



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2013/07/16
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2014/01/23
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2021/03/16
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2015/01/08
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: EP 2013/064992
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2014/012924
(30) Priorité/Priority: 2012/07/17 (FR1256889)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C08H 7/00* (2011.01),
C08L 23/16 (2006.01), *C08L 97/00* (2006.01)
(72) Inventeurs/Inventors:
BENJELLOUN MLAYAH, BOUCHRA, FR;
DELMAS, MICHEL, FR
(73) Propriétaire/Owner:
COMPAGNIE INDUSTRIELLE DE LA MATIERE
VEGETALE, FR
(74) Agent: LAVERY, DE BILLY, LLP

(54) Titre : UTILISATION D'UNE LIGNINE POUR LE RENFORT MECANIQUE D'ELASTOMERES, ET ELASTOMERE
AINSI RENFORCE
(54) Title: USE OF A LIGNIN FOR THE MECHANICAL REINFORCEMENT OF AN ELASTOMER, AND ELASTOMER
THUS REINFORCED

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention propose une utilisation, pour le renfort mécanique de polymères de type élastomères, d'une lignine non modifiée chimiquement aux groupements fonctionnels disponibles qui présente une surface spécifique comprise entre 0,5 m²/g et 5 m²/g, et de préférence comprise entre 1 m²/g et 2,5 m²/g. L'invention propose aussi un élastomère ainsi renforcé, notamment sans noir de carbone.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
23 janvier 2014 (23.01.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/012924 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08H 7/00 (2011.01) *C08L 97/00* (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2013/064992

(22) Date de dépôt international :
16 juillet 2013 (16.07.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1256889 17 juillet 2012 (17.07.2012) FR

(71) Déposant : **COMPAGNIE INDUSTRIELLE DE LA
MATIERE VEGETALE** [FR/FR]; 134-142 rue Danton,
F-92300 Levallois Perret (FR).

(72) Inventeurs : **BENJELLOUN MLAYAH, Bouchra**; 8 im-
passe Clos d'Athena, F-31450 Pompertuzat (FR). **DEL-
MAS, Michel**; 6 allée des Amazones, F-31320 Auzeville-
Tolosane (FR).

(74) Mandataires : **KOHN, Philippe** et al.; GEVERS France,
41, avenue de Friedland, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

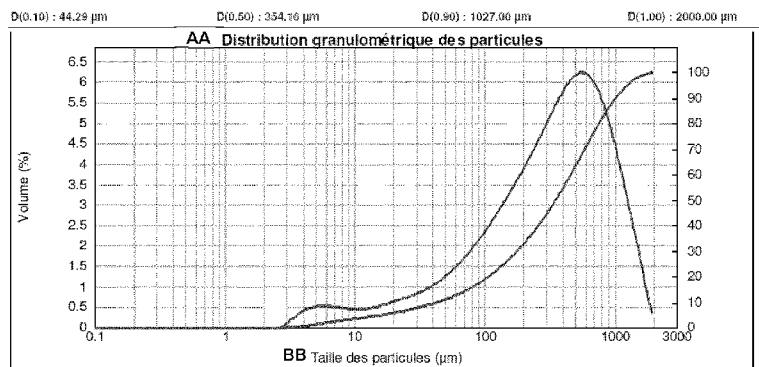
Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : USE OF A LIGNIN FOR THE MECHANICAL REINFORCEMENT OF AN ELASTOMER, AND ELASTOMER THUS REINFORCED

(54) Titre : UTILISATION D'UNE LIGNINE POUR LE RENFORT MECANIQUE D'ELASTOMERE, ET ELASTOMERE AINSI RENFORCE

Figure 2



AA Particle size distribution
BB Particle size (µm)

(57) Abstract : The invention provides a use, for the mechanical reinforcement of elastomer polymers, of a chemically unmodified lignin with available functional groups which has a specific surface area of between 0.5 m²/g and 5 m²/g, and preferably between 1 m²/g and 2.5 m²/g. The invention also provides an elastomer thus reinforced, in particular without carbon black.

(57) Abrégé : L'invention propose une utilisation, pour le renfort mécanique de polymères de type élastomères, d'une lignine non modifiée chimiquement aux groupements fonctionnels disponibles qui présente une surface spécifique comprise entre 0,5 m²/g et 5 m²/g, et de préférence comprise entre 1 m²/g et 2,5 m²/g. L'invention propose aussi un élastomère ainsi renforcé, notamment sans noir de carbone.

WO 2014/012924 A1

"Utilisation d'une lignine pour le renfort mécanique d'élastomères, et élastomère ainsi renforcé"

DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

La présente invention concerne une utilisation nouvelle d'un biopolymère pur et non dégradé de type polyphénol naturel représenté par une lignine particulière - ci-après lignine - pour le renfort mécanique dans des structures polymériques de type élastomères.

La présente invention concerne aussi un élastomère préparé par mise en œuvre de l'utilisation conforme à l'invention.

L'utilisation nouvelle selon la présente invention réside dans la mise en œuvre d'une lignine particulière issue d'une matière première végétale, notamment de la paille de blé, et qui est composée d'oligomères linéaires à bas poids moléculaire se comportant comme les oligomères et polymères phénoliques homologues.

L'utilisation nouvelle de la présente invention a été rendue possible parce que la lignine pure et non dégradée (appelée ci-après "Biolignine ou encore "Lignine CIMV") est préparée par un procédé - ci-après le "Procédé CIMV" - parfaitement maîtrisé et décrit en particulier dans le document brevet EP-B1-1.180.171.

La notion de pureté et le caractère natif de la "Biolignine" peuvent notamment être résumés par les points suivants : taux de polysaccharides résiduels, taux de matière minérale, masse moléculaire moyenne et distribution, taux de fonctions réactives (en particulier hydroxyles), toutes ces caractéristiques étant obtenues sans traitement particulier.

Des travaux de caractérisation conduits, notamment par Michel Delmas et Bouchra Mlayah Benjelloun, ont de plus permis d'établir la structure et la fonctionnalité de la Lignine CIMV ainsi préparée dont les résultats des travaux ont été publiés dans les documents suivants :

A "Functionality of wheat Straw Lignin Extracted in Organic Acid Media" dans le JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE; Vol.121 491-501(2011) ;

B "Structural elucidation of the wheat straw lignin polymer ..." dans le JOURNAL OF THE MASS SPECTROMETRY 2003; 38: 900- 903 ;

C "Elucidation of the complex molecular structure of wheat straw lignin polymer ..." dans RAPID COMMUNICATIONS IN MASS SPECTROMETRY 2007; 21: 2867-2888.

En particulier une certaine fonctionnalité et/ou des propriétés physico-chimiques spécifiques de cette Biolignine ou Lignine CIMV mises en évidence au cours de ces études ont confirmé le potentiel de cette lignine dans des applications commerciales dans la fabrication de polymères non toxiques, notamment dans le domaine des colles pour panneaux de particules, stratifiés, contre-plaqués et/ou en plasturgie verte, en particulier des résines phénoliques, des résines époxy.

De manière plus surprenante, les propriétés physico-chimiques spécifiques de cette lignine ont confirmé le potentiel de cette lignine comme excellent substituant du noir de carbone pour le renfort mécanique dans des structures polymériques de type élastomères.

C'est cette dernière découverte qui est à la base de la présente invention.

ETAT DE LA TECHNIQUE

L'utilisation d'une lignine en remplacement du noir de carbone comme élément de renfort dans la production de composés de type élastomères est connue du document « Lignin for Reinforcing Rubber » (J.J. KLEIN AND ARTHUR POLLACK - West Virginia Pulp and Paper Company, Charleston) - publié il y a plus de 60 ans dans "INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY Vol.39, No.4.

Outre le fait que la structure de la lignine décrite dans ce document n'est pas définie, ses propriétés physico-chimiques, par exemple en termes de surface spécifique, et sa fonctionnalité sont fondamentalement différentes de celles de la lignine préparée et non dégradée conforme à l'utilisation selon l'invention.

Des documents brevets plus récents, par exemple EP-A1-2.223.928, concernent l'utilisation d'une lignine dite « fonctionnalisée », qui font tous référence à de la lignine modifiée chimiquement dans des compositions à base de caoutchouc.

Dans le document US-A-3.223.697, pour l'utilisation comme élément de renfort dans une composition d'un caoutchouc (colonne 2, ligne 31 et suivantes), il est fait référence à des lignines obtenues par co-précipitation, c'est-à-dire des lignines modifiées chimiquement. De plus, il est indiqué que les résultats obtenus après réduction en poudre n'étaient pas satisfaisants. Ainsi, malgré les efforts pour augmenter la surface spécifique et diminuer la taille des particules, le remplacement du noir de carbone par de la lignine n'était pas satisfaisant.

Ensuite (colonne 3, ligne 5 et suivantes), ce document indique une tentative de diminuer le diamètre des particules pour obtenir une surface spécifique comprise entre 3 et 5 m²/g. D'une part, cette modification n'a pas été satisfaisante du point de vue des

résultats obtenus et, d'autre part, elle se situe toujours dans des tentatives d'utilisation de lignines modifiées chimiquement. Ensuite, s'agissant de l'invention objet de ce document, à partir de la colonne 3, ligne 17 et suivantes, il est fait état d'un procédé de chauffage et de modification chimique de la lignine en vue d'obtenir de la lignine en poudre ayant une surface spécifique d'au moins 20 m²/g.

Le document US-A-3.984.362 est relatif à de la lignine modifiée chimiquement et notamment aux exemples 1 et 2 (Voir notamment les des produits ajoutés pour la préparation de lignine en poudre). Dans ce document, il est revendiqué d'abord une préparation de la lignine, par lavage et re-précipitation à pH acide avant son utilisation en mélange avec le caoutchouc, c'est à dire une préparation avant utilisation.

La lignine conforme à l'utilisation selon l'invention s'en distingue en ce qu'elle n'est pas modifiée chimiquement et en ce que ses groupements fonctionnels sont « disponibles ».

DESCRIPTION DETAILLEE DE LA PRESENTE INVENTION

La présente invention a pour objet une utilisation, pour le renfort mécanique de polymères de type élastomères, d'une lignine non modifiée chimiquement aux groupements fonctionnels disponibles qui présente une surface spécifique comprise entre 0,5 m²/g et 5 m²/g, et de préférence comprise entre 1 m²/g et 2,5 m²/g.

Selon d'autres caractéristiques de l'invention :

- ladite lignine a une masse moléculaire faible et dont la Mw est comprise entre 700 g/mol et 2000 g/mol ;
- ladite lignine a un indice de polydispersité égal à environ 1,3 ;

- ladite lignine comporte des groupements fonctionnels disponibles choisis dans le groupe constitué par les hydroxyles aliphatiques, les hydroxyles phénoliques et les acides carboxyliques ;

- les hydroxyles aliphatiques sont présents à raison de 1,5 mmol/g à 3,0 mmol/g, de préférence à raison de 2,3 mmol/g ;

- les hydroxyles phénoliques sont présents à raison de 1,1 mmol/g à 2,0 mmol/g, de manière préférée à raison d'une teneur non inférieure de 1,1 mmol/g ;

- les acides carboxyliques sont présents à raison de 0,5 mmol/g à 1,5 mmol/g, de manière préférée à raison d'une teneur égale à environ 1,0 mmol/g ;

- ladite lignine présente un diamètre moyen de particules pondéré compris entre 5 microns et 100 microns, et de préférence compris entre 10 microns et 15 microns. L'invention a aussi pour objet un élastomère.

L'invention propose aussi un élastomère incorporant une lignine mise en œuvre dans une utilisation selon les enseignements de l'invention.

Selon une autre caractéristique, l'élastomère ne comporte pas de noir de carbone.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

La présente invention va maintenant être décrite à l'aide d'exemples de réalisation et de tableaux de résultats donnés à titre purement illustratif et non limitatif, et en référence aux dessins annexés dans lesquels :

- la figure 1 est un graphique illustrant la répartition/distribution granulométrique des particules d'une Biolignine "standard" 500 microns ;

- la figure 2 est un graphique illustrant la répartition/distribution granulométrique des particules d'une Biolignine finement broyée 15 microns ;
- les figures 3 à 6 sont des vues microscopiques par Microscopie Electronique à Balayage de différents mélanges selon l'invention et/ou produits de référence

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Une poudre de lignine a été préparée comme suit à partir d'une Biolignine obtenue selon le Procédé CIMV :

A partir d'une Biolignine de paille de blé, on a réalisé un broyage « fin » au moyen d'un broyeur à billes et planétaire, qui présente les caractéristiques suivantes :

- Matière sèche : 95%
- Surface spécifique : $1.56\text{m}^2/\text{g}$
- Distribution granulométrique : 50% des particules ont un diamètre moyen de particules pondéré inférieur à 15 microns et 90% des particules ont un diamètre moyen de particules pondéré inférieur 100 microns.

La distribution granulométrique des particules est illustrée à la figure 1 des dessins annexés à la présente description.

On a aussi représenté à la figure 2 la distribution granulométrique des particules d'une Biolignine "standard" qui présente les caractéristiques suivantes :

- Matière sèche : 95%
- Surface spécifique : $0.077\text{m}^2/\text{g}$
- Distribution granulométrique : 40% des particules ont un diamètre moyen de particules pondéré compris entre 350 microns et

1000 microns et 90% des particules ont un diamètre moyen de particules pondéré compris entre 45 microns et 1000 microns.

Des essais de dispersion de la Biolignine dans un élastomère, et plus particulièrement dans un EPDM (Ethylène-Propylène-Diène Monomère) qui est utilisé dans tous les domaines de l'industrie des caoutchoucs, ont été réalisés.

La poudre de lignine a été incorporée directement dans un caoutchouc par un système de mélangeur à rouleaux.

Les résultats de ces essais ont été comparés avec un mélange de référence composé de noir de carbone et d'EPDM.

L'état microscopique de ces mélanges par dispersion a été évalué par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et les résultats sont illustrés aux figures 3 à 6 qui sont des vues microscopiques, avec un grossissement de 250 fois.

On constate que, quel que soit le taux d'incorporation de la Biolignine dans l'EPDM, une hétérogénéité du mélange est observée dans tous les cas.

Des essais comparatifs ont été effectués avec trois échantillons de mélanges EPDM/Biolignine et un échantillon de référence EPDM/Noir de Carbone dont les résultats sont les suivants.

Tableau 1

Biolignine "standard" 500 microns.

Biolignine 500 micron				
Proportion massique de EPDM	100	100	100	100
Proportion massique de Biolignine		35	72	105
Proportion massique de noir de carbone	100	0	0	0
Densité g/cm ³	1.18		1.06	1.15
Dureté shA	69	55	68	HS
Alongement à la rupture Ar mm	270	240	165	100
drc (22h 70°)%	40			

HS= hors-service

Tableau 2

Biolignine finement broyée 15 microns, surface spécifique 1.56 m²/g

Biolignine 15 micron				
Proportion massique de EPDM	100	100	100	100
Proportion massique de Biolignine	0	35	72	105
Proportion massique de noir de carbone	100	0	0	0
Densité g/cm ³	1.18			
Dureté shA	69	61	62	67
Résistance à la rupture DaN	10 à 15	6.6	13.2	27.2
Alongement à la rupture Ar mm	170 à 270	139	342	270

Malgré l'hétérogénéité des mélanges Biolignine/EPDM, ces résultats montrent que la Biolignine peut remplacer le noir de carbone dans des mélanges à base d'EPDM, avec des caractéristiques de dureté et d'allongement satisfaisants.

L'augmentation de la surface spécifique procure une amélioration de la dureté et de la résistance à la rupture.

L'augmentation du taux d'incorporation procure une amélioration des différentes caractéristiques.

Les résultats concernant le mélange Biolignine / Noir de Carbone en proportions égales fournit des résultats au mélange de référence sans Biolignine.

Dans le cadre de la présente description, la surface spécifique a été mesurée selon la méthode dite par "diffraction laser" confirmée par adsorption d'azote (Méthode dite "BET").

La masse moléculaire a été déterminée selon la méthode dite SEC ("Size Exclusion Chromatography") Eluant THF, Détection "Réfractomètre", trois colonnes en série 100, 500, 1000 Angströms, en SDVB (Styrène Divinyl Benzène) à 30°C. Cette méthode conventionnelle a été décrite dans toutes les publications "Biolignine" ou encore "Lignine CIMV".

REVENDICATIONS

1. Utilisation, pour le renfort mécanique de polymères de type élastomères, d'une lignine non modifiée chimiquement aux groupements fonctionnels disponibles qui présente :

- une surface spécifique comprise entre 0,5 m²/g et 5 m²/g, et
- une masse moléculaire faible et dont la Mw est comprise entre 700 g/mol et 2000 g/mol.

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que la surface spécifique est comprise entre 1 m²/g et 2,5 m²/g.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que ladite lignine a un indice de polydispersité égal à environ 1,3.

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que lesdits groupements fonctionnels disponibles sont des hydroxyles aliphatiques, des hydroxyles phénoliques ou des acides carboxyliques.

5. Utilisation selon la revendication 4, caractérisée en ce que :

- les hydroxyles aliphatiques sont présents à raison de 1,5 mmol/g à 3,0 mmol/g ;
- ou les hydroxyles phénoliques sont présents à raison de 1,1 mmol/g à 2,0 mmol/g ;
- ou les acides carboxyliques sont présents à raison de 0,5 mmol/g à 1,5 mmol/g.

6. Utilisation selon la revendication 5, caractérisée en ce que les hydroxyles aliphatiques sont présents à raison de 2,3 mmol/g.

7. Utilisation selon la revendication 4, caractérisée en ce que les hydroxyles phénoliques sont présents à raison d'une teneur non inférieure à 1,1 mmol/g.

8. Utilisation selon la revendication 5, caractérisée en ce que les acides carboxyliques sont présents à raison d'une teneur égale à environ 1,0 mmol/g.

9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que ladite lignine présente un diamètre moyen de particules pondéré compris entre 5 microns et 100 microns.

10. Utilisation selon la revendication 9, caractérisée en ce que le diamètre moyen de particules pondéré est compris entre 10 microns et 15 microns.

11. Elastomère incorporant une lignine telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 10.

12. Elastomère selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il ne comporte pas de noir de carbone.

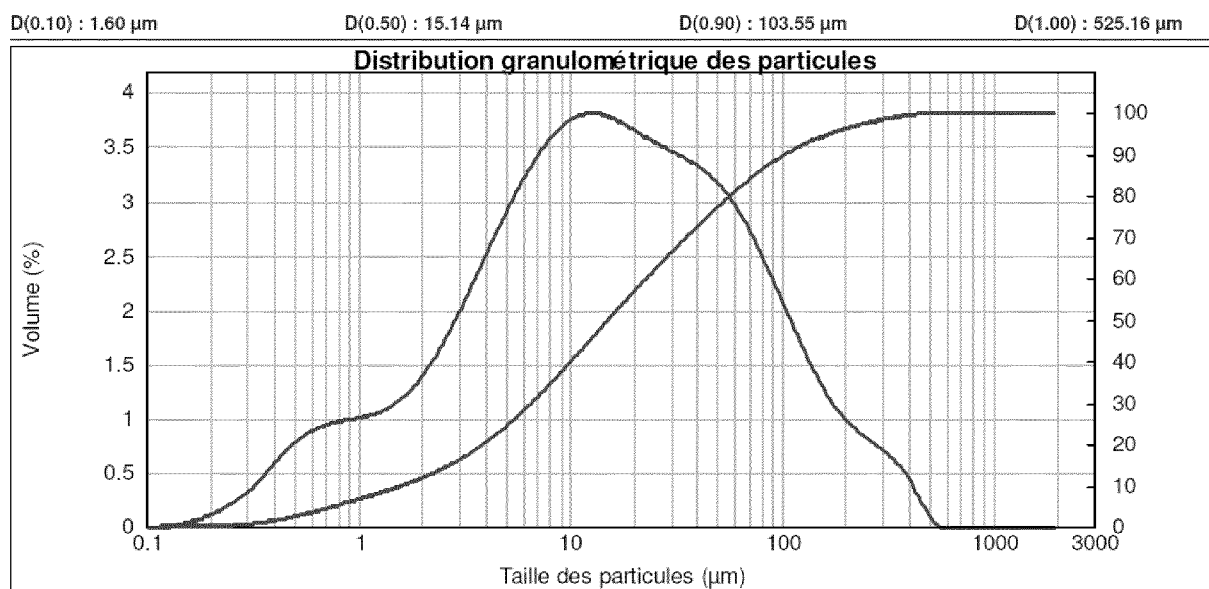


Figure 1

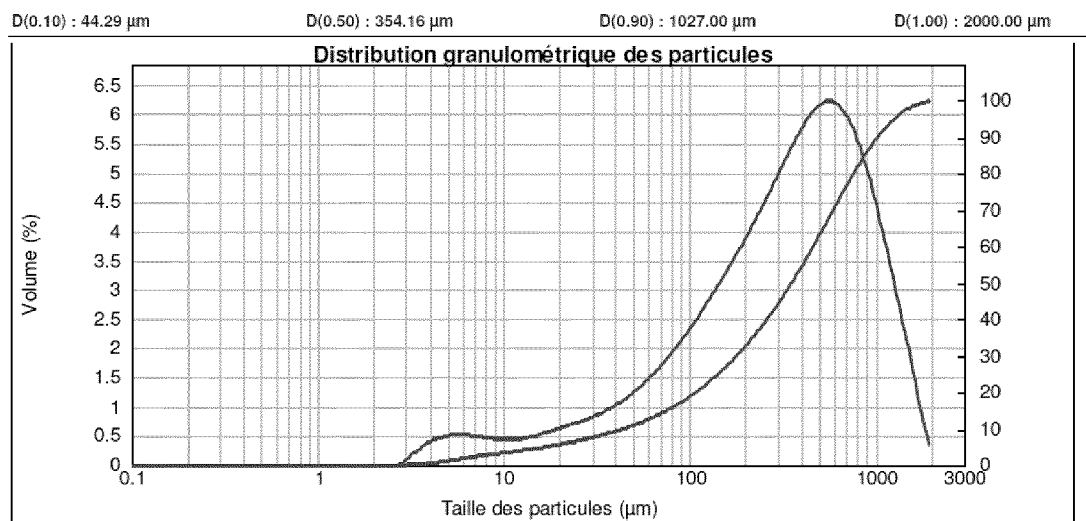


Figure 2

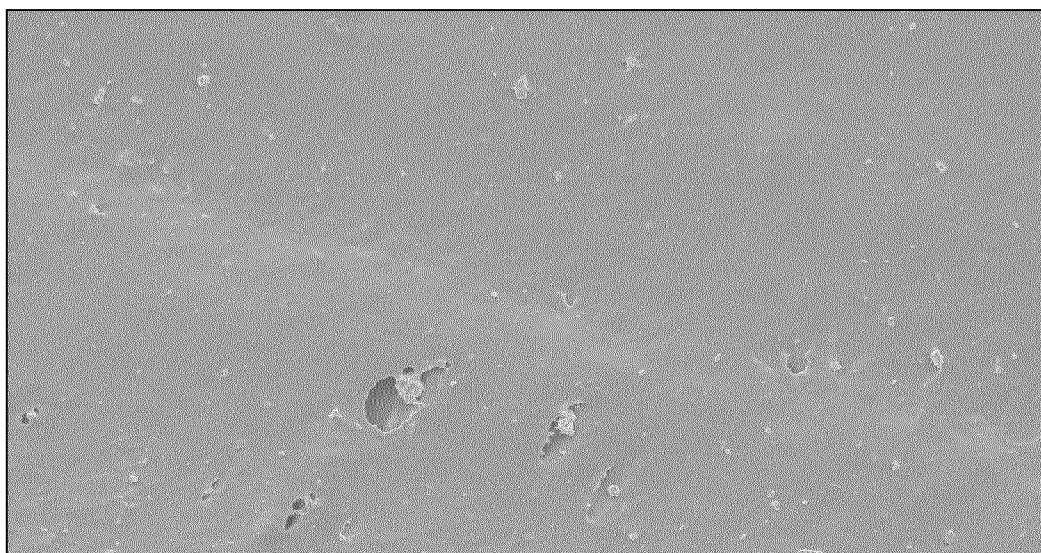
EPDM / NOIR DE CARBONE : X250

Figure 3

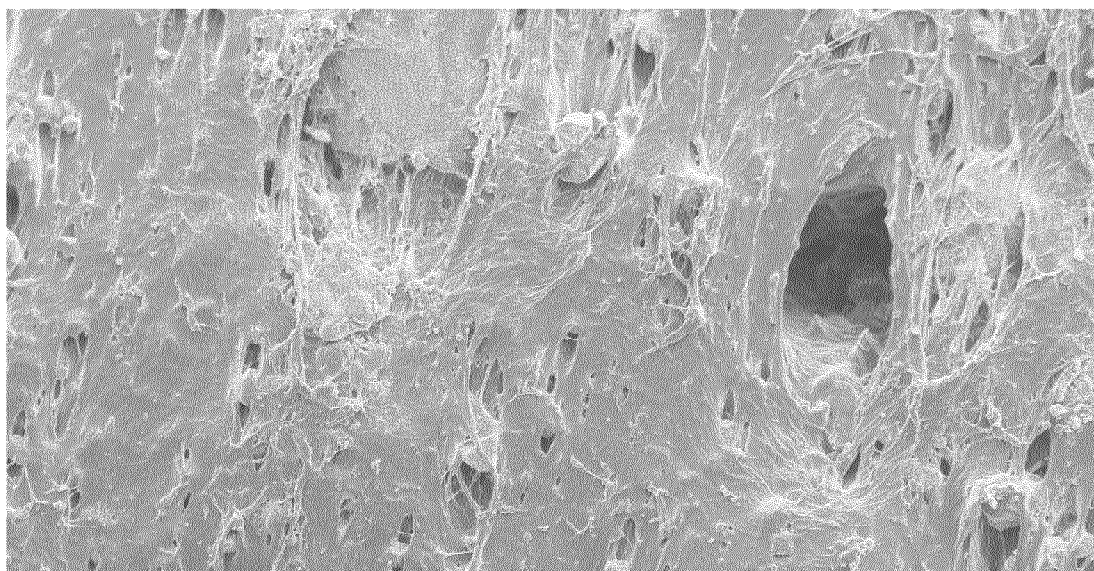
EPDM / Biolignine 40%: X250

Figure 4

EPDM / Biolignine 60%: X250

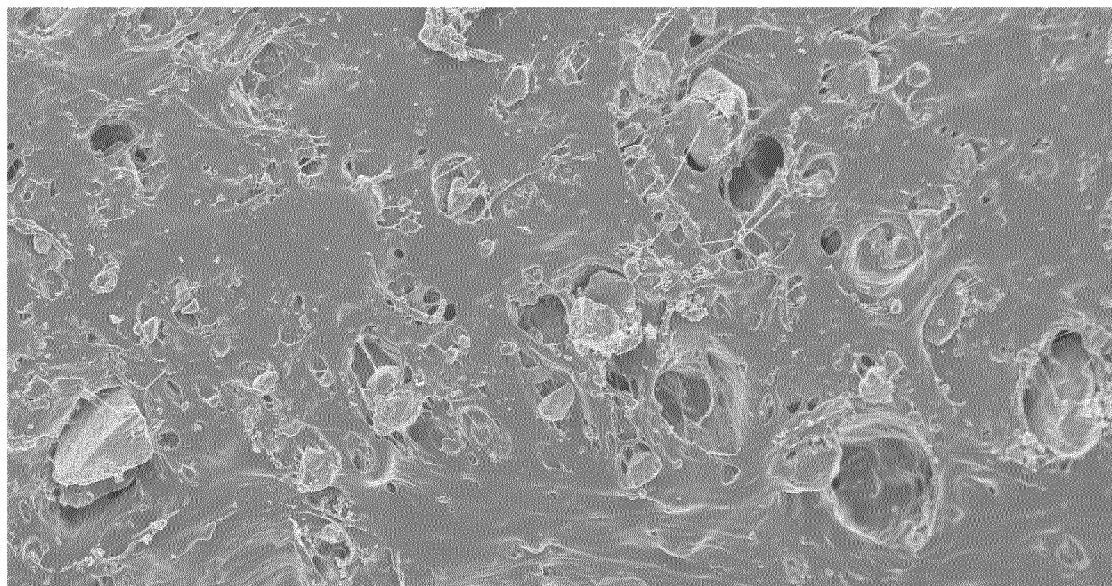


Figure 5

EPDM / Biolignine 100%: X250

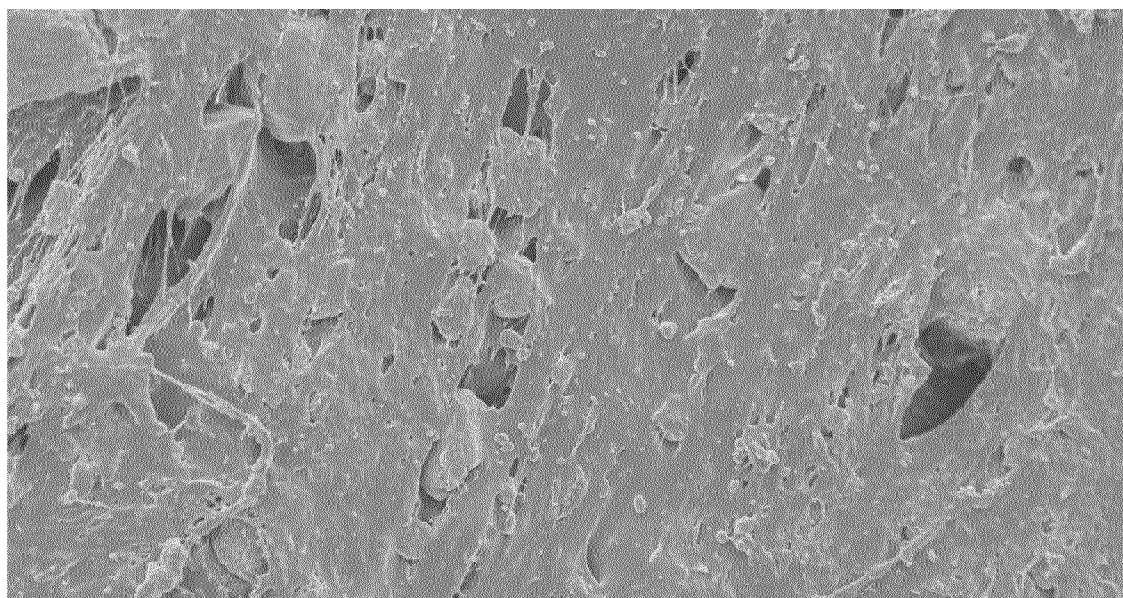


Figure 6