

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 14.08.97.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 19.02.99 Bulletin 99/07.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : GAMAIN DANIEL — FR.

⑦② Inventeur(s) : GAMAIN DANIEL.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : BARRE LAFORGUE ET ASSOCIES.

⑤④ PROCÉDE DE TRAITEMENT EN PHASE GAZEUSE D'UN MATERIAU SOLIDE POUR LE RENDRE  
HYDROPHOBE, MATERIAU OBTENU ET APPLICATIONS.

⑤⑦ On traite un matériau solide dont la structure chimique définit les fonctions hydrophiles protogènes réactives accessibles aux gaz en appliquant sur au moins une face externe libre du matériau solide un courant gazeux en présence d'au moins un réactif de greffage RX, ou R est un groupement hydrophobe, X est choisi de façon que HX soit volatil dans des conditions normales, R et X étant choisis pour que la réaction de RX sur les fonctions hydrophiles produise le greffage covalent des groupements hydrophobes R avec formation du composé HX, la réaction pouvant s'effectuer en milieu hétérogène solide gaz sur toutes les fonctions hydrophiles réactives accessibles aux gaz et uniquement sur celles-ci. L'invention s'étend au matériau solide hydrophobe obtenu, et est applicable à l'obtention de structures fibreuses ou minérales naturelles ou artificielles imperméables à l'eau et aux solutions aqueuses et/ ou absorbant les corps gras.

FR 2 767 270 - A1



PROCEDE DE TRAITEMENT EN PHASE GAZEUSE D'UN MATERIAU SOLIDE  
POUR LE RENDRE HYDROPHOBE, MATERIAU OBTENU ET APPLICATIONS.

L'invention concerne un procédé de  
5 traitement d'un matériau solide dont la structure chimique  
définit des fonctions hydrophiles réactives accessibles aux  
gaz, en vue du greffage covalent de groupements hydrophobes  
permettant de rendre le matériau hydrophobe et/ou  
lipophile.

10 On sait depuis longtemps (FR-707688 ;  
"Breathable, Permanent Water-Repellent Treatment of  
Cotton", Rudolph D. DEANIN et al., Textile Research  
Journal, Vol. 40, 11, Nov. 1970, pp 970), qu'il est  
possible de traiter des matières textiles cellulosiques par  
15 estérification en milieu liquide et à l'abri de l'air à  
l'aide de dérivés d'acides gras supérieurs pour rendre ces  
matières hydrophobes. Pour ce faire, on place un tissu dans  
au moins un bain d'une solution liquide comprenant des  
réactifs d'estérification et un solvant apolaire neutre  
20 vis-à-vis de la matière textile, on chauffe à une  
température comprise entre 80° et 120° C pendant quinze ou  
trente minutes, on lave le tissu et on le sèche. FR-707688  
précise en outre qu'il est préférable d'effectuer  
l'estérification à l'abri de l'air ou de l'oxygène.

25 Ce traitement en milieu liquide hétérogène  
nécessite en pratique plusieurs bains, une durée d'au moins  
15 min, un lavage et un séchage. Il est donc long, complexe  
et coûteux et est réservé à un usage de laboratoire (par  
exemple pour la préparation de supports pour la  
30 chromatographie), et ne peut pas être exploité dans des  
conditions de rentabilité satisfaisantes, à l'échelle  
industrielle et pour des matériaux de faible coût.

En outre, ce traitement en milieu liquide  
hétérogène ne peut être envisagé pour les matériaux  
35 fragiles tels que les non tissés, les agglomérés, le  
papier... et/ou sensibles aux solvants, tels que les  
acétates de cellulose.

De même, FR-693 803 décrit un procédé dans

lequel on immerge la matière textile dans une solution ou une émulsion d'anhydride d'acide gras dans un solvant, on la presse, on la sèche par chauffage, puis on la soumet à une température supérieure à 35°C, de préférence entre 70°  
5 et 100° C pendant environ six heures.

Là encore, le procédé est extrêmement long et coûteux, et n'est pas applicable à d'autres matières que les textiles.

Dans tous les cas, avec les procédés  
10 connus, si on utilise des chlorures d'acides gras comme réactifs, il est en pratique nécessaire de neutraliser l'acide chlorhydrique formé par adjonction d'une base pour éviter l'hydrolyse acide des fibres de cellulose conduisant à une dégradation totale de leurs caractéristiques  
15 mécaniques. Et si on utilise des anhydrides d'acides gras comme réactifs, la présence d'un catalyseur tel que la pyridine ou le diméthylformamide est nécessaire pour accélérer la réaction.

Ainsi, bien que le principe de rendre  
20 hydrophobe un matériau textile par estérification à l'aide de dérivés d'acides gras est connu de longue date, et malgré les différentes recherches effectuées sur ce sujet depuis 1930, aucune exploitation pratique à l'échelle industrielle n'a encore été possible de ce principe.

25 L'invention vise donc à pallier ces inconvénients et à proposer un procédé de traitement extrêmement simple, rapide et peu coûteux, exploitable en pratique à l'échelle industrielle, et permettant de rendre un matériau solide hydrophobe et/ou lipophile.

30 L'invention vise en outre plus particulièrement à proposer un tel procédé qui ne nécessite pas l'emploi de catalyseurs, ni de composés de piégeage ou de neutralisation des acides formés, ni de lavage subséquent.

35 L'invention vise également à proposer un procédé de traitement applicable à de nombreux matériaux solides et, de façon générale, à tout matériau solide présentant des fonctions hydrophiles réactives à sa surface

spécifique accessible aux gaz. L'invention vise en particulier à permettre le traitement de matériaux fragiles, et/ou sensibles aux solvants (délitescents). L'invention vise ainsi à proposer de nouveaux matériaux hydrophobes et/ou lipophiles obtenus par un tel traitement, à ouvrir le champ des applications envisageables avec de tels matériaux -notamment avec des matériaux fragiles et/ou délitescents tels que le papier-.

Pour ce faire, l'invention concerne un procédé de traitement d'un matériau solide dont la structure chimique définit des fonctions hydrophiles protogènes réactives accessibles aux gaz en vue du greffage covalent de groupements hydrophobes, caractérisé en ce qu'on applique sur au moins une face externe libre du matériau solide, un courant gazeux en présence d'au moins un réactif de greffage RX, où R est un groupement hydrophobe, X étant choisi de façon que le composé HX soit volatile dans les conditions réactionnelles, et R et X étant choisis pour que la réaction de RX sur les fonctions hydrophiles produise le greffage covalent des groupements hydrophobes R avec formation du composé HX, la réaction pouvant s'effectuer en milieu hétérogène solide/gaz sur toutes les fonctions hydrophiles protogènes réactives accessibles aux gaz et uniquement sur les fonctions hydrophiles protogènes réactives accessibles aux gaz.

Par "fonction hydrophile protogène réactive" on entend toute fonction hydrophile donneur d'hydrogène de type -YH où Y est un hétéro-atome, et apte à réagir chimiquement avec un groupement hydrophobe pour permettre entre eux l'établissement d'une liaison covalente, et en particulier toute fonction hydrophile ayant au moins un hydrogène actif dans une réaction d'acylation (-OH, -NH<sub>2</sub>, Si(OH)...).

Pour être réactive, une fonction hydrophile ne doit pas être déjà impliquée dans une autre liaison telle qu'une liaison hydrogène constitutive ou une liaison ionique.

Par "greffage covalent", on désigne toute

liaison covalente entre un groupement et des molécules constitutives du matériau solide.

Avantageusement et selon l'invention X est un halogène, et notamment le chlore. En outre, R est  
5 avantageusement un groupement hydrophobe organique contenant moins de 50 carbones. Un groupement organique contenant plus de 6 carbones est en général hydrophobe et peut être utilisé à titre de groupement R. Avantageusement et selon l'invention, R est un acyle dérivé d'un acide  
10 gras. Ainsi, avantageusement et selon l'invention, RX est un halogénure d'acyle dérivé d'un acide gras comprenant entre 8 et 50 carbones.

Avantageusement et selon l'invention, lorsque les fonctions hydrophiles réactives appartiennent  
15 au groupe formé des fonctions alcool -OH, amino -NH<sub>2</sub>, et mercapto -SH, R est un acyle qui peut être aliphatique ou aromatique, contenir ou non un ou plusieurs hétéro-atomes, être saturé ou insaturé.

Avantageusement et selon l'invention, lorsque les fonctions hydrophiles réactives appartiennent  
20 au groupe formé des fonction -SiOH, -OH, -NH<sub>2</sub>, et -SH, R est un groupement R<sub>1</sub>-Si-, où R<sub>1</sub> est un groupement hydrophobe organique. Avantageusement et selon l'invention, R<sub>1</sub> contient plus de 6 carbones et moins de 50 carbones, et  
25 est un alkyle ou un aryle, contenant ou non un ou plusieurs hétéro-atomes, saturé ou insaturé.

Lorsque le matériau solide comprend au moins une matière cellulosique (papier, textile, fibres naturelles ou artificielles, bois...), le réactif de  
30 greffage RX est avantageusement formé d'un halogénure d'acides gras et plus particulièrement du chlorure de l'acide béhénique avec lequel on obtient une hydrophobie significativement supérieure à celle obtenue avec les autres chlorures d'acides de poids inférieur. Le chlorure  
35 de l'acide stéarique peut aussi avantageusement être utilisé pour de nombreuses applications, compte tenu de son faible prix.

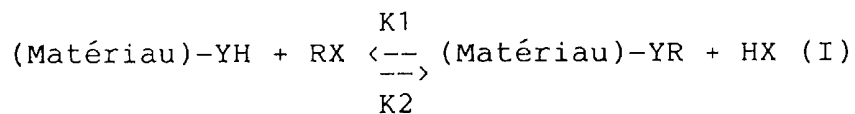
Lorsque le matériau solide est du verre ou

de la silice, on utilise avantageusement à titre de réactif de greffage un halogéno-organosilane de formule R1-Si-X, par exemple un chloro-octadecyl-silane.

Il est également à noter que les réactifs de greffage pouvant être utilisés selon l'invention peuvent être de nature lipidique, c'est-à-dire que R peut être un groupement hydrophobe lipidique.

Le courant gazeux appliqué selon l'invention sur le matériau solide a pour fonction d'entraîner le réactif de greffage sur l'ensemble des sites des fonctions hydrophiles réactives accessibles aux gaz ; de permettre que la réaction de greffage puisse s'effectuer ; d'entraîner le composé HX volatil formé par la réaction et d'en éliminer l'excès éventuel ; de grandement favoriser la cinétique de réaction par élimination de HX et déplacement du réactif depuis les sites déjà greffés vers les sites non encore greffés.

En effet, une réaction entre un matériau solide présentant à sa surface des fonctions réactives YH et un réactif RX, s'écrit selon le schéma (I) suivant :



où HX est un composé volatil, et K1 ET K2 sont les constantes de vitesse dans le sens de la formation et, respectivement, de la dissociation. La vitesse globale de la réaction s'écrit :

$$v = K1[\text{YH}] [\text{RX}] - K2[\text{YR}] [\text{HX}]$$

Lorsqu'on met en contact le composé RX avec le support, la réaction va initialement s'effectuer avec une grande vitesse puisqu'il n'y a aucune contribution négative du deuxième terme de l'expression. Dans un système clos, cette vitesse diminue toutefois rapidement avec l'augmentation de la concentration de YR et de HX et tend à s'annuler. La réaction n'est pas complète, elle tend à parvenir à un équilibre. Pour permettre à la réaction de se poursuivre, il est nécessaire de diminuer la concentration de YR et de HX ou d'augmenter celle de RX. Ceci est, par

exemple, réalisé en phase liquide en ajoutant soit un large excès de réactif RX, soit une base pour piéger HX quand celui-ci est un acide. Selon l'invention, on n'opère pas dans un système clos, mais en appliquant un courant gazeux.

5 HX et RX sont entraînés par le courant gazeux à des vitesses extrêmement différentes puisqu'ils présentent des différences de volatilité très différentes. Ils sont donc complètement séparés l'un de l'autre, et séparés également des sites du matériau déjà dérivés. Le  
10 simple fait d'appliquer un courant gazeux permet de maintenir la vitesse de la réaction à son niveau initial très élevé en soustrayant constamment et très efficacement les deux produits de la réaction (le matériau traité et HX), du milieu réactionnel. Le milieu réactionnel n'est  
15 donc pas statique comme dans les systèmes réactionnels antérieurs mais migre rapidement au travers du matériau en provoquant sa transformation au cours de son passage. Ce déplacement favorise la réaction et augmente considérablement sa cinétique, de même que son rendement  
20 puisqu'il n'est plus nécessaire de travailler avec un excès de réactif. Il permet d'éviter par ailleurs des effets éventuellement délétères de HX sur le matériau. La diffusion du réactif liée à sa migration permet par ailleurs d'assurer le greffage complet de l'ensemble des  
25 sites du matériau.

Le courant gazeux est avantageusement choisi de façon à être lui-même aussi neutre que possible vis-à-vis de la réaction chimique de greffage, c'est-à-dire qu'il ne doit pas réagir lui-même sur les fonctions  
30 hydrophiles réactives, ni avec le réactif de greffage, ni empêcher leurs réactions mutuelles. En particulier, le courant gazeux est aprotique. Ainsi, il ne contient pas -ou contient une quantité aussi faible que possible- de fonctions protogènes telles que -OH, -NH<sub>2</sub>, -SiOH, -SH. De  
35 même, le courant gazeux ne contient pas -ou contient une quantité aussi faible que possible- d'eau. Egalement, le courant gazeux ne contient pas -ou contient une quantité aussi faible que possible- de composé HX. On constate,

néanmoins que la réaction s'effectue avec de l'air ambiant et avec un matériau non séché préalablement. En pratique, le courant gazeux utilisé dans un procédé selon l'invention peut être tout simplement de l'air sec. On peut néanmoins  
5 utiliser tout autre gaz neutre aprotique, par exemple de l'azote pure ou un gaz organique tel que le dioxyde de carbone, notamment pour éviter les phénomènes d'oxydation du matériau ou du réactif.

Pour former un tel courant gazeux selon  
10 l'invention, le matériau solide à traiter ne doit pas être placé dans une enceinte close. Les caractéristiques physiques du courant gazeux (vitesse, débit, température, pression, dimensions) sont adaptées en fonction du matériau solide à traiter et des conditions opératoires retenues. En  
15 particulier, on choisit un courant gazeux ayant une vitesse suffisamment faible pour que le temps de séjour du réactif de greffage sur le matériau à la température de réaction choisie soit suffisamment important pour lui laisser le temps de réagir avec l'ensemble des sites, compte tenu de  
20 la cinétique de réaction.

A cet égard, il est à noter que le réactif de greffage RX est entraîné par le courant gazeux mais subit une rétention par le matériau solide. On peut ainsi définir un temps de séjour du réactif de greffage RX qui  
25 correspond au temps que met le réactif de greffage RX à traverser le matériau sous l'effet du courant gazeux. Ce temps de séjour est lié : aux caractéristiques physiques du courant gazeux, et (ii) aux caractéristiques physico-chimiques du réactif de greffage RX (notamment sa tension  
30 de vapeur).

La réaction de greffage est d'autant plus favorisée, sur la plan du rendement, que le réactif RX a un temps de séjour important sur le matériau solide, et que la température est élevée. En pratique, l'inventeur a  
35 déterminé que le temps de séjour des réactifs de greffage RX peuvent être très courts et compatibles avec une exploitation à l'échelle industrielle, notamment avec une mise en oeuvre du procédé selon l'invention en continu.



Selon l'invention, le courant gazeux peut être laminaire ou turbulent. Avantageusement et selon l'invention, le courant gazeux est mis en présence du (ou des) réactif(s) de greffage sous forme microdispersée.

5 Pour appliquer le courant gazeux sur au moins une surface externe libre du matériau solide en présence d'au moins un réactif de greffage RX, plusieurs variantes de mise en oeuvre opératoire sont possibles.

Dans une première variante selon  
10 l'invention, le courant gazeux est mis en présence d'une microdispersion de réactif(s) de greffage réalisée préalablement sur au moins une face externe libre d'un support solide. Avantageusement et selon l'invention, pour réaliser la microdispersion de réactif(s) de greffage, on  
15 imbibe un tampon de matériau absorbant avec du réactif de greffage à l'état liquide sans solvant, puis on applique le tampon ainsi imbibé sur au moins une face externe libre d'un bloc de support solide.

Ledit support peut être distinct dudit  
20 matériau solide à traiter. Dans ce cas, on applique le courant gazeux successivement au contact d'au moins une face externe libre de ce support pour charger le courant gazeux en réactif(s) de greffage, puis au contact d'au moins une face externe libre du matériau solide à traiter.

25 Le support peut être poreux ou non. S'il est poreux, le courant gazeux peut traverser le bloc de support solide avant d'être appliqué sur le matériau solide à traiter. S'il n'est pas poreux, le courant gazeux peut être réfléchi sur ladite face du bloc de support solide  
30 dotée de la microdispersion avant d'être appliqué sur le matériau solide à traiter.

On peut également utiliser, en variante, le  
matériau solide à traiter à titre de support. Dans ce cas, on réalise la microdispersion de réactif(s) de greffage sur  
35 au moins une face externe libre du matériau solide, puis on applique un courant gazeux sur au moins une face externe libre de ce matériau solide. Dans ce cas, le courant gazeux a pour effet, lorsqu'il est appliqué sur une face externe

libre de matériau solide sur laquelle la microdispersion de réactif(s) de greffage a été préalablement réalisée, d'entraîner le réactif de greffage et de le faire diffuser dans le matériau solide vers tous les sites accessibles aux gaz.

Si le matériau solide est poreux et si l'on réalise ladite microdispersion de réactif(s) de greffage sur la même face que celle sur laquelle on applique le courant gazeux ultérieurement, on traite l'ensemble du matériau dont toutes les faces externes et le coeur deviennent hydrophobes. Au contraire, dans le cas d'un matériau solide poreux non divisé, si l'on applique le courant gazeux en sens opposé, c'est-à-dire si l'on réalise ladite microdispersion de réactif(s) de greffage sur une face recevant le courant gazeux provenant de l'intérieur du matériau solide, on ne traite que la face sur laquelle la microdispersion a été réalisée. Il est à noter que la (les) face(s) externe(s) libre(s) du matériau solide recevant le courant gazeux et/ou la microdispersion de réactif(s) de greffage peut (peuvent) être plane(s) ou prendre toute autre forme.

Dans une autre variante de mise en oeuvre opératoire, la microdispersion de réactif(s) de greffage peut être réalisée sur ou dans ledit support solide (distinct ou identique au matériau solide à traiter) en appliquant le (les) réactif(s) de greffage à l'état liquide ou en solution liquide sur ou dans le support, par exemple en le plongeant rapidement dans un bain contenant le (les) réactif(s) de greffage.

Dans une autre variante de mise en oeuvre opératoire, on applique simultanément le courant gazeux sur au moins une face externe libre du matériau solide et un courant de réactif(s) de greffage sous forme d'une nébulisation. Par exemple, le courant gazeux et le (les) réactif(s) de greffage nébulisé(s) peuvent être appliqués simultanément sous forme d'un aérosol.

Avantageusement et selon l'invention, on applique le courant gazeux pendant une durée inférieure à 1

min sur le matériau solide à traiter. En général, la durée d'application du courant gazeux sera de l'ordre de quelques secondes.

Par ailleurs, on utilise un courant gazeux à une température choisie pour favoriser l'entraînement du (des) réactif(s) de greffage par le courant gazeux, et la réaction de greffage des groupements hydrophobes R sur les fonctions hydrophiles du matériau solide à traiter. Avantageusement et selon l'invention, on utilise un courant gazeux à une température comprise entre la température de fusion et la température de décomposition du (ou des) réactif(s) de greffage. En effet, la température doit être suffisante pour éviter toute solidification du (des) réactif(s) de greffage, mais ne doit pas être trop importante pour éviter la décomposition d'un réactif de greffage.

L'inventeur a déterminé, ainsi, de façon surprenante, successivement que :

- bien que les réactifs de greffage, qui sont des composés hydrophobes, présentent une température d'ébullition très élevée (par exemple, le chlorure d'acide stéarique bout à 156°C sous 20 Pa), voire ne possèdent pas de point d'ébullition (c'est-à-dire se décomposent avant ébullition), il est en fait possible de réaliser un courant gazeux entraînant de tels composés hydrophobes,

- des réactifs de greffage ainsi entraînés dans un courant gazeux présentent une réactivité très nettement supérieure à celle qu'ils ont en solution liquide (dans un solvant apolaire),

- un tel traitement peut être effectué dans des conditions de pression normales ou proches de la normale, et à des températures comprises dans un intervalle entre la température ambiante (20°C) et 250°C, en quelques secondes, sans catalyseur ni solvant appliqué au matériau solide, et avec une efficacité accrue particulièrement surprenante.

Le traitement selon l'invention permet d'obtenir un matériau solide hydrophobe. Il est néanmoins à

noter qu'il est possible de conférer au matériau solide d'autres propriétés selon les caractéristiques des groupements hydrophobes R greffés. Ainsi, il est possible de choisir des groupements hydrophobes R qui peuvent  
5 présenter en outre d'autres propriétés, notamment être oléophobes (si le groupement R est un groupement organique perfluoré), protecteurs contre les ultraviolets et/ou absorbant des ultraviolets, colorés...

Malgré un traitement extrêmement rapide, le  
10 caractère hydrophobe du matériau solide traité selon l'invention est particulièrement net et important. En particulier, on constate que ce caractère hydrophobe est obtenu avec un faible taux de greffage de groupements hydrophobes. Une explication possible de ce résultat  
15 extrêmement surprenant tient au fait que pour obtenir ce caractère hydrophobe, il faut et il suffit que toute la surface spécifique accessible aux gaz du matériau solide soit traitée par des groupements hydrophobes. Or, tel est précisément l'effet obtenu par un procédé selon  
20 l'invention. En effet, en phase gazeuse, tous les sites accessibles aux gaz du matériau solide, même lorsque celui-ci est poreux (macroporeux, mésoporeux ou même microporeux) sont traités. Et, contrairement aux procédés antérieurs en phase liquide, la structure interne du matériau solide  
25 n'est pas affectée par le traitement selon l'invention.

Dans la plupart des cas, on constate également que le caractère hydrophobe du matériau solide ainsi traité présente une très grande durabilité (résistance dans le temps à des environnements destructeurs  
30 du caractère hydrophobe). Néanmoins, l'inventeur a également déterminé, dans le cas des fibres ou des structures fibreuses contenant des macromolécules polymériques, que cette durabilité est par ailleurs liée au taux de réticulation des macromolécules polymériques. En  
35 particulier, si ces macromolécules polymériques ne sont pas réticulées ou sont peu réticulées, la durabilité du caractère hydrophobe est faible. Par exemple, dans le cas d'un tissu en coton, le caractère hydrophobe tend à

disparaître après lavage par un détergent. Il en va de même, par exemple dans le cas de certains polysaccharides tels que l'amidon ou le dextrane, dont les molécules présentent une très grande mobilité rotationnelle. Ainsi, un procédé selon l'invention, lorsqu'il est appliqué au traitement d'une fibre ou d'une structure fibreuse naturelle ou artificielle comprenant des macromolécules polymériques, est caractérisé en ce qu'on effectue au préalable un traitement de réticulation de macromolécules polymériques. Un tel traitement de réticulation est connu de l'art antérieur (par exemple par réaction avec l'épichlorhydrine).

Par contre, lorsque le matériau solide à traiter présente préalablement une structure rigide, par exemple minérale, ou des macromolécules polymériques réticulées, il n'est pas nécessaire d'effectuer au préalable un traitement de réticulation. Tel est le cas en particulier du bois, du verre et de la laine de verre, de la silice...

En outre, avantageusement et selon l'invention, après avoir effectué le traitement par le courant gazeux et le (les) réactif(s) de greffage, on enduit ensuite au moins une face externe libre du matériau d'une composition hydrophobe, par exemple à base d'huiles de silicone, de cires... En effet, ces compositions ont alors une affinité très forte avec le matériau traité selon l'invention, et on constate en pratique une amélioration nette de la résistance à la mouillabilité.

Le procédé selon l'invention présente de nombreux avantages par rapport à l'art antérieur et notamment les suivants :

- les temps de réaction très rapides permettent de travailler à des températures élevées ; le matériau et le réactif de greffage ne sont en effet soumis à ces températures élevées que pendant un temps très court ;

- les sous-produits de réaction délétères comme les acides halogénés gazeux, sont entraînés dans le

courant gazeux ; en particulier, la réaction peut être réalisée sur des matériaux colorés ou avec des réactifs de greffage relativement fragiles ; ceux-ci peuvent, en effet, être facilement préparés extemporanément et utilisés avant  
5 qu'ils ne se décomposent ;

- il est possible de minimiser encore l'altération du matériau solide et des réactifs de greffage en travaillant avec un gaz vecteur inerte comme l'azote ;

- la réaction a lieu sans aucun solvant ni catalyseur, et ne génère que des sous produits faciles à  
10 traiter ; elle ne pose donc pas de problèmes de sécurité ni d'environnement ;

- la réaction peut être effectuée avec de nombreux réactifs commerciaux, peu onéreux pour la  
15 plupart ;

- dans de nombreux cas, le matériau traité ne nécessite aucun lavage ni traitement ultérieur ;

- le procédé est très simple et ne nécessite pas la mise en oeuvre de conditions sévères  
20 d'anhydricité ni d'atmosphère inerte ; dans la plupart des cas, l'air ambiant peut être utilisé comme gaz vecteur et le matériau solide peut être utilisé sans séchage préalable ;

- toute la surface accessible aux gaz, et  
25 seulement celle ci, est traitée ; il en résulte une meilleure efficacité des réactifs de greffage pour la modification des propriétés de surface du matériau ;

- l'absence de solvant permet le traitement de matériaux contenant des composants sensibles à ces  
30 derniers ;

- dans de nombreux cas, il est possible de travailler à la pression atmosphérique, à des températures moyennes, avec de l'air ambiant comme gaz vecteur, et en utilisant des quantités très faibles de réactifs  
35 commerciaux ; le procédé est donc alors extrêmement simple à mettre en oeuvre et très économique ; il permet notamment d'effectuer le traitement à grande échelle en continu de matériaux à faible valeur ajoutée, comme le papier ou la

sciure de bois ;

- les matériaux traités présentent des propriétés d'hydrophobicité de meilleure qualité que ceux obtenus par les procédés antérieurs en phase liquide

5 L'invention permet ainsi d'obtenir un matériau solide comprenant sur toute sa surface spécifique accessible aux gaz, et uniquement sur cette surface, des groupements hydrophobes greffés de façon covalente. Un tel  
10 matériau solide n'avait, jusqu'à maintenant, jamais été obtenu dans l'art antérieur. En particulier, dans le cas des matériaux pouvant être traités en profondeur, notamment les matériaux cellulosiques, il est à noter que les taux de greffage obtenus en phase liquide avec les réactions  
15 décrites dans l'art antérieur sont largement supérieurs aux taux de greffage correspondant aux greffages des groupements hydrophobes sur toute la surface spécifique accessible aux gaz, et uniquement sur cette surface. En conséquence, l'invention s'étend également au nouveau  
matériau solide ainsi obtenu.

20 L'invention s'applique à ce titre à de très nombreux matériaux solides différents. Ainsi, un matériau solide selon l'invention peut être :

- un matériau solide perméable aux gaz, le procédé selon l'invention n'affectant pas la propriété de  
25 perméabilité aux gaz du matériau,

- un matériau solide biodégradable, le procédé selon l'invention n'affectant pas les propriétés de biodégradabilité du matériau,

30 - un matériau solide coloré, le procédé selon l'invention n'affectant pas la coloration du matériau,

- un matériau solide essentiellement formé de matière(s) macromoléculaire(s) polymérique(s) réticulée(s) (lorsque l'on souhaite une durabilité  
35 suffisante du caractère hydrophobe) ou même non réticulée(s) (si la durabilité n'est pas recherchée ou au contraire, si une faible durabilité est recherchée),

- un matériau solide essentiellement formé

de matières cellulosiques,

- un matériau solide formé d'une structure fibreuse naturelle ou artificielle se présentant en nappe ou sous forme divisée -notamment un papier, une structure à  
5 base de bois, ou une structure textile- imperméable à l'eau et aux solutions aqueuses et/ou absorbant les corps gras,

- un matériau solide formé d'une structure minérale poreuse ou non -notamment de verre ou de silice-.

Il est également à noter que le matériau  
10 solide selon l'invention peut être poreux ou fibreux, mais n'est pas nécessairement poreux ou fibreux. En particulier, le matériau solide selon l'invention peut aussi être du verre (en feuille, plaque, bloc ou laine de verre), ou de la silice. Dans le cas du verre, on obtient un verre à face  
15 externe libre hydrophobe, c'est-à-dire qui ne retient pas l'eau. La durabilité du caractère hydrophobe est extrêmement grande.

L'invention peut fait l'objet de très nombreuses applications pratiques. Une structure fibreuse  
20 cellulosique selon l'invention, peut ainsi par exemple servir pour l'obtention de sous-vêtements, de serviettes ou de couches-culottes de protection. Egalement, elle peut servir pour l'obtention de pansements imperméables à l'eau et aux solutions aqueuses et perméables aux gaz. Un tel  
25 pansement est particulièrement efficace dans la mesure où il évite toute contamination bactérienne par les solutions aqueuses et facilite la cicatrisation compte tenu de son caractère perméable aux gaz.

L'invention permet également l'obtention,  
30 de façon alternative aux procédés antérieurs connus d'imperméabilisation, de vêtements imperméables à l'eau, et plus particulièrement de vêtements imperméables à l'eau liquide et perméables à l'air. Plus généralement, l'invention permet l'obtention de structures textiles  
35 imperméables à l'eau et perméables à l'air.

L'invention permet également l'obtention d'un papier hydrophobe perméable aux gaz, biodégradable ou non, coloré ou non. Un tel papier peut faire l'objet de



très nombreuses applications, et notamment à titre d'emballage imperméable à l'eau et aux solutions aqueuses et perméable à l'air, à titre d'emballage ou de sac imperméable à l'eau et aux solutions aqueuses et  
5 biodégradable, ...

Egalement, un matériau solide selon l'invention étant hydrophobe, il est en général également lipophile. Ainsi, le matériau solide selon l'invention peut être appliqué dans tous les cas où l'on recherche les  
10 propriétés d'absorption des corps gras.

En particulier, l'invention permet l'obtention d'une composition solide sous forme divisée absorbant les hydrocarbures. Plus particulièrement, l'invention s'applique à l'obtention d'une telle  
15 composition solide sous forme divisée absorbant les hydrocarbures et de densité inférieure à celle de l'eau. Par exemple, l'invention permet d'obtenir une composition de copeaux ou de sciure de bois hydrophobe absorbant les hydrocarbures et les huiles et pouvant flotter à la surface  
20 de l'eau. Une telle composition peut servir notamment pour le traitement des pollutions aquatiques par les hydrocarbures. L'inventeur a déterminé qu'une telle composition permettait d'absorber des quantités très importantes de corps gras, de l'ordre de 10 à 20 fois son  
25 propre poids.

L'invention concerne également un procédé de traitement et un matériau solide caractérisés en combinaison par tout ou partie des caractéristiques mentionnées ci-dessus ou ci-après.

30 Les exemples donnés ci-après à titre non limitatif permettent d'illustrer l'invention.

#### Exemple 1

On prend un échantillon de papier filtre Whatman N° 2 d'environ 10cm x 10cm d'un poids de 1,034g. On  
35 imbibe cette feuille avec 1ml d'une solution de chlorure d'acide stéarique à 0,2% (poids/volume) dans le pentane anhydre. Après évaporation du pentane à l'air, on place la feuille au dessus d'un verre fritté sous lequel est

maintenu un léger vide au moyen d'une trompe à vide et on fait passer un courant d'air chaud (80-100°C) à l'aide d'un sèche cheveux de laboratoire au travers de la feuille pendant quelques secondes. Bien que l'aspect, le toucher et la résistance mécanique du papier soient apparemment demeurés exactement identiques à l'échantillon initial, on constate que le papier est devenu hydrophobe et ne se mouille pas lorsqu'on verse de l'eau dessus, alors que toute odeur de chlorure d'acide stéarique a disparu. Le papier est ensuite successivement plongé dans un bain de chloroforme, d'acétone et d'alcool éthylique, il est ensuite séché et retesté pour son hydrophobie. Celle ci est inchangée après le cycle de lavage.

On refait la même expérience mais en utilisant de l'acide stéarique à la place du chlorure d'acide stéarique. Le papier ne présente alors pratiquement aucune hydrophobie.

Cette expérience démontre que l'hydrophobie est bien due au greffage covalent du groupe stéaryle sur les fibres du papier.

#### Exemple 2

On imbibe un carré de 10cm de coté de papier filtre Whatman N° 2 avec 1ml d'une solution de chlorure d'acide stéarique à 0,4% (poids/volume) dans le pentane. Après évaporation du pentane, on place, au dessus d'un verre fritté sous lequel est maintenu un léger vide, un carré de papier filtre Whatman N°2 vierge de même dimension que le premier. Sur ce papier vierge, on place une structure en nid d'abeille de 1cm d'épaisseur et on place le papier qui a été imbibé au dessus. On fait alors passer un courant d'air chaud à travers les deux épaisseurs de papier pendant quelques secondes. On constate que les deux carrés sont devenus hydrophobes alors que celui qui était tout en dessous n'avait aucun contact direct avec celui du dessus. Cette expérience démontre que l'acylation est bien réalisée par le chlorure d'acide à l'état gazeux.

#### Exemple 3

On répète l'expérience de l'exemple 2 dix

fois de suite avec deux ronds de papier de même diamètre que le verre fritté et on pèse l'échantillon qui n'est jamais en contact avec le réactif entre chaque expérience. Les résultats obtenus sont les suivants:

5 Poids de l'échantillon de papier initial (après déshydratation): 0,816g

Quantité de chlorure d'acide stéarique mis en oeuvre à chaque cycle: 20mg.

Cycle	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10 poids (g)	0,816	0,821	0,819	0,820	0,821	0,820	0,821	0,819	0,821	0,820

L'augmentation de poids constatée est très faible, inférieure à 0,6% et elle n'augmente pas avec le nombre d'acylation. Cette expérience démontre que le greffage d'acide gras en phase gazeuse ne requiert qu'une  
15 faible quantité de réactif pour dériver l'ensemble des sites disponibles. On constate de plus que la dérivation est quantitative dès le premier cycle d'acylation.

#### Exemple comparatif 4

20 On immerge un échantillon de papier filtre épais (Hoefer Scientific Instruments, San Francisco, ref 98087) d'un poids de 6,700g dans une solution de chlorure d'acide (4g) dans le chloroforme (200ml) en présence de 4g de DMAP.

25 L'échantillon est extrait régulièrement, lavé, séché, pesé puis remis à réagir. Les résultats obtenus sont les suivant:

temps (jours)	0	1	2	4	7
poids(g)	6,700	6,715	6,732	6,740	6,747

30 On constate une augmentation lente mais régulière de poids qui atteint 7% au bout d'une semaine. L'hydrophobie n'évolue pas pourtant de manière significative.

Cette expérience démontre, avec l'exemple 3, que les produits obtenus par le procédé en phase liquide  
35 sont de nature distincte de ceux obtenus par un procédé selon l'invention en phase vapeur.

#### Exemple comparatif 5

On immerge un échantillon de papier dans

une solution de chlorure d'acide stéarique à 1% (poids/volume) dans le pentane. Au bout d'une demi-heure, l'échantillon est extrait, rincé, séché et testé pour son hydrophobie. Aucune hydrophobie significative est observée.

5 Cette expérience démontre que la cinétique de la réaction en milieu liquide et sans agent de piégeage de l'HCl est beaucoup plus lente qu'avec un procédé selon l'invention en phase vapeur.

#### Exemple 6

10 On dépose une goutte de solution de chlorure d'acide stéarique à 0,5% (poids/volume) dans le pentane sur une feuille de papier filtre. On marque avec un crayon la limite atteinte par le solvant sur la feuille avant de s'évaporer. La feuille est ensuite placée dans un  
15 four ventilé à 150°C pendant 15 secondes puis testée pour son hydrophobie. On constate la présence d'une zone hydrophobe d'un diamètre deux fois plus important que celui atteint par le solvant.

Dans une autre expérience, on dirige  
20 pendant quelques secondes, vers la zone de dépôt de la goutte, un flux d'air chaud en provenance d'un sèche cheveux en le maintenant de façon oblique. On constate une traînée hydrophobe dans la direction du flux d'air chaud.

Cet exemple démontre l'existence de  
25 phénomènes de diffusion du réactif qui sont liés à l'entraînement par le courant gazeux.

#### Exemple 7

100 mg de particules Pharmacia Séphadex G10 (marque enregistrée) sont imbibées avec 0,5 ml d'une  
30 solution de chlorure d'acide stéarique à 0,5% (poids/volume) dans le pentane. Après évaporation du solvant, les particules sont placées pendant 15 secondes dans un four à 150°C ou placées dans un lit fluidisé à une température de 100°C pendant 30 secondes. On observe que  
35 les particules de G10 sont bien hydrophobes et se maintiennent à la surface de l'eau pendant plusieurs heures.

Les particules sont ensuite mises en

présence d'une solution de détergent Hécameg (marque enregistrée) 10mM. On observe que les particules sont mouillées et sédimentent au fond du récipient. On lave alors plusieurs fois les particules avec de l'eau distillée puis on les sèche en les lavant d'abord avec de l'alcool puis avec de l'éther éthylique. Lorsqu'on remet les particules sèches dans de l'eau, on observe qu'elles ont le même comportement qu'initialement et qu'elles flottent à la surface.

On traite des particules Pharmacia Séphadex G100 (marque enregistrée), qui sont beaucoup moins réticulées que les particules G10, exactement de la même manière que les particules G10. On constate que les particules G100 présentent une hydrophobie comme les particules G10, mais seulement de façon transitoire. Elles sédimentent après quelques minutes. Après le traitement au détergent puis lavage et séchage, on constate que les particules ont perdu tout caractère hydrophobe.

Ces expériences démontrent l'importance fondamentale de l'effet de la réticulation sur la durabilité de l'orientation des acides gras et de l'hydrophobie résultante.

#### Exemple 8

On prend un filtre de pipetman (marque enregistrée) P5000 (Gilson) de diamètre 5mm que l'on emmanche sur une pipette Pasteur. On trempe l'extrémité du filtre dans une solution de chlorure d'acide stéarique pur de façon à ce qu'une très petite quantité (50mg) soit absorbée par le filtre (que l'on pèse avant et après). On laisse l'absorption se poursuivre pendant quelques minutes de façon à ce que tout le réactif soit complètement absorbé par le filtre. On applique alors l'extrémité du filtre sur un morceau de papier pendant une seconde en exerçant une pression modérée. On place ensuite le papier dans un four ventilé à 150°C pendant 15 secondes et on teste l'hydrophobie du papier. On constate la présence d'une tache hydrophobe autour de l'endroit où on a appliqué l'extrémité du filtre, le diamètre de la tache hydrophobe

étant de 1cm, soit deux fois plus important que le diamètre du filtre. Dans une autre expérience on opère de la même façon mais en laissant l'échantillon à l'air libre. Après deux minutes, l'échantillon est testé pour son hydrophobie. On constate alors une tache hydrophobe mais de même diamètre que celui du filtre. La tache présente de plus des irrégularités dues à l'imperfection de l'application.

Dans une autre expérience, on procède à de multiples applications de l'extrémité du filtre sur l'ensemble de la surface du papier, chaque application étant séparée de la suivante par un intervalle de 5mm. On place ensuite le papier dans un four à 150°C pendant 15 secondes et on teste le papier pour son hydrophobie. On constate que l'ensemble du morceau de papier est devenu hydrophobe.

50mg de réactif sont suffisants pour traiter ainsi plus de 50g de papier soit un rapport de 1/1000.

Ces expériences indiquent qu'une température de 150°C accélère fortement (par rapport à une température ambiante) la cinétique de la réaction et la diffusion du réactif dans la matière et permet un traitement complet de l'échantillon en assurant une bonne diffusion du réactif.

#### Exemple 9

Mesure des angles de contact.

Ces mesures sont effectuées à l'aide d'un appareil à dépôt de goutte d'eau Krüss (marque enregistrée). Les angles de contact à l'avancée sont mesurés en fonction de la nature et du degré d'acylation des matériaux traités selon l'invention et sont suivis pendant une période de 10 minutes. Les tableaux suivants donnent les valeurs d'angles de contact (en degrés) obtenus en fonction du temps, et selon le pourcentage de réactif mis en oeuvre par rapport au poids du papier.

. Avec un papier de laboratoire " Soft, Katrin " de Metsä-Serla (Suede) :

Pourcentage de réactif		0,1%	0,4%	1%
Temps (min)		droite/ gauche		
	0	145,3	145,2-145,2	146,3
	2		143,9-143,9	
5	3		143,0-143,0	
	4		141,9-141,9	
	5		140,1-140,1	
	6		138,9-139,9	
	7		136,8-136,8	
10	8		134,2-134,2	
	9		132,7-132,7	

. Avec un papier Whatman N°2 :

Pourcentage de réactif		0,1%	0,4%	1%
Temps (min)		droite/gauche		
15	0	134,1-134,1	131,6	128,7
	1	131-131		
	2	129,3-139,3		
	3	125,8-125,8		
	4	123,1-123,1		
20	5	118,5-118,5		
	6	112,7-112,7		
	7	108,4-108,4		
	8	97,6-97,6		
	9	88,9-88,9		

25 . Avec un papier épais (Hoefer Scientific Instruments, San Francisco, ref 98087) :

Pourcentage de réactif		0,1%	0,4%	1%
Temps		droite/gauche		
	0	147,2	147,9-147,9	148,2
30	1		146,8-146,8	
	2		145,4-145,4	
	3		144,3-144,3	
	4		142,7-142,7	
	5		139,4-139,4	
35	6		138,3-138,3	
	7		133,9-133,9	
	8		128,9-128,9	
	9		122,1-122,1	

L'ensemble des résultats obtenus indique que les papiers dérivés par des acides gras ont un comportement hydrophobe très marqué. A titre de comparaison, l'angle de contact de la paraffine n'est que  
5 de 110°.

La valeur de cet angle est stable au cours du temps (compte tenu de l'évaporation de l'eau de la goutte) ce qui indique une bonne résistance du matériau à la mouillabilité.

10 Ces résultats indiquent également que la nature du matériau de départ et la structure même des fibres de cellulose jouent un rôle important dans le caractère hydrophobe du produit final.

Ces résultats confirment par ailleurs le  
15 fait que les matériaux sont complètement dérivés par des quantités très faibles de réactif et que l'utilisation de quantités supérieures n'améliore pas significativement leur propriétés hydrophobes.

#### Exemple 10

20 Réticulation du papier Whatman N°2.

On prend un échantillon de papier de 10X15cm que l'on imbibe avec 0,5ml d'épichlorhydrine. On hydrate ensuite l'échantillon avec de la soude 1M et on le place entre deux plaques de verre que l'on maintient  
25 serrées l'une contre l'autre à l'aide de pinces. Après deux heures à température ambiante, on enlève les plaques, on lave l'échantillon avec de l'eau distillée de façon à ce que l'eau de lavage soit à un pH complètement neutre. La réticulation se traduit comme prévu par une augmentation  
30 très significative de la résistance mécanique du papier à l'état humide. Le papier est ensuite séché et acylé par le chlorure de l'acide stéarique au moyen de l'un des procédés décrits aux exemples précédents.

Le papier réticulé et acylé obtenu  
35 précédemment est mouillé avec une solution de détergent (hécameg -marque enregistrée- 40mM) et laissé en contact avec cette solution pendant 2h. L'échantillon est alors lavé avec de l'eau distillé, séché et testé pour son



hydrophobicité. On constate que cette dernière est inchangée par rapport à l'échantillon de départ.

La même expérience est réalisée avec du papier non réticulé. Après séchage, le produit est testé  
5 pour son hydrophobicité. On constate que cette dernière est très amoindrie par rapport à l'échantillon initial.

Ces expériences démontrent que le papier réticulé présente une hydrophobicité beaucoup plus durable qui persiste même après un traitement par un détergent.

10 Par contre, l'hydrophobie du papier non réticulé est fortement diminuée par le traitement au détergent.

#### Exemple 11

La même expérience que dans l'exemple 10  
15 est réalisé avec un morceau de tissu en toile de jute. La réticulation se traduit par une meilleure tenue du tissu et une moindre sensibilité au froissement. Les résultats en terme de durabilité de l'hydrophobie sont analogues. Le tissu peut maintenant être lavé par un détergent sans  
20 perdre ses propriétés d'hydrophobie.

#### Exemple 12

Détermination des propriétés de barrière à l'eau.

Un échantillon de papier Whatman N°2 acylé  
25 selon l'invention comme indiqué précédemment est agencé en forme de filtre conique et placé au dessus d'un bûcher. On verse 50ml d'eau distillée dans le cône. Au bout d'une semaine, on constate que l'eau contenue dans le cône s'est entièrement évaporée sans avoir traversé l'épaisseur du  
30 papier.

On réalise la même expérience avec une solution de NaCl 1M. L'eau s'évapore également en laissant derrière elle des cristaux de NaCl.

On réalise la même expérience avec une  
35 solution aqueuse d'albumine bovine sérique à 5% (poids /volume). L'eau s'évapore en laissant derrière elle des grains d'albumine. Cette expérience montre que les propriétés d'hydrophobie sont remarquablement stables et

insensibles à la force ionique.

Exemple 13

On broie mécaniquement à l'aide d'un  
appareil, de type mixer ménager, un échantillon de papier  
5 acylé selon l'invention (conformément à l'un des exemples  
précédents) en présence d'eau. On obtient une suspension  
aqueuse homogène. On porte cette suspension à ébullition et  
on constate que les fibres captent les micro bulles d'air  
10 produites par le dégazage de la suspension et remontent à  
la surface où elles forment un gâteau. Ce phénomène est  
caractéristique des fibres de papier acylé et n'est pas  
observé avec des fibres de papier non préalablement traité  
par un procédé selon l'invention.

Exemple 14

15 La suspension de papier acylé homogénéisée  
obtenue à l'exemple 13 est traitée avec de la soude  
concentrée de façon à obtenir une solution NaOH 1M. La  
suspension résultante est agitée doucement pendant 24h. Les  
fibres sont ensuite décantées, lavées et remises en  
20 suspension. Cette suspension est ensuite portée à  
ébullition de la même manière que dans l'exemple précédent.  
On constate que les fibres de cellulose ne captent plus les  
bulles d'air et ne remontent pas à la surface. Leur  
comportement est maintenant identique à celui des fibres  
25 non acylées.

Cette expérience montre que les acides gras  
greffés sont hydrolysés en milieu basique pour redonner la  
matrice cellulosique de départ.

Exemple 15

30 Détermination des propriétés de  
perméabilité à l'air.

On découpe un morceau de papier Whatman N°2  
acylé selon l'invention, de façon à ce qu'il ait le même  
diamètre que des filtres utilisés pour des cellules  
35 d'ultrafiltration Amicon (marque enregistrée). Après avoir  
rempli la cellule avec 1 cm d'eau distillée, on connecte le  
tuyau de sortie avec le détendeur d'une bouteille d'azote.  
On constate que dès que l'on applique une pression, même

faible, des bulles d'air se dégagent du papier. A l'inverse l'eau ne traverse pas le filtre, même en l'absence de contre pression.

Cette expérience montre que le traitement  
5 selon l'invention n'altère pas du tout les propriétés de perméabilité à l'air du matériau initial.

Exemple 16

Détermination des propriétés de  
perméabilité aux solvants organiques.

10 Un échantillon de papier Whatman N°2 acylé selon l'invention est agencé en forme de filtre conique. On verse à l'intérieur et séquentiellement les solvants suivants: Chloroforme, éther de pétrole, alcool éthylique, acétone. Aucun de ces solvants n'est retenu par le filtre.

15 On prépare une émulsion d'eau et d'éther de pétrole, on verse cette émulsion sur le filtre en papier acylé. On constate que le filtre arrête l'eau présente dans l'émulsion mais laisse passer l'éther de pétrole.

Exemple 17

20 Détermination des propriétés d'affinité pour les hydrocarbures et les corps gras.

Dans un bécher de 250ml on place 100ml d'eau et 1ml de trioléine (huile d'olive). La trioléine forme alors un film superficiel à la surface de l'eau. On  
25 introduit 100mg de papier Whatman N°2 acylé selon l'invention découpé en fines lanières que l'on dépose sur le film de trioléine. On constate que le papier s'imbibe avec toute la quantité d'oléine présente. Il se forme une espèce de gâteau pâteux qu'il est possible de sortir de  
30 l'eau avec une spatule.

La même expérience est réalisée avec 1ml de pétrole brut et avec les mêmes résultats.

Ces expériences illustrent l'affinité, en présence d'eau, des corps gras ou hydrophobes pour les  
35 matériaux traités selon l'invention.

Exemple 18

Un test comparatif de biodégradabilité est effectué sur un échantillon de papier témoin non traité et

sur un échantillon de papier semblable traité selon l'invention (comme dans l'un des exemples précédents).

Chaque échantillon est mis en suspension dans une solution minérale, à raison d'environ 50 mg de carbone soit environ 120 mg de papier (découpage en carrés d'environ 0,5 cm de côté). La détermination exacte a été réalisée par analyse élémentaire. Le milieu est alors ensemencé par inoculum microbien, constitué par un surnageant de boues activées (préaération pendant 4 heures, homogénéisation pendant 2 minutes, puis décantation pendant 1 heure), provenant d'effluents secondaires d'une station d'épuration d'eau. L'incubation a lieu en aérobiose, par aération avec de l'air exempt de CO<sub>2</sub>. La température (23°C), l'agitation (350 tours/minute), le pH (7,2) et l'aération sont maintenus constants.

La biodégradabilité est suivie par mesure du dégagement de CO<sub>2</sub>.

Les quantités de carbone sous forme de papier introduites étaient respectivement de 48,8 mg pour le témoin et de 48 mg pour l'échantillon traité selon l'invention. Les résultats sont les suivants :

Durée du test en jours	TEMOIN		ECHANTILLON TRAITE	
	carbone piégé en mg (valeurs cumulées)	% de bio-dégradabilité	carbone piégé en mg (valeurs cumulées)	% de bio-dégradabilité
0	0,00	0,00	0,00	0,000
1	2,04	4,18	3,60	7,50
3	16,68	34,15	21,24	44,25
5	22,08	45,21	26,98	56,21
7	31,32	64,13	35,90	74,79

Cette expérience démontre que les deux échantillons sont biofragmentables du fait de leur disparition au cours du test (le greffage n'altère pas l'accessibilité des cellulases à la cellulose). Le procédé selon l'invention n'altère par les propriétés de biodégradabilité.

#### Exemple 19

On réalise un spectre infra-rouge d'un

échantillon de papier Whatman N°2 avant et après traitement selon l'invention, par la technique dite de réflexion multiple qui permet de n'analyser que la surface d'un échantillon. On constate l'apparition de deux bandes  
5 intenses à 2918 et 2848  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à des vibrations C-H. Ces bandes sont analogues à celles que l'on observe avec le spectre de l'acide stéarique. D'une manière surprenante on n'observe pas par contre de bande intense dans la région des carbonyles entre 1715 et 1750  $\text{cm}^{-1}$ .  
10 Cette bande est probablement déplacée par suite de la formation de liaisons hydrogènes avec des fonctions hydroxyles non dérivées.

Ce spectre indique que le greffage des acides gras est bien localisé à la surface des fibres.

15 Exemple 20

On réalise l'acylation selon l'invention d'échantillons de papier Whatman N°2 avec des chlorure d'acide en C2, C4, C6, C8, C10, C12, C16 et C18. Tous les échantillons sont hydrophobes à partir du chlorure d'acide  
20 en C8. Aucune réaction significative ne semble notamment se produire avec le chlorure d'acétyle (C2).

Exemple 21

On réalise l'acylation selon l'invention de coton hydrophile, de sciure de bois, d'un morceau de  
25 planche, d'un filtre d'acétate de cellulose, de Cellophane, par du chlorure de l'acide stéarique avec un courant d'air chaud issu d'un sèche cheveux comme indiqué aux exemples précédents. Tous ces matériaux deviennent hydrophobes après traitement.

30 Exemple 22

On réalise l'acylation selon l'invention de la laine de verre par le par le diéthyl octadécyl chlorosilane avec un courant d'air chaud issu d'un sèche  
35 cheveux comme indiqué aux exemples précédents. On obtient un matériau hydrophobe particulièrement non mouillable par l'eau.

Exemple 23

On réalise l'acylation selon l'invention de

papier Whatman n° 2 avec l'acide béhénique qui est un acide gras avec une chaîne linéaire saturé en C22. Pour ce faire, on dissout 500mg d'acide béhénique dans 100 ml de chloroforme en présence de 500mg de chlorure d'acétyle. Au bout de 15 minutes, on imbibe un échantillon de papier avec la solution chloroformique, on laisse le solvant s'évaporer puis on fait passer pendant 15 secondes un courant gazeux à 150°C sur l'échantillon. La présence d'un excès de chlorure d'acétyle a permis grâce à une réaction de transchloration de préparer extemporanément le chlorure de l'acide béhénique. L'excès de chlorure d'acétyle est ensuite éliminé par le flux gazeux grâce à sa très grande volatilité. Le temps de séjour très court du chlorure d'acétyle n'est, par ailleurs, pas suffisant pour lui permettre de réagir significativement avec le support. On constate que l'acide béhénique est effectivement greffé sur l'échantillon de papier en apportant une hydrophobie très significativement supérieure à celle apportée par l'acide stéarique.

Cette expérience indique qu'il est possible de préparer simplement par transchloration les chlorures d'acides non commerciaux ou fragiles puis de les faire réagir ensuite dans de bonnes conditions. Cette expérience indique également que les propriétés d'hydrophobie sont très dépendantes de la longueur des chaînes d'acides gras.

#### Exemple 24

On réalise la même expérience que dans l'exemple 23 avec l'acide mélissique qui comprend une chaîne linéaire saturée en C30. On obtient une hydrophobie encore supérieure à celle de l'acide béhénique.

Cette expérience confirme que l'hydrophobie est fonction de la longueur de la chaîne grasse et que la réaction a lieu normalement même avec des acides gras de haut poids moléculaire.

#### Exemple 25

On mélange 1g de chlorure de l'acide heptafluorobutyrique avec 0,4 g d'acide amino-6 caproïque et 0,3 g de DMAP en solution dans 10ml de chloroforme.

Après 1h à température ambiante, on ajoute 10ml d'eau, on décante la phase chloroformique et on la lave encore deux fois avec 10ml d'eau. On sèche ensuite la phase chloroformique. On ajoute ensuite 100 ml de chloroforme sec et 1g de chlorure d'acétyl. On laisse réagir pendant 15 minutes et on imbibe un morceau de papier avec la solution chloroformique obtenue. On évapore le solvant et on applique un courant gazeux à 50°C pendant 30 secondes sur le morceau de papier. On constate que l'échantillon a acquit des propriétés hydrophobes mais également oléophobes. Il n'est en effet plus capable d'absorber les composés hydrophobes.

#### Exemple 26

On réalise la réaction en imbibant un morceau de papier avec une solution de chlorure de sulfonyl-2 naphthalène et de chlorure de naphtoyl-2 (10mg/ml) dans le chloroforme, et en appliquant un courant d'air chaud à l'aide d'un sèche-cheveux. On obtient dans les deux cas, le greffage de ces composés à la surface du papier.

Cette exemple démontre que la réaction peut être effectuée avec une variété de composés.

#### Exemple 27

On prend un morceau de papier filtre épais (Hoefer Scientific instruments, San Francisco, ref 98097) et on applique à l'aide d'un tampon, du chlorure de stéaryl pur sur une des faces. On applique ensuite à l'aide d'un sèche cheveux un courant gazeux chaud du côté opposé à celui où l'application a été faire. On oriente, de plus, le courant gazeux en plaçant la feuille, du côté appliqué, sur un verre fritté où est maintenu un léger vide. On teste ensuite l'hydrophobie sur les deux faces de la feuille. On constate que la face où le chlorure d'acide a été appliqué est devenue hydrophobe alors que la face opposée est restée hydrophile.

#### Exemple 28

On prépare un anhydre mixte en ajoutant un gramme d'acide stéarique à une solution de un gramme

d'anhydride acétique dans 50 ml de chloroforme. On laisse le mélange s'équilibrer pendant 12 h, puis on imbibe un morceau de papier Whatman n° 2 avec la solution et on applique le flux gazeux. On constate que le papier est  
5 devenu hydrophobe mais de manière un peu moins nette qu'avec le chlorure de l'acide stéarique.

Exemple 29

On introduit un morceau de papier Whatman n° 2 de 10 cm de hauteur acylé selon l'invention par le  
10 chlorure de l'acide stéarique dans une cuve contenant 1 cm d'eau. On introduit également un morceau de papier de la même dimension mais non traité. Après 2 h, on observe que l'eau est montée par capillarité au sommet de l'échantillon non traité alors qu'elle n'est pas montée du tout le long  
15 de l'échantillon traité.

Cette expérience indique que le traitement selon l'invention permet d'inhiber le mouillage des papiers et des cartons par capillarité.

Exemple 30

On recouvre partiellement la plaque échangeur d'un congélateur avec une feuille de papier Whatman n° 2 acylé selon l'invention par le chlorure de l'acide stéarique et on met en marche l'appareil en laissant la porte ouverte. Au bout d'une heure, on constate  
25 que la partie de l'échangeur situé sous la feuille est recouverte de givre de la même manière que la partie de l'échangeur non recouverte par la feuille. La quantité de givre est identique à celle trouvée sous une feuille de papier non traitée témoin.

30 Cette expérience démontre que l'eau sous forme de vapeur est capable de traverser les feuilles de papier acylé selon l'invention de la même manière que les feuilles de papier non traitées.

Exemple 31

35 On imbibe avec de la cire d'abeille fondue un échantillon de papier Whatman n° 2 témoin non traité et un autre préalablement acylé selon l'invention par le chlorure de l'acide stéarique. On place ensuite les deux



échantillons dans un récipient contenant de l'eau bouillante. On constate que la cire reste complètement solidaire du morceau de papier acylé selon l'invention tandis qu'elle se détache entièrement du morceau témoin.

5 Dans une autre expérience, on introduit la cire dans l'eau bouillante où elle fond et on ajoute ensuite les deux échantillons (traité selon l'invention et non traité). L'échantillon non traité coule immédiatement au fond du récipient tandis que l'échantillon traité reste  
10 en surface et absorbe toute la cire. Cette expérience indique que l'affinité du papier pour les corps gras a été complètement inversée par le traitement selon l'invention, même en présence d'eau bouillante.

Exemple 32

15 On applique un spray de traitement imperméabilisant commercial à base de silicone (de marque DECATHLON) sur un échantillon de papier Whatman n° 2 acylé selon l'invention par le chlorure de l'acide stéarique et sur un témoin non acylé. On constate que l'échantillon non  
20 acylé est devenu à peine hydrophobe tandis que l'échantillon acylé a vu son hydrophobie déjà forte encore renforcée par le traitement avec le spray imperméabilisant.

25

## REVENDEICATIONS

1/ - Procédé de traitement d'un matériau solide dont la structure chimique définit des fonctions hydrophiles protogènes réactives accessibles aux gaz en vue  
5 du greffage covalent de groupements hydrophobes, caractérisé en ce qu'on applique sur au moins une face externe libre du matériau solide, un courant gazeux en présence d'au moins un réactif de greffage RX, où R est un groupement hydrophobe, X étant choisi de façon que le  
10 composé HX soit volatile dans les conditions réactionnelles, et R et X étant choisis pour que la réaction de RX sur les fonctions hydrophiles produise le greffage covalent des groupements hydrophobes R avec formation du composé HX, la réaction pouvant s'effectuer en  
15 milieu hétérogène solide/gaz sur toutes les fonctions hydrophiles protogènes réactives accessibles aux gaz et uniquement sur les fonctions hydrophiles protogènes réactives accessibles aux gaz.

2/ - Procédé selon la revendication 1,  
20 caractérisé en ce que X est un halogène, notamment le chlore.

3/ - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que R est un groupement hydrophobe organique contenant moins de 50 carbones.

4/ - Procédé selon l'une des revendications  
25 1 à 3, caractérisé en ce que lorsque les fonctions hydrophiles réactives appartiennent au groupe formé de -OH, -NH<sub>2</sub>, et -SH, R est un acyle.

5/ - Procédé selon l'une des revendications  
30 1 à 4, caractérisé en ce que RX est choisi parmi le chlorure de l'acide béhénique et le chlorure de l'acide stéarique.

6/ - Procédé selon l'une des revendications  
35 1 à 4, caractérisé en ce que lorsque les fonctions hydrophiles réactives appartiennent au groupe formé de -SiOH, -OH, -NH<sub>2</sub>, et -SH, R est R<sub>1</sub>-Si où R<sub>1</sub> est un groupement hydrophobe organique.

7/ - Procédé selon l'une des revendications

1 à 6, caractérisé en ce que le courant gazeux est aprotique.

8/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le courant gazeux est de l'air  
5 sec.

9/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le courant gazeux est mis en présence du (des) réactif(s) de greffage sous forme microdispersée.

10 10/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le courant gazeux est mis en présence d'une microdispersion de réactif(s) de greffage sur au moins une face externe libre d'un support solide.

15 11/ - Procédé selon l'une des revendications 9 et 10, caractérisé en ce que pour réaliser la microdispersion de réactif(s) de greffage, on imbibe un tampon de matériau absorbant avec du (des) réactif(s) de greffage à l'état liquide sans solvant, et on applique le  
20 tampon sur au moins une face externe libre d'un support solide.

12/ - Procédé selon l'une des revendications 9 à 11, caractérisé en ce qu'on utilise le matériau solide à traiter à titre de support, et en ce  
25 que :

- on réalise une microdispersion de réactif(s) de greffage sur au moins une face externe libre du matériau solide,

- on applique ensuite un courant gazeux sur  
30 au moins une face externe libre du matériau solide.

13/ - Procédé selon l'une des revendications 9 à 11, caractérisé en ce qu'on utilise un support solide distinct du matériau solide et en ce qu'on applique le courant gazeux successivement au contact d'au  
35 moins une face externe libre du support pour le charger en réactif(s) de greffage, puis au contact d'au moins une face externe libre du matériau solide à traiter.

14/ - Procédé selon l'une des

revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'on applique le courant gazeux pendant une durée inférieure à 1 min sur le matériau solide à traiter.

5 14/ - Procédé selon les revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'on utilise un courant à une température choisie pour favoriser d'une part le passage en phase vapeur du (des) réactif(s) de greffage, et d'autre part la réaction de greffage des groupements hydrophobes R sur les fonctions hydrophiles du matériau solide.

10 16/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce qu'on utilise un courant gazeux à une température comprise entre la température de fusion et la température de décomposition du (des) réactif(s) de greffage.

15 17/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 16 de traitement d'une fibre ou d'une structure fibreuse naturelle ou artificielle comprenant des macromolécules polymériques, caractérisé en ce qu'on effectue au préalable un traitement de réticulation des  
20 macromolécules polymériques.

18/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on enduit ensuite au moins une face externe libre du matériau d'une composition hydrophobe.

25 19/ - Matériau solide obtenu par un procédé selon l'une des revendications 1 à 18, comprenant sur toute la surface spécifique accessible aux gaz et uniquement sur cette surface, des groupements hydrophobes greffés de façon covalente.

30 20/ - Matériau selon la revendication 19, caractérisé en ce qu'il est perméable au gaz.

21/ - Matériau selon l'une des revendications 19 et 20, caractérisé en ce qu'il est coloré.

35 22/ - Matériau selon l'une des revendications 19 à 21, caractérisé en ce qu'il comprend des fibres naturelles ou artificielles.

23/ - Matériau selon l'une des

revendications 19 à 22, caractérisé en ce qu'il est essentiellement formé de matière(s) macromoléculaire(s) polymérique(s) réticulée(s).

24/ - Matériau selon l'une des  
5 revendications 19 à 23, caractérisé en ce qu'il est biodégradable.

25/ - Matériau selon l'une des revendications 19 à 24, caractérisé en ce qu'il est essentiellement formé de matière cellulosique.

10 26/ - Matériau selon l'une des revendications 19 à 25, caractérisé en ce qu'il est formé d'une structure fibreuse se présentant en nappe ou sous forme divisée -notamment un papier, une structure à base de bois, ou une structure textile- imperméable à l'eau et aux  
15 solutions aqueuses et/ou absorbant les corps gras.

27/ - Matériau selon l'une des revendications 19 à 25, caractérisé en ce qu'il est formé d'une structure minérale -notamment de verre ou de silice-.

28/ - Application d'un matériau selon l'une  
20 des revendications 19 à 27 pour l'obtention de sous-vêtements, serviettes ou couches-culottes de protection.

29/ - Application d'un matériau selon l'une des revendications 19 à 27 pour l'obtention de pansements imperméables à l'eau et aux solutions aqueuses, et  
25 perméables aux gaz.

30/ - Application d'un matériau selon l'une des revendications 19 à 27 pour l'obtention de vêtements perméables à l'eau.

31/ - Application d'un matériau selon l'une  
30 des revendications 19 à 27 pour l'obtention d'emballages imperméables à l'eau et aux solutions aqueuses et perméables à l'air.

32/ - Application d'un matériau selon l'une des revendications 19 à 27 pour l'obtention d'emballages ou  
35 de sacs imperméables à l'eau et aux solutions aqueuses et biodégradables.

33/ - Application d'un matériau selon l'une des revendications 19 à 27 pour l'obtention d'une

composition solide sous forme divisée absorbant les hydrocarbures et de densité inférieure à celle de l'eau.

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	US 2 306 222 A (PATNODE)  * le document en entier * ---	1-4, 6-8, 15-20, 22-26, 31, 32
X	US 2 824 778 A (ROBBART) * colonne 5; revendication 1 * ---	1-4, 8, 9
X	US 4 339 479 A (ROBBART) * colonne 8-9; revendication 1 * ---	1-4, 14
X	US 4 007 050 A (LÄUFER) * colonne 9-10; revendications 1-13 * ---	1-4
D,A	US 2 130 150 A (NATHANSON)  * le document en entier * ---	1, 5, 18-26
D,A	FR 707 688 A (LANT) * le document en entier * ---	1, 5
A	US 3 640 767 A (FULTON) -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		B01J D21H D06M
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
24 avril 1998		Wendling, J-P
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul                      Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie                      A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général                      O : divulgation non-écrite                      P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention                      E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.                      D : cité dans la demande                      L : cité pour d'autres raisons                      &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1  
EPO FORM 1503 03.82 (P/MC13)