOE-a.

Les caractéristiques spectrométriques des oléo-ASA issus d'esters commerciaux ou de transesters de tournesol oléique sont données dans le Tableau 5-19.

ASAEMTO			ASAEETO			ASAEP <sub>r</sub> TO			ASAEBTO			ASAEP <sub>e</sub> TO		
Pic	Ab %	Attrb.	Pic	Ab %	Attrb.	Pic	Ab %	Attrb.	Pic	Ab %	Attrb.	Pic	Ab %	Attrb.
395	28,8	M+1	409	47,5	M+1	412	17,5	**	412	8,5	**	398	15,2	**
411	15,7	(M+18)*	410	13,1		423	17,5	M+1	437	64,0	(M+1)*	412	12,0	
<b>412</b>	<b>100,0</b>		426	<b>100,0</b>	439	26,0	(M+18)*	438	18,1	451		7,5	(M+1)*	
413	26,2		427	29,5	<b>440</b>	<b>100,0</b>		453	10,5	(M+18)*	467	11,2	(M+18)*	
			428	4,9	441	24,3		<b>454</b>	<b>100,0</b>		<b>468</b>	<b>100,0</b>		
						455	30,7	469	42,0					
												470		11,4

ASAEMC			ASAEMT			ASACE			ASAAO		
Pic	Ab %	Attrb.	Pic	Ab %	Attrb.	Pic	Ab %	Attrb.	Pic	Ab %	Attrb.
398	10,8	**	310	10,7	**	370	31,7	**	300	9,9	**
410	18,9	(M+18)*	312	38,4		410	12,0		(M+18)*		
<b>412</b>	<b>100,0</b>		314	23,2		412	79,8			399	27,6
462	15,1	Pol°	349	10,5		413	19,6				
464	65,0		410	52,5	440	28,4	M+1				
465	18,4		411	14,9	<b>468</b>	<b>100,0</b>	(M+18)*				
			<b>412</b>	<b>100,0</b>	469	28,0					
			413	24,0							
			464	67,0							
		465	19,9								

ASAOB804			ASAO2EH208			ASAO2EH808			ASAOE802		
Pic	Ab %	Attrb.	Pic	Ab %	Attrb.	Pic	Ab %	Attrb.	Pic	Ab %	Attrb.
412	11,2	**	398	9,5	**	398	13,1	**	412	5,8	**
437	13,2	M+1	493	16,7	M+1	493	17,5	M+1	424	9,2	(M+18)*
<b>452</b>	<b>11,7</b>	(M+18)*	<b>510</b>	<b>100,0</b>	(M+18)*	508	12,4	(M+18)*	<b>426</b>	<b>100,0</b>	
454	100,0		511	33,5		<b>510</b>	<b>100,0</b>		427	27,6	
455	31,7		512	7,6		511	31,9				

Tableau 5-19 : Caractérisation par spectrométrie de masse des oléo-ASA ;

Ab% = abondance relative, Attrb. = attribution, (\*) = massif isotopique,

\*\* = pic issu du fractionnement de l'oléo-ASA, Pol° = pollution par un autre oléo-ASA.

## **6.6. Analyses colorimétriques**

Les analyses colorimétriques ont été réalisées avec un spectrocolorimètre Minolta MI 508 équipé du logiciel SpectraMagic.

La couleur d'un échantillon est caractérisée par un point de l'espace couleur (L,a,b) (Figure 5-11). L représente la clarté et les paramètres a et b sont appelés coordonnées de chromaticité et permettent de caractériser la couleur dans un plan dans lequel a et b indiquent le sens des couleurs.

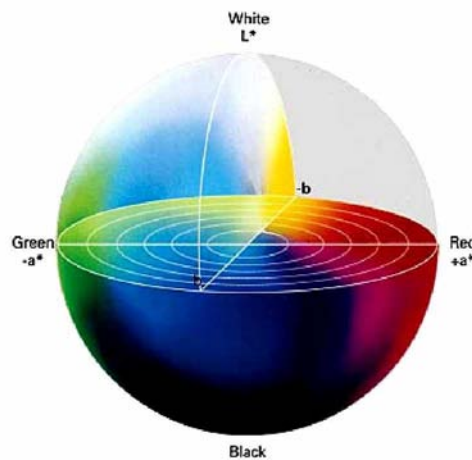


Figure 5-11 : Représentation de l'espace colorimétrique (L,a,b).

Ce référentiel établi par la CIE en 1976 est complété ici par la mesure de l'Indice Gardner, méthode normalisée<sup>(6)</sup>. Cet indice résulte de la comparaison entre la couleur de l'échantillon et celles de 18 références prédéfinies, balayant des couleurs allant du translucide (1) au marron très foncé (18), en passant par toute la gamme des jaunes et des orangés. L'indice Gardner est alors celui de la référence la plus proche de sa couleur.

## **6.7. Analyses rhéologiques**

Le comportement rhéologique a été analysé grâce à un rhéomètre Carrimed CSL 100. Selon le type de produit à analyser, les conditions de température et de contrainte ont varié.



• Tous les oléo-ASA ont été caractérisés à 20°C pour une contrainte croissante de 10 à 100 N/m<sup>2</sup> appliquée pendant 1 min. La viscosité a été calculée comme la pente de la droite décrivant l'évolution du gradient en fonction de la contrainte.

Les viscosités des ASAOM, ASAOE-a, ASAOPr-a, ASAOb, ASAOPe et ASAOh ont, de plus, été évaluées à 0°C, 20°C, 40°C et 60°C pour des contraintes croissantes de 10 N/m<sup>2</sup> à 30 N/m<sup>2</sup> pendant 1 min. Elles sont dans ce cas aussi calculées comme pentes des droites obtenues.

• Toutes les viscosités des esters synthétisés et commerciaux ont été évaluées à 20°C pour une contrainte de 1 N/m<sup>2</sup>.

• Les viscosités des échantillons d'ASAOPr, ASAOE et ASAOPr synthétisés selon le plan d'expériences de Doehlert ont été mesurées à 20°C pour une contrainte croissante de 10 N/m<sup>2</sup> à 20 N/m<sup>2</sup> pendant 1 min.

• Les viscosités des échantillons d'ASAEMTO synthétisés selon le plan d'expériences de Doehlert ont été mesurées à 40°C pour une contrainte de 50 N/m<sup>2</sup> maintenue pendant 1 min.

### **6.8. Mesure de la densité**

Les densités des oléates d'alkyles et des oléo-ASA ont été mesurées à l'aide d'un pycnomètre de 10 ml à 20°C, selon une méthode normalisée<sup>(7)</sup>. Les masses volumiques ont été calculées par rapport à celle de l'eau distillée à la même température par la formule suivante :

$$\rho = (m_2 - m_0) / (m_1 - m_0)$$

- $m_0$  est la masse du pycnomètre vide (g)
- $m_1$  est la masse du pycnomètre rempli d'eau (g)
- $m_2$  est la masse du pycnomètre rempli d'oléate d'alkyle ou d'oléo-ASA (g).

### **6.9. Détermination des températures de fusion par DSC**

Les analyses DSC (Differential Scanning Calorimetry) des oléo-ASA ont été effectuées au Laboratoire de Chimie de Coordination (CNRS) de Toulouse sur un appareil Netzsch 204 contrôlé par un régulateur de température TASC 414/3 et un groupe froid CC 200. La programmation de température est de -120°C à 25°C avec un gradient de 10°C/min. La température de fusion est déterminée par la méthode des tangentes comme étant la température pour laquelle les tangentes au pic de fusion se coupent.

Un exemple de spectre pour l'ASAOM est donné dans la Figure 5-12.

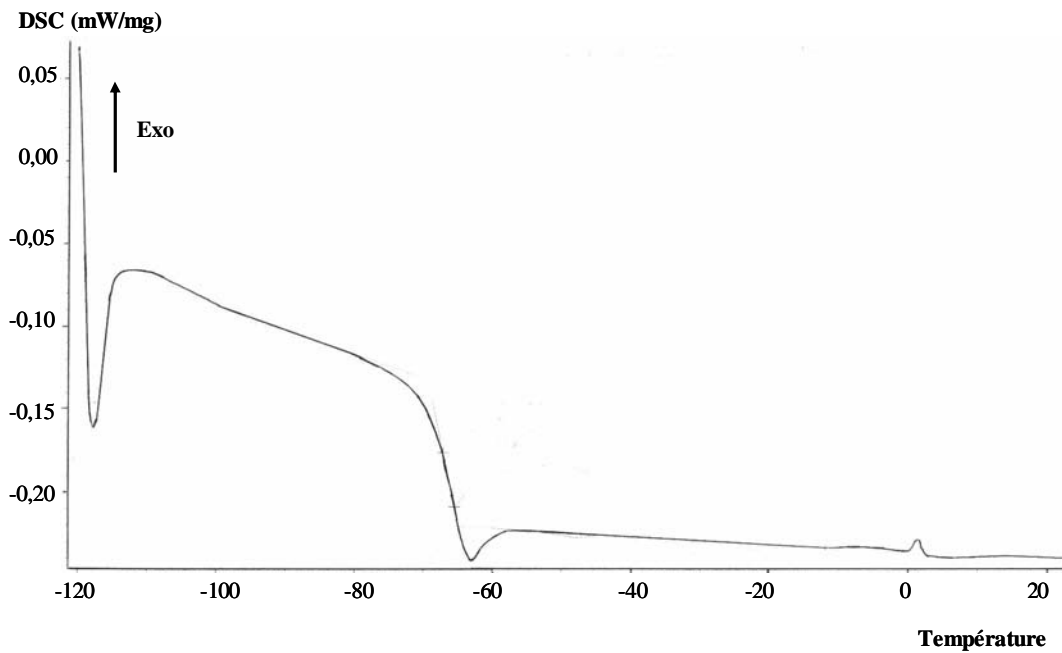


Figure 5-12 : Analyse DSC de l'ASAOM.

Les analyses DSC (Differential Scanning Calorimetry) des oléates d'alkyles ont été effectuées sur un appareil Perkin Elmer Pyris 1 et un groupe cryogénique Intracooler 2. La programmation de température est de  $-50^{\circ}\text{C}$  à  $25^{\circ}\text{C}$  avec un gradient de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . La température de fusion est alors déterminée par le logiciel Pyris comme étant la température au sommet du pic de fusion. Un exemple de spectre pour l'oléate de butyle est donné dans la Figure 5-13.

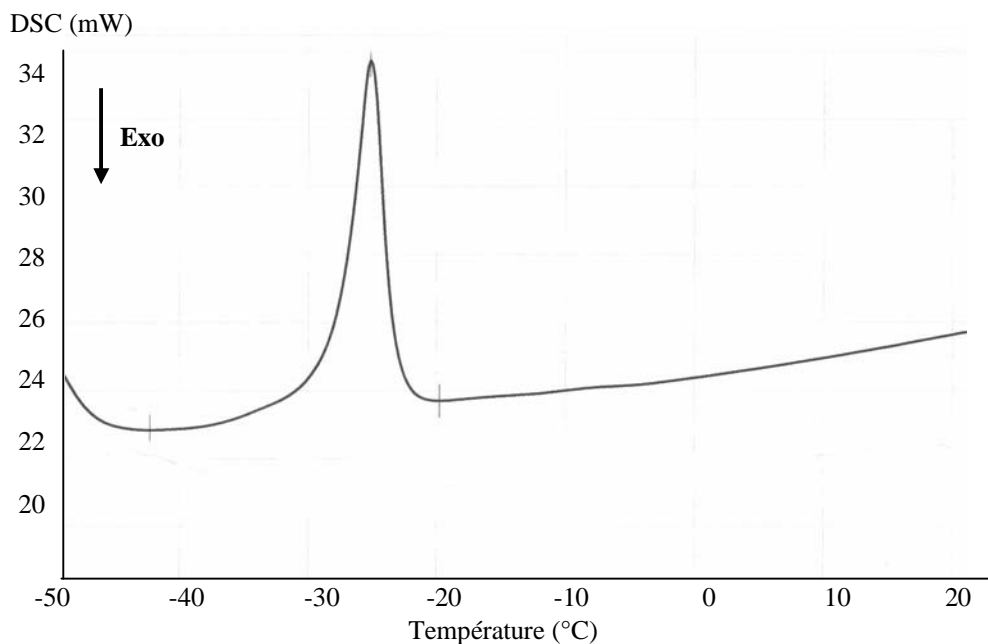


Figure 5-13 : Analyse DSC de l'OE-a.

### **6.10. Etude de dégradation par ATG-ATD**

Les analyses ATG/ATD ont été réalisées au Laboratoire de Chimie de Coordination (CNRS) de Toulouse sur un appareillage TG-DTG 92 (Setaram). Les creusets d'analyse sont en alumine et la masse d'échantillon nécessaire est d'environ 60 mg. La programmation de température est identique sous air et sous hélium :

- Palier de 2 min à 20°C
- Programmation de 20°C à 600°C à 10°C/min
- Programmation de 600°C à 20°C à 100°C/min.

Sur les courbes ATG et DTG, sous air et sous hélium, nous avons relevé :

- La température à 10% : c'est-à-dire la température pour laquelle 10% de la molécule ont été décomposés.
- La température à 50 % à savoir la température pour laquelle 50% de la molécule ont été décomposés. Cette température correspond au point d'inflexion de la courbe ATG et donc au sommet du pic de la courbe DTG. Nous l'appellerons température de décomposition.

### **6.11. Balance hydrophile-lipophile (HLB)**

Les indices HLB des oléates d'alkyles et des oléo-ASA ont été calculés par la relation de Griffin<sup>(8)</sup> :

$$HLB = 20 (M_H/M)$$

Où  $M_H$  = masse molaire du groupement hydrophile (g/mol)

$M$  = masse molaire de la molécule (g/mol).

Dans le cas des oléates d'alkyles et des oléo-ASA, les groupement hydrophiles sont respectivement l'ester et l'ensemble ester-anhydride succinique.

L'ensemble des caractéristiques physico-chimiques de nos 28 oléo-ASA synthétisés et des molécules qui ont servi à leurs préparations peut être résumé respectivement par les Tableaux 5-20 et 5-21.

Code	Source de synthèse	Pureté* (%)	Masse molaire (g/mol)	Colorimétrie				Viscosité à 20°C	Densité à 20°C	$\rho$ à 20°C (kg/m <sup>3</sup> )	Td sous He (°C)	Td sous air (°C)	Tf (°C)
				IG	L	a	b						
ASAAO	Acide oléique technique (88%)	100	380	9	87	-4	86	3,09	1,026	1024	357	376	-44,7
ASAEMCE	Ester méthylique de colza érucique (50%)	46	450	10	80	3	97	0,224	0,990	988	365	375	N,D,
ASAEMT	Ester méthylique de tournesol (55%)	40	392	11	77	11	110	0,221	1,031	1028	350	376	-66,2
ASAEMC	Ester méthylique de colza (57%)	80	394	11	72	16	105	0,336	1,025	1023	348	336	-61,8
ASAEMTO	Ester méthylique de tournesol oléique (80%)	98	394	6	93	-7	50	0,206	1,011	1008	370	378	-65,0
ASAOM	Oléate de méthyle	95	394	9	82	2	85	0,275	1,014	1012	363	380	-63,8
ASAOE802	Ester éthylique de colza (59%)	67	408	10	83	3	104	0,221	1,011	1008	378	371	-65,3
ASAOE70	Oléate d'éthyle technique (70%)	85	408	5	87	-5	85	0,193	1,004	1002	374	391	-67,9
ASAEETO	Ester éthylique de tournesol oléique (75%)	95	408	7	93	-7	65	0,185	1,001	999	367	381	-68,5
ASAOE-a	Oléate d'éthyle (OE-a 84%)	100	408	5	99	-7	22	0,197	1,007	1005	365	383	-66,4
ASAOE98	Oléate d'éthyle (98%)	98	408	8	90	-4	70	0,196	1,002	1000	N,D,	379	-66,4
ASAEPPrTO	Ester propylique de tournesol oléique (81%)	92	422	7	91	-5	58	0,189	0,996	993	368	383	-71,5
ASAOPr-e	Oléate de propyle (OPr-e 75%)	90	422	7	93	-10	53	0,251	0,996	993	382	378	-69,9
ASAOPr-a	Oléate de propyle (OPr-a 89%)	99	422	5	95	-7	35	0,203	0,995	991	377	380	-68,2
ASAOB804	Ester butylique de colza (57%)	72	436	10	79	8	96	0,252	0,997	995	371	385	-70,0
ASAEBTO	Ester butylique de tournesol oléique (82%)	97	436	8	90	-6	65	0,193	0,989	987	376	378	-72,4
ASAOB	Oléate de butyle (90%)	88	436	7	96	-11	52	0,229	0,990	988	377	384	-70,0
ASAEPeTO	Ester pentylique de tournesol oléique (82%)	93	450	8	86	-1	76	0,174	0,980	978	379	384	-74,7
ASAOPe	Oléate de pentyle (87%)	98	450	7	93	-8	57	0,205	0,984	982	381	389	-71,8
ASAOH	Oléate d'hexyle (89%)	95	464	9	84	0	77	0,170	0,969	967	384	397	-71,2
ASAOIPr-e	Oléate d'isopropyle (OIPr-e 76%)	72	422	6	93	-7	45	0,266	0,992	990	362	N,D,	-64,7
ASAOIPr-a	Oléate d'isopropyle (OIPr-a 86%)	95	422	7	90	-9	64	0,278	0,991	988	361	366	-63,5
ASAOMPr	Oléate de méthylpropyle (81%)	69	436	6	93	-8	49	0,530	0,995	992	368	366	-60,6
ASAOMPe	Oléate de méthylpentyle (78%)	85	464	8	81	4	72	0,344	0,983	980	372	365	-66,2
ASAO2EH	Oléate de 2-éthylhexyle (82%)	86	492	8	90	-8	63	0,117	0,947	945	381	348	N,D,
ASAO2EH208	Ester 2-éthylhexylique de colza (82%)	85	492	10	83	3	98	0,228	0,962	960	380	386	N,D,
ASAO2EH808	Ester 2-éthylhexylique de colza (55%)	73	492	11	72	17	110	0,239	0,969	967	378	392	N,D,
ASAOCH	Oléate de cyclohexyle (92%)	64	462	8	86	-3	70	0,989	0,996	994	373	372	N,D,

Tableau 5-20 : Propriétés physico-chimiques des oléo-ASA ;

Pureté mesurée par HPLC en pourcentage d'aires ;  $\rho$  = masse volumique ; Td = température de décomposition ; Tf = température de fusion.

Code	Source *	Molécule majoritaire	Pureté (%)	Viscosité à 20°C	Densité à 20°C	$\rho$ à 20°C (kg/m <sup>3</sup> )	Tf (°C)
AO	Acide oléique technique	Acide oléique	88	0,03015	0,894	892	16,0
EMCE	Ester méthylique de colza érucique	Erucate de méthyle	50	0,00849	0,870	N.D.	N.D.
EMT	Ester méthylique de tournesol	Linoléate de méthyle	55	0,00492	0,884	882	N.D.
EMC	Ester méthylique de colza	Oléate de méthyle	57	0,00584	0,882	880	N.D.
EMTO	Ester méthylique de tournesol oléique		80	0,00689	0,877	875	N.D.
OM	Oléate de méthyle		96	0,00414	0,878	876	-22,6
OE802	Ester éthylique de colza	Oléate d'éthyle	59	0,00632	0,877	875	N.D.
OE70	Oléate d'éthyle technique		70	0,00551	0,869	867	N.D.
EETO	Transestérification de l'ester méthylique de tournesol oléique		75	0,00445	0,870	868	N.D.
OE-a	Acylation par le chlorure d'oléoyle		84	0,00465	0,872	870	-24,3
OE98	Oléate d'éthyle		98	0,00392	0,871	869	-28,2
EPrTO	Transestérification de l'ester méthylique de tournesol oléique		Oléate de propyle	81	0,00555	0,867	865
OPr-e	Estérification de l'acide oléique	75		N.D.	0,870	866	-26,3
OPr-a	Acylation par le chlorure d'oléoyle	89		0,00469	0,868	868	-32,8
OB804	Ester butylique de colza	Oléate de butyle	57	0,00840	0,874	872	N.D.
EBTO	Transestérification de l'ester méthylique de tournesol oléique		82	0,00690	0,867	865	N.D.
OB	Estérification de l'acide oléique		90	0,00705	0,867	865	-35,5
EPeTO	Transestérification de l'ester méthylique de tournesol oléique	Oléate de pentyle	82	0,00849	0,864	862	N.D.
OPe	Estérification de l'acide oléique		87	0,00670	0,866	864	-31,9
OH	Acylation par le chlorure d'oléoyle	Oléate d'hexyle	89	0,00818	0,867	865	-25,8
OIPr-e	Estérification de l'acide oléique	Oléate d'isopropyle	76	N.D.	0,866	864	-33,7
OIPr-a	Acylation par le chlorure d'oléoyle		86	0,00688	0,862	860	-19,2
OMPr	Acylation par le chlorure d'oléoyle	Oléate de méthylpropyle	81	0,00562	0,862	860	-24,5
OMPe	Estérification de l'acide oléique	Oléate de méthylpentyle	78	0,01017	0,863	861	-18,7
O2EH	Estérification de l'acide oléique	Oléate de 2-éthylhexyle	82	0,01135	0,865	863	N.D.
O2EH208	Ester 2-éthylhexylique de colza	Oléate de 2-éthylhexyle	82	0,01280	0,873	871	N.D.
O2EH808	Ester 2-éthylhexylique de colza	Oléate de 2-éthylhexyle	55	0,01144	0,870	868	N.D.
OCH	Estérification de l'acide oléique	Oléate de cyclohexyle	92	0,01625	0,875	873	-37,0

Tableau 5-21 : Propriétés physico-chimiques des molécules à l'origine de la synthèse des oléo-ASA ;

source = méthode d'obtention ; pureté déterminée par CPG ou HPLC ;  $\rho$  = masse volumique Tf = température de fusion.

## REFERENCES

1. EN-ISO-660. Corps gras d'origines animale et végétale - Détermination de l'indice d'acide et de l'acidité. *Comité européen de normalisation (CEN) Bruxelles* (1999).
2. LACAZE-DUFAURE C. "Fractionnement du tournesol oléique : expression et transformations chimiques des triglycérides de graines en esters lubrifiants et adjuvants en réacteur conventionnel et réacteur bi-vis". Thèse de Doctorat. Institut National Polytechnique. Toulouse (1998).
3. MORARD M. "Etude d'un procédé d'amélioration de la durabilité de bois d'oeuvre à l'aide d'un anhydride alkényle succinique (ASA) d'origine végétale". Thèse de Doctorat. Institut National Polytechnique. Toulouse (2001).
4. EN-20535. Détermination de l'absorption d'eau - Méthode de Cobb. *Comité européen de normalisation (CEN) Bruxelles* (1994).
5. NFT-90101. Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO). *Comité européen de normalisation (CEN) Bruxelles* (1971).
6. NF-20-030. Liquides transparents : Appréciation visuelle de la coloration à l'aide de l'échelle de couleur Gardner. *AFNOR Paris* (1985).
7. NF-75-111. Détermination de la densité relative à 20°C. *AFNOR Paris* (1982).
8. PUISIEUX F. and SEILLER M. Galenica. Les systèmes dispersés. Agents de surface et émulsions; Paris (1983).

---

## **Etude des conditions de synthèse et des propriétés d'ASA (anhydrides alkényles succiniques) d'esters d'huiles végétales - Application à l'industrie papetière**

De nouveaux agents de collage d'origine naturelle pour le papier d'écriture ont été obtenus par réaction entre l'anhydride maléique et des esters d'huiles végétales notamment des oléates d'alkyles. Ils appartiennent à la famille des anhydrides alkényles succiniques (ASA). L'hydrophobation du papier, qui limite la pénétration de l'eau, repose sur la réaction entre les fonctions hydroxyles de la cellulose et la fonction anhydride de l'ASA. Les ASA végétaux (oléo-ASA) sont caractérisés par une composition maximale en chaînes  $C_{18:1}$  et une fonction ester terminale variable. Trois ASA végétaux ayant des motifs esters en  $C_2$  ou  $C_3$  présentent un collage et un comportement en émulsion comparables à ceux des ASA pétrochimiques, utilisés dans l'industrie. Leur hydrolyse en diacide est deux fois plus lente et leur résistance au phénomène de stripping dix fois plus importante. Ces avantages en font d'excellents candidats à la substitution des ASA d'origine fossile. Après avoir optimisé la synthèse et la purification de ces trois composés, l'ASA issu d'oléate de propyle a été testé, avec succès, comme agent de collage à l'échelle pilote sur une tonne de papier. Outre l'application en papeterie, les oléo-ASA issus d'oléates d'alkyles de motifs esters variables pourraient trouver des débouchés dans d'autres domaines. Une base de données de propriétés a été acquise au travers de caractérisations physico-chimiques permettant d'établir des corrélations structure-propriétés. Le greffage du motif anhydride, le passage d'une configuration *cis* à *trans* lors de la ène-réaction et la longueur du motif ester, influencent les caractéristiques des oléo-ASA.

Ene-réaction, hydrophobation, agent de collage, indice Cobb, anhydride maléique, estérification, acylation, transestérification, oléate d'alkyle, caractérisation physico-chimique, hydrolyse, stripping.

---

## **Study of synthesis conditions and properties of ASA (alkenyl succinic anhydrides) from fatty acid esters of vegetable oils – Application to paper manufacturing**

New sizing agents from natural origin were obtained by reaction between maleic anhydride and esters from vegetable oils and mainly alkyl oleates. They belong to the alkenyl succinic anhydrides family (ASA). Paper hydrophobation, which limits water penetration, relies upon the reaction between the hydroxyl functions of cellulose and the anhydride moiety of ASA. Vegetable ASA (oleo-ASA) are characterized by a maximum composition in  $C_{18:1}$  and a varying terminal ester moiety. Three oleo-ASA, with an ester moiety in  $C_2$  or  $C_3$ , presented a sizing and an emulsion behaviour equivalent to the one obtained with petrochemical ASA, used in industry. Their hydrolysis in diacid is two-fold slower and their resistance to stripping phenomenon is ten-fold higher. These advantages make them excellent candidates to the substitution of ASA from fossil origin. Once the synthesis and purification of the three preceding molecules optimized, the ASA from propyl oleate has been successfully tested as sizing agent at a 100 kg of paper pilot scale. Apart from the application in papermills, ASA from alkyl oleates with varying ester moieties might find opportunities in other fields. A properties database has been acquired by the physico-chemical characterizations, that have allowed us to establish structure-properties relations. The grafting of anhydride moiety, the change from a *cis* configuration to a *trans* configuration during the ene-reaction and the ester moiety's length influence the oleo-ASA characteristics.

Ene-reaction, hydrophobation, sizing agent, Cobb index, maleic anhydride, esterification, acylation, transesterification, alkyl oleate, physico-chemical characterization, hydrolysis, stripping.

**Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle – UMR 1010 INRA/INP-ENSIACET  
118, Route de Narbonne – 31077 Toulouse Cedex 04**