(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 4 579 033 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
02.07.2025 Bulletin 2025/27

(21) Numéro de dépôt: **24222462.4**

(22) Date de dépôt: **20.12.2024**

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):
D06M 15/564 *(2006.01)*

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):
D06M 15/564

(84) Etats contractants désignés:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC ME MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Etats d'extension désignés:
BA
Etats de validation désignés:
GE KH MA MD TN

(30) Priorité: **21.12.2023 FR 2314906**

(71) Demandeur: **Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives**
75015 Paris (FR)

(72) Inventeur: **PONCELET, Olivier**
38054 Grenoble cedex 09 (FR)

(74) Mandataire: **Gevers & Orès**
Immeuble le Palatin 2
3 Cours du Triangle
CS 80165
92939 Paris La Défense Cedex (FR)

(54) SUBSTRAT CELLULOSIQUE RENDU HYDROPHOBE ET OLEOPHOBE PAR GREFFAGE DE COMPOSES DENUES DE FLUOR, AINSI QUE SES PROCEDES D'OBTENTION

(57) La présente invention concerne un substrat cellulosique rendu hydrophobe et oléophobe par greffage de composés dénués de fluor, ainsi que ses procédés d'obtention.

EP 4 579 033 A1

Description

[0001] La présente invention concerne un substrat cellulosique rendu hydrophobe et oléophobe par greffage de composés dénués de fluor, ainsi que ses procédés d'obtention.

[0002] L'industrie du textile et de l'habillement utilise 25 % de tous les produits chimiques fabriqués dans le monde et contribue largement à la pollution de l'environnement, notamment à travers les finitions hydrofuges omniprésentes dans les textiles, tant pour les produits de consommation que pour les applications techniques.

[0003] Le secteur textile fait souvent référence à ces produits chimiques en tant que déperlants durables (DWR), mais la technologie de pointe du marché ne repousse pas seulement l'eau. Depuis leur introduction dans les années 1950, les substances polymères per- et polyfluoroalkyles (PFAS), ont permis d'atteindre le niveau le plus élevé de résistance à l'huile et à l'eau.

[0004] Les propriétés déperlantes sont essentielles pour la protection contre les liquides nocifs, par exemple dans les textiles médicaux et les vêtements de protection dans l'industrie pétrolière et gazière ; elles sont également vitales pour la santé, la sécurité et le confort des amateurs de sports de plein air par mauvais temps ou dans des conditions environnementales extrêmes. Les exigences des utilisateurs finaux diffèrent en fonction des risques spécifiques rencontrés et de l'environnement d'utilisation. La déperlance dans les vêtements de plein air est le plus souvent associée aux vêtements de pluie extérieurs, offrant une protection contre la pluie et l'environnement extérieur, résistant à la pénétration de la pluie tout en permettant la thermorégulation du corps ; un vêtement avec des propriétés déperlantes insuffisante augmente le risque d'hypothermie. En ce qui concerne les textiles médicaux, l'exposition et le transfert de sang et de fluides corporels entre les patients et le personnel médical lors des soins de première urgence ou dans les hôpitaux sont très préoccupants, avec le risque de transfert de bactéries et de virus. La répulsion du sang et des fluides corporels est essentielle pour la protection professionnelle et une finition répulsive est nécessaire pour obtenir des propriétés de barrière suffisantes, dont un haut niveau de répulsion est actuellement assuré par les polymères fluorés.

[0005] Les PFAS utilisés pour les modifications textiles de type répulsif comprennent le plus souvent des squelettes polymères non fluorés avec des chaînes latérales polyfluorées qui se ramifient à partir de la chaîne principale dans des structures en forme de peigne. La longueur et le degré de fluoration, la nature chimique du squelette carboné et la flexibilité des unités d'espacement (segments non fluorés) qui relient les chaînes latérales à la chaîne principale influent sur les caractéristiques de performance de ces polymères fluorés à chaînes latérales (SFP). Les déperlants les plus efficaces sont basés sur des SFP à longues chaînes latérales perfluoroalkyles (L-SFP). Le haut niveau d'hydrophobie et d'oléophobie fourni par les SFP est dû à la génération de surfaces de fibres à faible énergie de surface par l'orientation et l'empilement des groupes terminaux $-CF_3$ au sein des chaînes latérales.

[0006] La dispersion de sous-produits PFAS au cours de la production de textiles les comprenant, de leur utilisation et de leur fin de vie suscite de vives inquiétudes. Ces dérivés PFAS peuvent être des résidus de production, des substances libérées par l'arrachement (par exemple, l'abrasion) ou des composés formés par des processus de dégradation. Les contaminants ultimes libérés par les textiles contenant des composés à base de L-SFP sont des acides perfluoroalkyl-carboxyliques à longue chaîne (PFCA). Ces acides perfluoroalkyles (PFAA) sont décriés pour leur toxicité et leur extrême persistance dans l'environnement et ont été largement identifiés dans la faune et chez l'homme dans le monde entier. Au sein de l'Union européenne (UE), l'acide perfluorooctanesulfonique (PFOS) est réglementé à des niveaux détectables de $1 \mu g.m^2$ dans les tissus textiles. Alors que les limites pour l'acide perfluorooctanoïque (PFOA) font actuellement l'objet de discussions au sein de l'UE, la Norvège a déjà fixé sa limite à $1 \mu g.m^2$ dans les applications textiles. La bioaccumulation des PFAA chez l'homme et dans la chaîne alimentaire, combinée à leur toxicité, est une préoccupation majeure.

[0007] Le principal défi consiste à éliminer les PFAS à longue chaîne et à maintenir la fonctionnalité requise dans les textiles déperlants. La substitution par des polymères fluorés à chaîne latérale "courte" (S-SFP) avec des longueurs de chaîne entièrement fluorée plus courtes comme les analogues en C6 ou C4 a eu lieu, mais la persistance et la toxicologie de ces analogues à chaîne courte suscitent également de plus en plus d'inquiétudes. L'extrême persistance des PFAA à chaîne courte signifie que le rejet de ces composés par les textiles (et d'autres sources) pourrait devenir une menace à l'échelle planétaire, étant donné que tous les effets futurs ne sont pas connus à l'heure actuelle et que leur rejet dans les eaux souterraines, par exemple, est difficilement réversible.

[0008] Dans ce contexte, diverses nouvelles solutions non fluorées ont été mises au point pour rendre des surfaces textiles déperlantes. Les hydrofuges permanents non fluorés sont constitués de ou comprennent différentes architectures, notamment de polyuréthanes linéaires, de polymères hyper ramifiés, ou des nanoparticules. Les motifs fonctionnels en termes de répulsion des liquides sont généralement soit des chaînes d'alkyle saturées, soit relatifs à la chimie du polydiméthylsiloxane (PDMS).

[0009] Ainsi, certains fabricants ont mis au point et produisent actuellement des hydrofuges permanents non fluorés qui constituent des alternatives plus écologiques à la chimie persistante des PFAS. Toutefois, ces composés présentent généralement un faible pouvoir oléophobe. Ce manque d'oléophobie rend l'application finale de ces composés non fluorés dans les textiles encore incertaine.

[0010] L'invention a pour but de mettre à disposition des matériaux non fluorés et leurs procédés d'obtention qui évitent

les inconvénients précités.

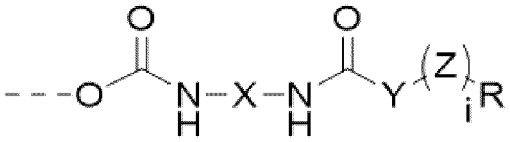
[0011] Ainsi, un des objectifs de l'invention est de fournir des matériaux non fluorés hydrophobes qui ont également un caractère oléophobe suffisant pour les applications désirées.

[0012] Un autre objectif de l'invention est de permettre un traitement robuste, par formation de liaisons covalentes, des substrats cellulosiques, et ce, à l'aide d'un procédé facilement mis en oeuvre, simple, rapide et peu coûteux.

[0013] Encore un autre objectif de l'invention est de mettre à disposition des matériaux tels que décrits précédemment, étant également doux au toucher.

[0014] Ainsi, selon un premier aspect, l'invention concerne un substrat cellulosique portant sur au moins une partie de sa surface une pluralité de groupes de formule (I) suivante :

[Chem. 1]

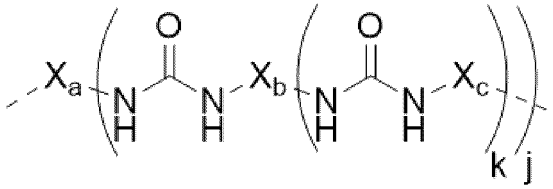


(I),

dans laquelle :

Y est choisi parmi O et NH, ou est une liaison simple ;
i est choisi parmi 0 et 1 ;
X représente un groupe de formule (II) suivante :

[Chem. 2]



(II),

j et k sont indépendamment choisis parmi 0 et 1 ;
X_a et X_c sont indépendamment choisis choisi parmi :

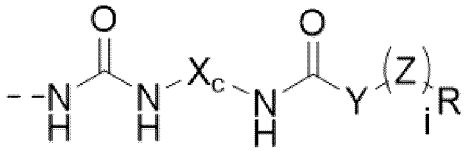
- les groupes X_{a1} étant des alcane diyles linéaires, branchés et/ou cycliques en C_1-C_{12}, en particulier les groupes de formule -$(CH_2)_n$- avec n de 1 à 12, ou des alcène diyles linéaires et branchés en C_2-C_{12}, les groupes X_{a1} étant notamment des alcane diyles linéaires et branchés en C_1-C_{12} ;
- les groupes de formule -X_{a1}-NH-X_{a1}-, où X_{a1} est à chaque occurrence indépendamment tel que défini ci-dessus, en particulier les groupes de formule -$(CH_2)_n$-NH-$(CH_2)_m$- avec n et m étant indépendamment de 1 à 12 ;
- les groupes de formule -X_{a1}-NHC(=O)-NH-X_{a1}- ou -X_{a1}-NHC(=O)-NH-X_{a1}-NHC(=O)-NH-X_{a1}-, où X_{a1} est à chaque occurrence indépendamment tel que défini ci-dessus, en particulier les groupes de formule -$(CH_2)_n$-NHC(=O)-NH-$(CH_2)_m$- avec n et m étant indépendamment de 1 à 12 ;

X_b est choisi parmi :

- les alcane diyles linéaires, branchés et/ou cycliques en C_1-C_{12}, en particulier les groupes de formule -$(CH_2)_n$- avec n de 1 à 12, les alcane triyles branchés en C_1-C_{12}, les alcène diyles linéaires et branchés en C_2-C_{12}, les groupes X_b étant notamment des alcane diyles ou triyles linéaires et branchés en C_1-C_{12} ; portant optionnellement, notamment en position(s) terminale(s), au moins un groupe -$(O\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_p$- ou -$(O\text{-}CH_2\text{-}C(CH_3)H)_p$-, avec p étant un entier de 1 à 3 ;
- les arène diyles et les hétéroarène diyles ;

X_b étant optionnellement substitué par un groupe A de formule (III) suivante :

[Chem. 3]



(III),

X_c, Y, i, Z et R étant tels que définis ci-dessus ou ci-dessous,
Z est choisi parmi les alcane diyles linéaires, branchés et/ou cycliques en C_1-C_{12} et les alcène diyles linéaires et branchés en C_2-C_{12}, Z étant en particulier un alcane ou un alcène diyle linéaire en C_2, ledit groupe Z étant optionnellement substitué par un groupe -COOH ou $-COO^-$;
R est choisi parmi :

- les groupes de formule $-NR_aR_b$, et les groupes $-N^+R_aR_bR_c$, dans lesquels R_a, R_b et R_c sont indépendamment choisis parmi H et les alkyles linéaires et branchés en C_1-C_6, optionnellement substitués par au moins un groupe -OH, notamment en position(s) terminale(s), et
- les polyols aliphatiques.

[0015] Lorsque les groupes de formule (I) comprennent un groupe ionisé, comme par exemple un groupe $-COO^-$ ou un groupe $-N^+R_aR_bR_c$, lesdits groupes ionisés peuvent être en contact avec un contre-ion, tel que bien connu de l'homme du métier.

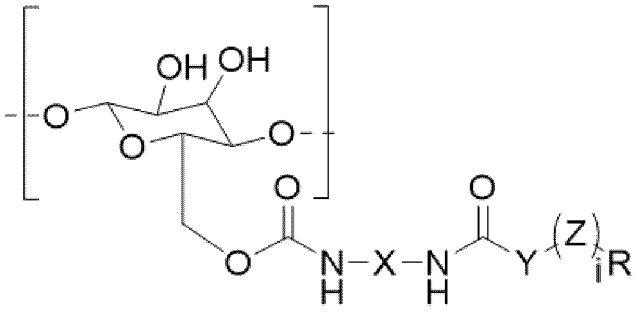
[0016] Par Z-R, on indique que R substitue Z, cette substitution pouvant être en position terminale, ou non, de Z.

[0017] Sans vouloir se restreindre à une quelconque théorie, la chaîne portant le groupe R permet de conférer au substrat cellulosique des propriétés hydrophobes, alors que le groupe R lui-même, et ce de façon surprenante, permet de conférer à ce substrat cellulosique des propriétés oléophobes.

[0018] Selon un mode de réalisation préféré, le substrat de l'invention ne comprend pas de composés fluorés, ni ne porte de chaînes fluorées, par exemple polyfluorées voire perfluorées

[0019] Selon un mode de réalisation particulier, le substrat de l'invention tel que décrit précédemment comprend une pluralité de motifs de formule (1) suivante :

[Chem. 4]

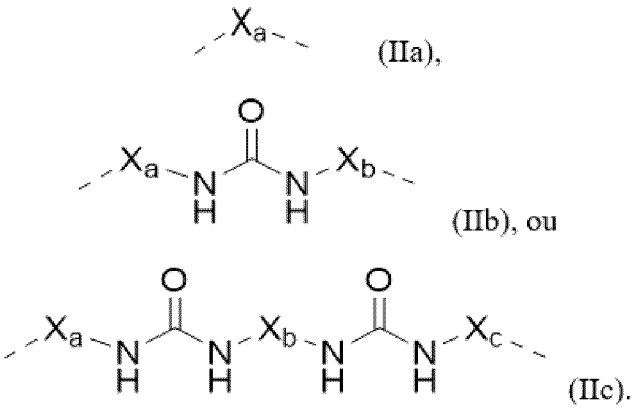


(1).

[0020] Ainsi, le substrat de l'invention est susceptible de comprendre, outre les motifs de formule (1), des motifs de type D-glucose substitués ou non, notamment non substitués.

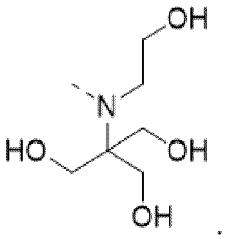
[0021] Selon un mode de réalisation particulier, X est de l'une des formules suivantes :

[Chem. 5]



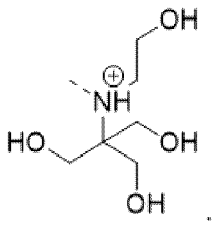
[0022] Selon un mode de réalisation particulier, R est choisi parmi les groupes de formule $-NR_aR_b$, dans laquelle R_a et R_b sont indépendamment choisis parmi H et les alkyles linéaires et branchés en C_1-C_6, optionnellement substitués par au moins un groupe -OH, notamment en position(s) terminale(s), R étant en particulier choisi parmi les groupes de formule $-NH_2$, $-NR_aH$, R_a étant plus particulièrement un méthyle ou un éthyle, ou $-NR_aR_b$, dans laquelle R_a et R_b sont indépendamment choisis parmi H et les alkyles linéaires et branchés en C_1-C_6, optionnellement substitués par au moins un groupe -OH, notamment en position(s) terminale(s), R_a et R_b étant notamment indépendamment choisis parmi les alkyles linéaires et branchés en C_1-C_6, substitués par au moins un groupe -OH, notamment en position(s) terminale(s), $-NR_aR_b$ étant par exemple de la formule suivante :

[Chem. 6]



[0023] Selon un mode de réalisation particulier, R est choisi parmi les groupes de formule $-N^+R_aR_bH$, dans laquelle R_a et R_b sont indépendamment choisis parmi H et les alkyles linéaires et branchés en C_1-C_6, optionnellement substitués par au moins un groupe -OH, notamment en position(s) terminale(s), R étant en particulier choisi parmi les groupes de formule $-N^+H_2$, $-N^+R_aH$, R_a étant plus particulièrement un méthyle ou un éthyle, ou $-N^+R_aR_b$, dans laquelle R_a et R_b sont indépendamment choisis parmi H et les alkyles linéaires et branchés en C_1-C_6, optionnellement substitués par au moins un groupe -OH, notamment en position(s) terminale(s), R_a et R_b étant notamment indépendamment choisis parmi les alkyles linéaires et branchés en C_1-C_6, substitués par au moins un groupe -OH, notamment en position(s) terminale(s), $-N^+R_aR_b$ étant par exemple de la formule suivante :

[Chem. 7]

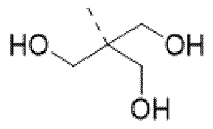


[0024] Les polyols aliphatiques sont notamment des polyols comprenant au moins deux groupes - OH, en particulier des polyols comprenant au moins trois groupes -OH, par exemple des polyols comprenant trois groupes -OH.

[0025] Selon un mode de réalisation particulier, R est choisi parmi les polyols aliphatiques, en particulier parmi les

alkyles linéaires et branchés en C_1-C_6, substitués par au moins deux groupes - OH, notamment en position(s) terminale(s), R étant par exemple de la formule suivante :

[Chem. 8]

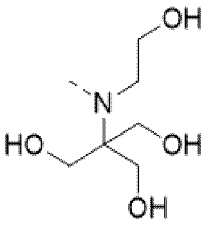


[0026] Selon un mode de réalisation particulier, le groupe Y-$(Z)_i$-R est de l'une des formules suivantes :

- -NH-Z-NR_aR_b, dans laquelle R_a et R_b sont indépendamment choisis parmi H et les alkyles linéaires et branchés en C_1-C_6, optionnellement substitués par au moins un groupe -OH, notamment en position(s) terminale(s),
  R étant en particulier choisi parmi les groupes de formule -NH_2, -NR_aH, R_a étant plus particulièrement un méthyle ou un éthyle, ou -NR_aR_b, dans laquelle R_a et R_b sont indépendamment choisis parmi H et les alkyles linéaires et branchés en C_1-C_6, optionnellement substitués par au moins un groupe -OH, notamment en position(s) terminale(s) ;

- -O-Z-NR_aR_b, dans laquelle R_a et R_b sont indépendamment choisis parmi H et les alkyles linéaires et branchés en C_1-C_6 substitués par au moins un groupe -OH, notamment en position(s) terminale(s),
  R étant en particulier -NR_aR_b, dans laquelle R_a et R_b sont indépendamment choisis parmi H et les alkyles linéaires et branchés en C_1-C_6, substitués par au moins un groupe -OH, notamment en position(s) terminale(s), R_a et R_b étant notamment indépendamment choisis parmi les alkyles linéaires et branchés en C_1-C_6, substitués par au moins un groupe -OH, notamment en position(s) terminale(s), -NR_aR_b étant par exemple de la formule suivante :

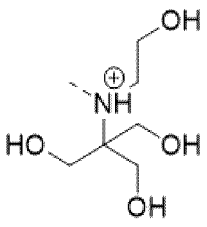
[Chem. 9]



;

- -NH-Z-$N^+R_aR_bH$, dans laquelle R_a et R_b sont indépendamment choisis parmi H et les alkyles linéaires et branchés en C_1-C_6, optionnellement substitués par au moins un groupe -OH, notamment en position(s) terminale(s), R étant en particulier choisi parmi les groupes de formule -N^+H_2, -N^+R_aH, R_a étant plus particulièrement un méthyle ou un éthyle, ou - $N^+R_aR_b$, dans laquelle R_a et R_b sont indépendamment choisis parmi H et les alkyles linéaires et branchés en C_1-C_6, optionnellement substitués par au moins un groupe -OH, notamment en position(s) terminale(s) ;
- -O-Z-$N^+R_aR_bH$, dans laquelle R_a et R_b sont indépendamment choisis parmi H et les alkyles linéaires et branchés en C_1-C_6, substitués par au moins un groupe -OH, notamment en position(s) terminale(s), R étant en particulier -$N^+R_aR_b$, dans laquelle R_a et R_b sont indépendamment choisis parmi H et les alkyles linéaires et branchés en C_1-C_6, substitués par au moins un groupe -OH, notamment en position(s) terminale(s), R_a et R_b étant notamment indépendamment choisis parmi les alkyles linéaires et branchés en C_1-C_6, substitués par au moins un groupe -OH, notamment en position(s) terminale(s), -$N^+R_aR_b$ étant par exemple de la formule suivante :

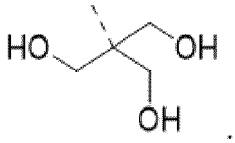
[Chem. 10]



;

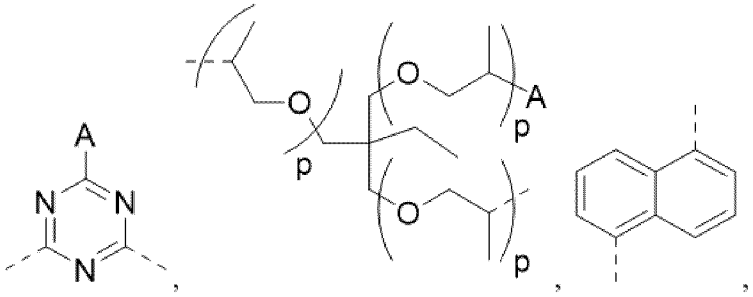
- -NH-R, dans laquelle R est choisi parmi les polyols aliphatiques, en particulier parmi les alkyles linéaires et branchés en C_1-C_6, substitués par au moins deux groupes -OH, notamment en position(s) terminale(s), R étant par exemple de la formule suivante :

[Chem. 11]



[0027] Selon un mode de réalisation particulier, X_b est choisi parmi les groupes suivants:

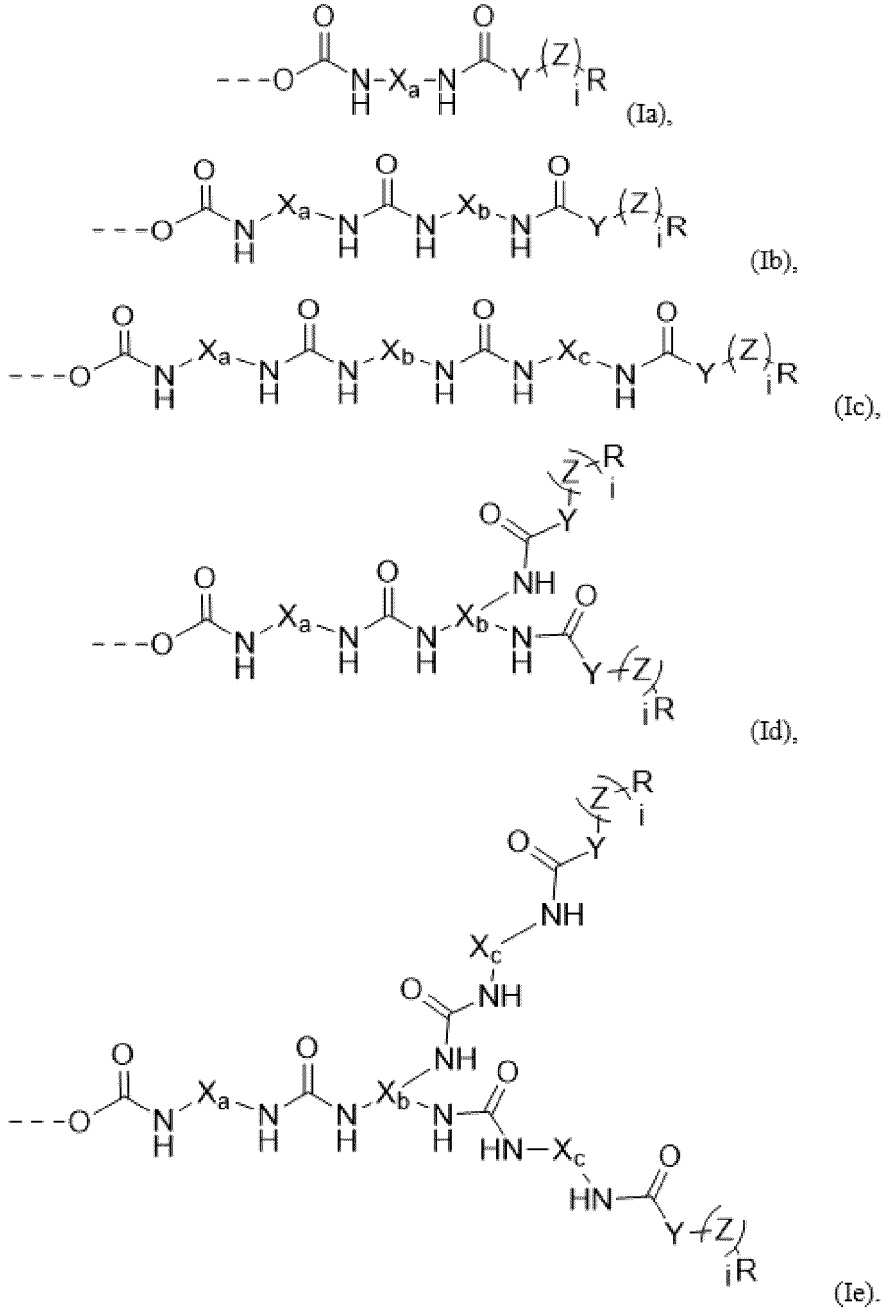
[Chem. 12]



[0028] A et p étant tels que défini précédemment.

[0029] Selon un mode de réalisation particulier, les groupes de formule (I) sont choisi parmi les groupes de formule suivante :

[Chem. 13]



(Ia),

(Ib),

(Ic),

(Id),

(Ie).

[0030] Selon un mode de réalisation particulier, le substrat de l'invention tel que décrit précédemment est choisi parmi les tissus.

[0031] Selon un mode de réalisation particulier, le substrat de l'invention tel que décrit précédemment est constitué de ou comprend un matériau choisi parmi les cotons, les chanvres, les lins, le Tencel, les viscoses.

[0032] Des viscoses portant des groupes -OH libres peuvent par exemple être obtenues par hydrolyse acide partielle de viscoses connues de l'homme du métier, par exemple de viscoses commerciales. L'hydrolyse acide est également bien connue de l'homme du métier, notamment pour la préparation de cellophane à partir de viscose.

[0033] Ledit substrat cellulosique peut comprendre en outre, par exemple en sus du coton, d'autres matériaux comme des polyuréthanes, par exemple à hauteur d'environ 4% en masse, et/ou des azurants optiques (OBA).

[0034] Selon un mode de réalisation particulier, le substrat de l'invention tel que décrit précédemment est constitué de ou comprend un matériau choisi parmi les cotons tissés, les chanvres tissés, les lins tissés, le Tencel tissé, les viscoses tissées.

[0035] Selon un mode de réalisation particulier, le substrat de l'invention tel que décrit précédemment est tel que :

- l'angle de contact d'une goutte d'eau sur la surface dudit substrat est supérieur ou égal à 80°, notamment supérieur ou égal à 90, 100, 110 ou 120°, en particulier sous une humidité relative (RH) de 20 et/ou 80%, et/ou
- l'angle de contact d'une goutte d'huile, par exemple de dodécane, sur la surface dudit substrat est supérieur ou égal à 40°, notamment supérieur ou égal à 50, 60 ou 70°, en particulier sous une humidité relative (RH) de 20 et/ou 80%.

[0036] Cet angle de contact peut être mesuré par des techniques bien connues de l'homme du métier, par exemple par goniométrie. Il s'agit d'une technique qui consiste typiquement à déposer une petite goutte liquide, par exemple d'un volume de 1 à 10 μl, sur la surface et à mesurer l'angle formé entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface du substrat cellulosique.

[0037] Cet angle de contact peut notamment être mesuré sur un échantillon de substrat cellulosique suffisamment grand pour être tendu lors de la mesure, par exemple sur une platine de mesure d'angle de mouillage. Pour ce faire, les échantillons pèsent typiquement avant séchage de 0,8 à 1,2g.

[0038] Les mesures d'angle de mouillage peuvent par exemple être effectuées sur un DROP Shape Analyser KRÜSS (DSA100).

[0039] Les substrats cellulosiques de la présente invention peuvent être préparés par nombre de méthodes bien connues de l'homme de l'art, y compris, mais sans s'y limiter, celles décrites ci-dessous, ou par des modifications de ces méthodes en appliquant des techniques standard connues de l'homme de l'art de la synthèse organique. Les modifications et substitutions appropriées seront facilement apparentes et bien connues ou pourront être facilement obtenues dans la littérature scientifique par l'homme du métier. En particulier, de telles méthodes peuvent être trouvées dans R.C. Larock, Comprehensive Organic Transformations, Wiley-VCH Publishers, 1999.

[0040] Tous les procédés divulgués en association avec la présente invention peuvent être réalisés à n'importe quelle échelle, y compris à l'échelle du milligramme, du gramme, du multigramme, du kilogramme, du multikilogramme ou à une échelle industrielle commerciale.

[0041] Il sera compris que les composés de la présente invention peuvent contenir un ou plusieurs atomes de carbone substitués de manière asymétrique, et peuvent être isolés sous des formes optiquement actives ou racémiques. Ainsi, toutes les formes chirales, diastéréomères, racémiques, isomères d'une structure sont visées, à moins que la stéréochimie ou la forme isomère spécifique ne soit spécifiquement indiquée. La manière de préparer et d'isoler ces formes optiquement actives est bien connue par l'homme du métier. Par exemple, les mélanges de stéréoisomères peuvent être séparés par des techniques standard comprenant, sans s'y limiter, la résolution de formes racémiques, la chromatographie classique, en phase inverse et chirale, la formation préférentielle de sels, la recristallisation et autres, ou par synthèse chirale, soit à partir de produits de départ chiraux, soit par synthèse ciblée des centres chiraux correspondants.

[0042] Les composés de la présente invention peuvent être préparés par une variété de voies de synthèse. Les réactifs et les produits de départ sont disponibles dans le commerce, ou facilement synthétisés par des techniques bien connues de l'homme du métier. Tous les substituants, sauf indication contraire, sont tels que définis précédemment.

[0043] Plus particulièrement, les substrats cellulosiques de l'invention, portant une pluralité de groupes de formule (I), sont susceptibles de comprendre des groupes -NH-C(=O)-NH- (urée), - NH-C(=O)-O- ou -O-C(=O)-NH- (uréthane), et/ou -NH-C(=O)- ou -C(=O)-NH- (amide).

[0044] Le groupe -NH-C(=O)-NH- peut être formé par toute méthode bien connue de l'homme du métier, en particulier par mise en contact d'un composé portant un groupe -NH_2 (amine primaire) avec un composé portant un groupe -N=C=O (isocyanate). Cette réaction peut en particulier être effectuée dans un solvant anhydre, notamment un solvant aprotique anhydre, par exemple le diméthylsulfoxyde (DMSO), le tétrahydrofurane (THF), le 1,4-dioxane, l'acétone, et/ou dans du CO_2 supercritique. Cette réaction peut être effectuée à une température comprise de 35°C à 150°C, en particulier à environ 150°C, et/ou pendant une durée comprise de 30 minutes à 2 heures, en particulier pendant environ 1,5 heures.

[0045] Le groupe -NH-C(=O)-O- ou -O-C(=O)-NH peut être formé par toute méthode bien connue de l'homme du métier, en particulier par mise en contact d'un composé portant un groupe -OH (alcool primaire) avec un composé portant un groupe -N=C=O (isocyanate), en particulier en présence d'un catalyseur, notamment choisi parmi triéthylamine, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane (DABCO), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ène (DBN), dibutyltin dilaurate (DBTDL), 1,8-diazabicylo[5,4,0]undéc-7-ène (DBU), 3,4-dihydro-2H-pyrimido[2,1-b]benzothiazole (DHPB), di-isopropyléthylamine (DIPEA), 4-diméthylaminopyridine (DMAP), 1,8-bis(diméthylamino)naphthalène (DMAN), par exemple la triéthylamine. Cette réaction peut en particulier être effectuée dans un solvant anhydre, notamment un solvant aprotique anhydre, par exemple le diméthylsulfoxyde (DMSO), et/ou dans du CO_2 supercritique. Cette réaction peut être effectuée à une température comprise de 70°C à 150 °C, en particulier à environ 150°C, et/ou pendant une durée comprise de 30 minutes à 2 heures, en particulier pendant environ 1,5 heures.

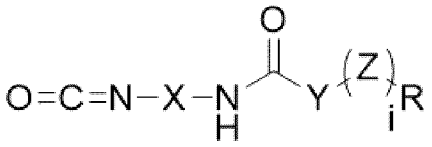
[0046] Le groupe NH-C(=O)- ou -C(=O)-NH- peut être formé par toute méthode bien connue de l'homme du métier, en particulier par mise en contact d'un composé portant un groupe -COOH (acide carboxylique) avec un composé portant un groupe -N=C=O (isocyanate), en particulier en présence d'un catalyseur, notamment choisi parmi triéthylamine, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane (DABCO), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ène (DBN), dibutyltin dilaurate (DBTDL), 1,8-diazabicylo[5,4,0]undéc-7-ène (DBU), 3,4-dihydro-2H-pyrimido[2,1-b]benzothiazole (DHPB), di-isopropyléthylamine (DI-

PEA), 4-diméthylaminopyridine (DMAP), 1,8-bis(diméthylamino)naphthalène (DMAN), par exemple la triéthylamine. Cette réaction peut en particulier être effectuée dans un solvant anhydre, notamment un solvant aprotique anhydre, par exemple le diméthylsulfoxyde (DMSO), et/ou dans du CO_2 supercritique. Cette réaction peut être effectuée à une température comprise de 70°C à 160°C, en particulier à environ 150°C, et/ou pendant une durée comprise de 30 minutes à 2 heures, en particulier pendant environ 1,5 heures.

[0047] Selon un autre aspect, l'invention concerne également un procédé de préparation d'un substrat cellulosique tel que défini précédemment, comprenant l'étape suivante :

(i) La mise en contact d'au moins une partie de la surface d'un substrat cellulosique, avec un composé (A) de formule suivante :

[Chem. 14]

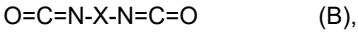


(A),

dans laquelle X, Y, i, Z et R sont tels que définis précédemment ;

ou les étapes suivantes :

(i') la mise en contact d'au moins une partie de la surface d'un substrat cellulosique, avec un composé (B) de formule suivante :
[Chem. 15]

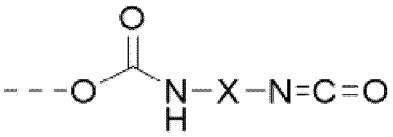


(B),

dans laquelle X est tel que défini précédemment,
pour obtenir un substrat cellulosique portant sur au moins une partie de sa surface une pluralité de

groupes de formule (C) suivante :

[Chem. 16]

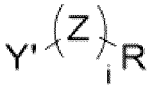


(C),

dans laquelle W, i et X sont tels que définis précédemment,

(ii') la mise en contact d'un substrat tel qu'obtenu à l'étape précédente (i') avec un composé de formule (D) suivante :

[Chem. 17]



(D),

dans laquelle Z et R sont tels que définis précédemment,
et dans laquelle Y' est :

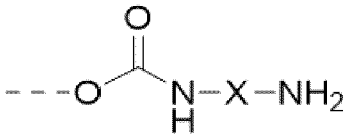
- un groupe $-NH_2$ lorsque j = 1 et Y est -NH- ;
- un groupe -OH lorsque j = 1 et Y est -O- ;
- un groupe -COOH lorsque Y est une liaison simple ;

ou, lorsque Y est NH, et R est -NH_2, les étapes suivantes : (i") la mise en contact d'au moins une partie de la surface d'un substrat cellulosique, avec un composé (B) de formule suivante :
[Chem. 18]

O=C=N-X-N=C=O (B),

dans laquelle X est tel que défini précédemment,
puis une mise en contact avec de l'eau,
pour obtenir un substrat cellulosique portant sur au moins une partie de sa surface une pluralité de groupes de formule (C) suivante :

[Chem. 19]



(C),

dans laquelle W, i et X sont tels que définis précédemment,

(ii") la mise en contact d'un substrat tel qu'obtenu à l'étape précédente (i') avec un composé de formule (D) suivante :
[Chem. 20]

O=C=N-Z-N=C=O (D),

dans laquelle Z est tel que défini précédemment,
puis une mise en contact avec de l'eau.

[0048] Lorsque de l'eau est utilisée, les traces d'eau résiduelles peuvent être retirées, par exemple par lavage avec un solvant tel que décrit plus bas.

[0049] Lorsque R est de formule -$N^+R_aR_bR_c$, les composés portant ce groupe R peuvent être obtenus à partir des composés correspondants portant un groupe -NR_aR_b, à partir de techniques bien connues de l'homme du métier.

[0050] Lorsque le groupe X comprend un ou plusieurs groupes urée, ledit groupe X peut est construit de manière séquentiel selon des étapes analogues aux étapes (i") et (ii") telles que décrites plus haut.

[0051] Les étapes définies précédemment sont en particulier réalisées dans un solvant anhydre, notamment un solvant aprotique anhydre, par exemple le diméthylsulfoxyde (DMSO), le tetrahydrofurane (THF), ou l'acétone.

[0052] Selon un mode de réalisation particulier, les étapes définies précédemment sont réalisées dans du CO_2 supercritique (sCO_2).

[0053] Selon un autre mode de réalisation particulier, les étapes définies précédemment sont réalisées dans un solvant aprotique anhydre, par exemple le diméthylsulfoxyde (DMSO), le tetrahydrofurane (THF), ou l'acétone, avec du CO_2 supercritique (sCO_2) en tant que co-solvant.

[0054] L'utilisation du CO_2 supercritique nécessite généralement de travailler en autoclave pressurisée, ce qui protège les opérateurs des isocyanates.

[0055] Les isocyanates décrits ici peuvent également être utilisés via des fonctions isocyanate bloquées, telles que par exemple définies dans la demande FR 3 095 207.

[0056] L'étape (i) définie précédemment peut être précédée si nécessaire d'une étape dans laquelle l'eau résiduelle est retirée du substrat cellulosique. Ce retrait peut être effectué par toute technique bien connue de l'homme du métier.

[0057] Les étapes définies précédemment sont en particulier réalisées à une température comprise de 35°C à 160°C, en particulier à environ 150°C, et/ou pendant une durée comprise de 30 minutes à 2 heures, en particulier pendant environ 1,5 heures.

[0058] Lorsque du sCO_2 est utilisé, les réactions sont notamment menées en autoclave, par exemple sous une pression de 250 bar environ.

Définitions

[0059] Tel qu'on l'entend ici, les plages de valeur sous forme de « x-y » ou « de x à y » ou « entre x et y » incluent les bornes x et y, les entiers compris entre ces bornes, ainsi que tous les autres nombres réels compris entre ces bornes. A titre d'exemple, « 1-5 », ou « de 1 à 5 » ou « entre 1 et 5 » désignent les entiers 1, 2, 3, 4 et 5, ainsi que tous les autres nombres réels compris entre 1 et 5. Les modes de réalisations préférés incluent chaque entier pris individuellement dans la plage de valeur, ainsi que toute sous-combinaison de ces entiers et tout ensemble de nombres réels compris entre ces entiers. A titre d'exemple, les valeurs préférées pour « 1-5 » peuvent comprendre les entiers 1, 2, 3, 4, 5, 1-2, 1-3, 1-4, 1-5, 2-3, 2-4, 2-5, etc.

[0060] Tel qu'on l'utilise dans la présente description, le terme « environ » se réfère à un intervalle de valeurs de $\pm$ 10 % d'une valeur spécifique. A titre d'exemple, l'expression « environ 20 » comprend les valeurs de 20 $\pm$ 10 %, soit les valeurs de 18 à 22.

[0061] Tel qu'il est utilisé ici, le terme "alkyle" désigne un groupe alkyle à chaîne linéaire ou ramifiée, en particulier linéaire, ayant le nombre d'atomes de carbone indiqué avant ledit terme, notamment 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle, etc. Ainsi, une expression telle que "alkyle en C1-C3" désigne un radical alkyle contenant de 1 à 3 atomes de carbone.

[0062] Il en est de même pour le terme « alcane ».

[0063] Par « diyle », on entend en particulier un résidu lié à deux groupes par une liaison simple entre le résidu et chacun de ces deux groupes.

[0064] Tel qu'utilisé ici, le terme "arène" désigne un système cyclique aromatique hydrocarboné mono- ou bicyclique, substitué ou non substitué, ayant 6 à 10 atomes de carbone dans le cycle. Les exemples incluent le benzène et le naphtalène. Les arènes préférés comprennent le benzène et le naphtalène non substitués ou substitués. Sont inclus dans la définition d'"arène" les systèmes cycliques condensés, y compris, par exemple, les systèmes cycliques dans lesquels un cycle aromatique est condensé à un cycle cycloalkyle. Les exemples de tels systèmes cycliques condensés comprennent, par exemple, l'indane, l'indène et le tétrahydronaphtalène. Tel qu'il est utilisé ici, le terme "hétéroarène" désigne un système aromatique cyclique contenant 5 à 10 atomes de carbone dans lequel un ou plusieurs atomes de carbone du cycle sont remplacés par au moins un hétéroatome tel que -O-, -N- ou -S-, en particulier -N- et/ou -O-. Les exemples d'hétéroarènes comprennent pyrrole, furane, thiophène, pyrazole, imidazole, thiazole, isothiazole, isoxazole, oxazole, oxathiol, oxadiazole, triazole, oxatriazole, furazane, tétrazole, pyridine, pyrazine, pyrimidine, pyridazine, triazine, indole, isoindole, indazole, benzofurane, isobenzofurane, purine, quinazoline, quinoline, isoquinoline, benzoimidazole, benzothiazole, benzothiophène, thianaphtène, benzoxazole, benzisoxazole, cinnoline, phtalazine, naphtyridine et quinoxaline. Sont inclus dans la définition d'"hétéroarène" les systèmes cycliques condensés, y compris, par exemple, les systèmes cycliques dans lesquels un cycle aromatique est condensé à un cycle hétérocycloalkyle. Les exemples de tels systèmes cycliques fusionnés comprennent, par exemple, le phtalamide, l'anhydride phtalique, l'indoline, l'isoindoline, la tétrahydroisoquinoline, le chromane, l'isochromane, le chromène et l'isochromène.

EXEMPLES

Protocoles opératoires généraux

[0065] Les expériences ont été menées sur un coton contenant 4 à 5 % en masse de polyuréthanes (élasthanne) et un azurant optique (OBA).

[0066] Les échantillons pèsent avant séchage de 0,8 à 1,2g. Cette masse correspond à une surface de tissus permettant de tendre l'échantillon sur la platine de mesure d'angle de mouillage.

[0067] Les échantillons ont été traités au préalable dans un réacteur de CO_2 supercritique (sCO_2) en utilisant comme co-solvant un solvant aprotique (par exemple acétone, THF, ou DMSO). Le milieu de séchage est par exemple de 10ml de solvant aprotique pour 1 litre de sCO_2. On traite typiquement 20 échantillons de coton. Le traitement dure 1H30 à 120°C et 250 bar. On finit le traitement par un passage de sCO2 pure (2 litres à 4 litres). Les échantillons sont conservés dans le réacteur sous atmosphère de CO2 gazeux.

[0068] On peut également faire ce traitement en trempant les échantillons 5H dans du DMSO à 120-150°C. Dans ce cas, les substrats sont séchés en étuve ventilée et conservés sous argon.

[0069] Ces traitements préliminaires permettent d'extraire l'OBA et d'autres produits de finition. Ces traitements permettent également de déshydrater le coton.

[0070] Après traitement selon l'invention, tous les échantillons ont été extraits au Soxhlet pour retirer les composés non greffés. Cette extraction a été faite dans de l'acétone pendant 4H (ce qui correspond à un passage de 5 litres d'acétone) puis les échantillons ont été mis à l'étuve à 110°C pendant 12H avant d'être conditionnés aux humidités relatives (RH) choisies avant la mesure de mouillabilité. Les mesures d'angle de contact (mouillage) ont été faites à l'aide d'un appareil un DROP Shape Analyser KRÜSS (DSA100), sur des échantillons (5 échantillons pour l'eau et 5 pour le dodécane)

préalablement conservés à l'étuve à 100°C.

Exemple 1 : Préparation de substrats cellulosiques fonctionnalisés intermédiaires

[0071] Dans un réacteur sCO2 d'un litre de volume utile contenant 10 à 15 échantillons de coton, on introduit 5 g d'hexamethyldiisocyanate dans 10 g de DMSO contenant 1g de DABCO : (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane anhydre. Puis on introduit 900ml de CO_2 liquide. On passe à l'état supercritique en chauffant le réacteur à 150°C à une pression de 250 bar. Le traitement dure 1h30. On introduit alors dans le réacteur pressurisé via une pompe haute pression 10 ml d'eau DI. Toute les fonctions isocyanates pendantes ou de HDMI qui n'aurait pas réagi sont immédiatement transformées en amine primaire. On fait passer ensuite plusieurs volumes de réacteur de sCO2 supercritique (typiquement 5 volumes). On récupère dans les séparateurs du réacteur le DABCO qui est soluble dans le sCO_2 et les amines primaires correspondantes à l'HDMI qui n'a pas réagi. Les substrats cotons sont alors couverts d'amine primaire anhydre.

[0072] Dans tout ce qui précède et ce qui suit, du DMSO anhydre peut être utilisé à la place du sCO_2.

Exemple 2 :

[0073] A partir des substrats coton couverts d'amine primaire anhydre tels qu'obtenus à l'issue de l'exemple 1, on recommence le traitement initial c-à-d :

Dans un réacteur sCO2 d'un litre de volume utile contenant 10 à 15 échantillons de coton portant des amines primaires greffées pendantes, on introduit 5 g d'hexamethyldiisocyanate dans 10g de DMSO. La formation de la fonction urée ne nécessite pas l'utilisation d'un catalyseur. Puis on introduit 900ml de CO2 liquide. On passe à l'état supercritique en chauffant le réacteur à 150°C à une pression de 250 bar. Le traitement dure 1h30. On introduit alors dans le réacteur pressurisé via une pompe haute pression 10 ml d'eau DI. Toute les fonctions isocyanates pendantes ou de HDMI qui n'aurait pas réagi sont immédiatement transformées en amine primaire. On fait passer ensuite plusieurs volumes de réacteur de sCO2 (typiquement 5 volumes). On récupère dans les séparateurs du réacteur les amines primaires correspondantes à l'HDMI qui n'a pas réagi sur le coton est qui transformé en diamine.
On ouvre le réacteur, les échantillons sont alors trempés 10 minutes dans 100ml d'une solution (0,1M d'HCl) puis rincés à l'eau DI avant d'être séchés 12H à 130°C dans une étuve ventilée. Ces échantillons correspondent à la **référence 1** du tableau ci-dessous.

Exemple 3 :

[0074] On répète l'exemple 2, 2 fois pour former l'espèce correspondant à la référence 1b du tableau ci-dessous.

Exemple 4 : Témoin hors invention

[0075] Dans un réacteur sCO2 d'un litre de volume utile contenant 10 à 15 échantillons de coton portant des amines primaires greffées pendantes, on introduit 5 g d'hexamethyldiisocyanate dans 10g de DMSO. Puis on introduit 900ml de CO2 liquide. On passe à l'état supercritique en chauffant le réacteur à 150°C à une pression de 250 bar. Le traitement dure 1 h30. On introduit par la pompe haute pression 5g d'octadecylamine dans 5g de DMSO. On laisse réagir 1H30 à 250 bar, 150°C. On fait passer ensuite plusieurs volumes de réacteur de sCO2 (typiquement 5 volumes) toujours à 250 bar et 150°C pour retirer les produits non greffés.

[0076] Ces échantillons correspondent à la **référence 2** du tableau.

Exemple 5 :

[0077] Dans un réacteur sCO2 d'un litre de volume utile contenant 10 à 15 échantillons de coton portant des amines primaires greffées pendantes, on introduit 5 g d'hexamethyldiisocyanate dans 10g de DMSO. Puis on introduit 900ml de CO2 liquide. On passe à l'état supercritique en chauffant le réacteur à 150°C à une pression de 250 bar. Le traitement dure 1 h30. On introduit alors dans le réacteur pressurisé via une pompe haute pression 3g de 1,3-Pentanediamine dans 5g de DMSO. On laisse réagir 1H30 à 250 bar et 150°C. On fait passer ensuite plusieurs volumes de réacteur de sCO2 (typiquement 5 volumes).

[0078] On ouvre le réacteur, les échantillons sont alors trempés 10 minutes dans 100ml d'une solution (0,1M d'HCl) puis rincés à l'eau DI avant d'être séchés 12H à 130°C dans une étuve ventilée. Ces échantillons correspondent à la **référence 3** du tableau.

Exemple 6 :

[0079] Dans un réacteur sCO2 d'un litre de volume utile contenant 10 à 15 échantillons de coton portant des amines primaires greffées pendantes, on introduit 5 g d'hexamethyldiisocyanate dans 10g de DMSO. Puis on introduit 900ml de CO2 liquide. On passe à l'état supercritique en chauffant le réacteur à 150°C à une pression de 250 bar. Le traitement dure 1h30. On introduit par la pompe haute pression 5g de 2-Amino-2-(hydroxymethyl)-1,3-propanediol dans 5g de DMSO. On laisse réagir 1H30 à 250 bar, 150°C. On fait passer ensuite plusieurs volumes de réacteur de sCO2 (typiquement 5 volumes) toujours à 250 bar et 150°C pour retirer les produits non greffés.

[0080] Ces échantillons correspondent à la **référence 4** du tableau.

Exemple 7 :

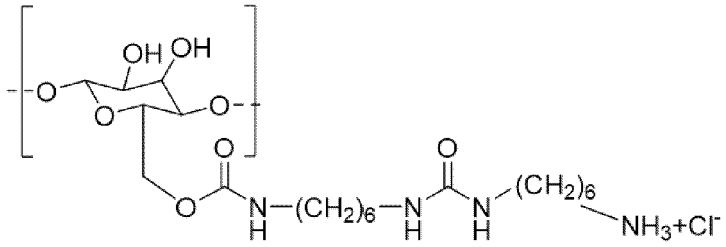
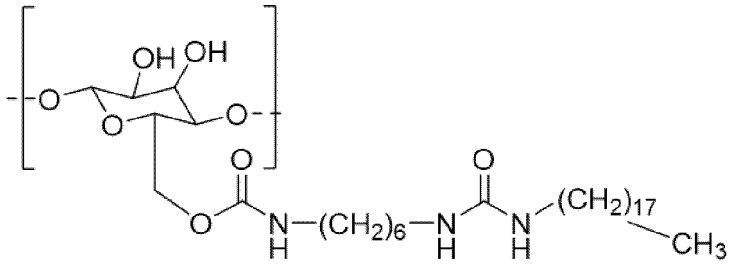
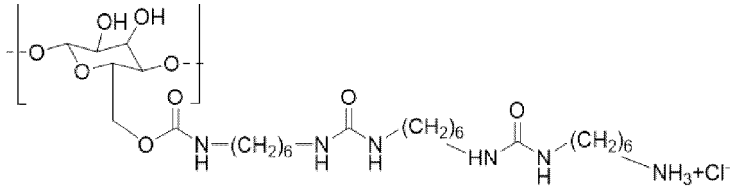
[0081] Dans un réacteur sCO2 d'un litre de volume utile contenant 10 à 15 échantillons de coton portant des amines primaires greffées pendantes, on introduit 5 g d'hexamethyldiisocyanate dans 10g de DMSO. Puis on introduit 900ml de CO2 liquide. On passe à l'état supercritique en chauffant le réacteur à 150°C à une pression de 250 bar. Le traitement dure 1 h30. On introduit par la pompe haute pression 5g de 2,2-Bis(hydroxymethyl)-2,2'2'-nitrilotriethanol dans 5g de DMSO. On laisse réagir 1H30 à 250 bar, 150°C. On fait passer ensuite plusieurs volumes de réacteur de sCO2 (typiquement 5 volumes) toujours à 250 bar et 150°C pour retirer les produits non greffés. Ces échantillons correspondent à la **référence 5** du tableau.

Exemple 8 : résultats

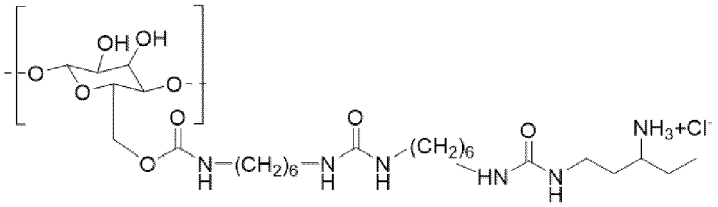
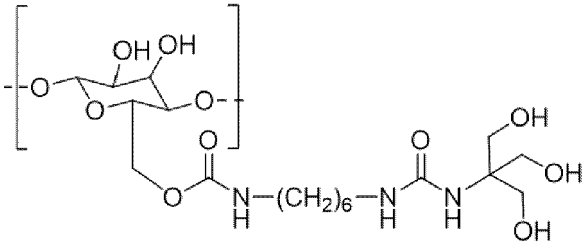
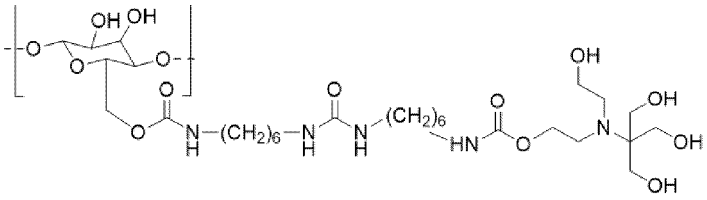
[0082] Les résultats consignés dans le tableau ci-dessous montrent que les substrats traités de l'invention sont hydrophobes tout en ayant un caractère oléophobe marqué.

[Chem. 21]

[0083]

Référence	Structure	Angle de mouillage 20% RH	Angle de Mouillage 80%RH
1		θH2O 110° θDode 70°	θH2O 60° θDode 30°
2 (référence hors invention)		θH2O 140° θDode<30°	θH2O 140° θDode<30°
1 bis		θH2O 110° θDode 70°	θH2O 60° θDode 50°

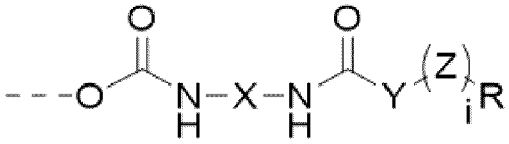
(suite)

Référence	Structure	Angle de mouillage 20% RH	Angle de Mouillage 80%RH
3		θH2O 115° θDode<60°	θH2O 90° θDode 60-80°
4		θH2O 80° θDode 40°	θH2O 80° θDode 40°
5		θH2O 80° θDode 70°	θH2O 80° θDode 70°

Revendications

1. Substrat cellulosique portant sur au moins une partie de sa surface une pluralité de groupes de formule (I) suivante :

[Chem. 22]

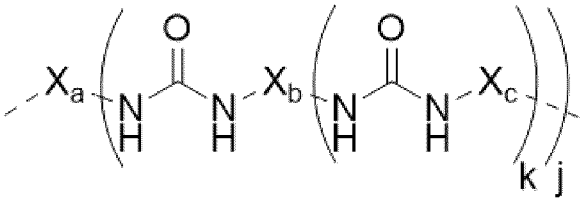


(I),

dans laquelle :

Y est choisi parmi O et NH, ou est une liaison simple ;
i est choisi parmi 0 et 1 ;
X représente un groupe de formule (II) suivante :

[Chem. 23]



(II),

j et k sont indépendamment choisis parmi 0 et 1 ;
X_a et X_c sont indépendamment choisis choisi parmi :

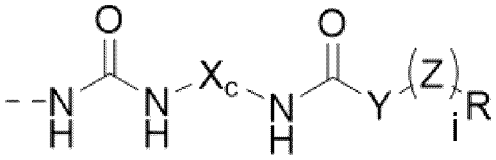
- les groupes X_{a1} étant des alcane diyles linéaires, branchés et/ou cycliques en C_1-C_{12}, en particulier les groupes de formule -$(CH_2)_n$- avec n de 1 à 12, ou des alcène diyles linéaires et branchés en C_2-C_{12}, les groupes X_{a1} étant notamment des alcane diyles linéaires et branchés en C_1-C_{12} ;
- les groupes de formule -X_{a1}-NH-X_{a1}-, où X_{a1} est à chaque occurrence indépendamment tel que défini ci-dessus, en particulier les groupes de formule -$(CH_2)_n$-NH-$(CH_2)_m$- avec n et m étant indépendamment de 1 à 12 ;
- les groupes de formule -X_{a1}-NHC(=O)-NH-X_{a1}- ou -X_{a1}-NHC(=O)-NH-X_{a1}-NHC(=O)-NH-X_{a1}-, où X_{a1} est à chaque occurrence indépendamment tel que défini ci-dessus, en particulier les groupes de formule -$(CH_2)_n$-NHC(=O)-NH-$(CH_2)_m$- avec n et m étant indépendamment de 1 à 12 ;

X_b est choisi parmi :

- les alcane diyles linéaires, branchés et/ou cycliques en C_1-C_{12}, en particulier les groupes de formule -$(CH_2)_n$- avec n de 1 à 12, les alcane triyles branchés en C_1-C_{12}, les alcène diyles linéaires et branchés en C_2-C_{12}, les groupes X_b étant notamment des alcane diyles ou triyles linéaires et branchés en C_1-C_{12} ; portant optionnellement, notamment en position(s) terminale(s), au moins un groupe -$(O\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_p$- ou -$(O\text{-}CH_2\text{-}C(CH_3)H)_p$-, avec p étant un entier de 1 à 3 ;
- les arène diyles et les hétéroarène diyles ;

X_b étant optionnellement substitué par un groupe A de formule (III) suivante :

[Chem. 24]



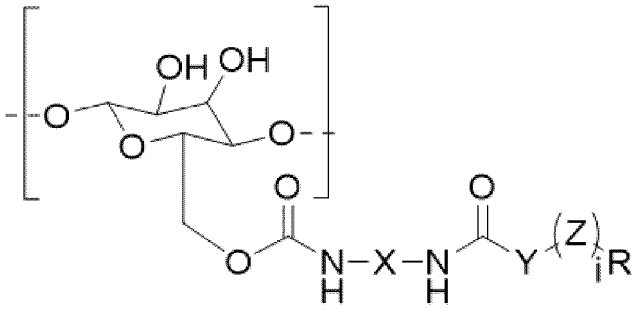
(III),

X_c, Y, i, Z et R étant tels que définis ci-dessus ou ci-dessous,
Z est choisi parmi les alcane linéaires, branchés et/ou cycliques en C_1-C_{12} et les alcène diyles linéaires et branchés en C_2-C_{12}, Z étant en particulier un alcane ou un alcène diyle linéaire en C_2, ledit groupe Z étant optionnellement substitué par un groupe -COOH ou -COO^- ;
R est choisi parmi :

- les groupes de formule -NR_aR_b, et les groupes -$N^+R_aR_bR_c$, dans lesquels R_a, R_b et R_c sont indépendamment choisis parmi H et les alkyles linéaires et branchés en C_1-C_6, optionnellement substitués par au moins un groupe -OH, notamment en position(s) terminale(s), et
- les polyols aliphatiques.

2. Substrat cellulosique selon la revendication 1, comprenant une pluralité de motifs de formule (1) suivante :

[Chem. 25]

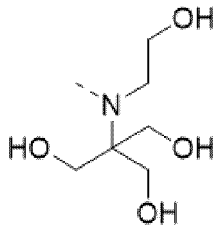


(1).

3. Substrat cellulosique selon la revendication 1, dans lequel R est choisi parmi :

- les groupes de formule $-NR_aR_b$, dans laquelle R_a et R_b sont indépendamment choisis parmi H et les alkyles linéaires et branchés en C_1-C_6, optionnellement substitués par au moins un groupe -OH, notamment en position(s) terminale(s), R étant en particulier choisi parmi les groupes de formule $-NH_2$, $-NR_aH$, R_a étant plus particulièrement un méthyle ou un éthyle, ou $-NR_aR_b$, dans laquelle R_a et R_b sont indépendamment choisis parmi H et les alkyles linéaires et branchés en C_1-C_6, optionnellement substitués par au moins un groupe -OH, notamment en position(s) terminale(s), R_a et R_b étant notamment indépendamment choisis parmi les alkyles linéaires et branchés en C_1-C_6, substitués par au moins un groupe -OH, notamment en position(s) terminale(s), $-NR_aR_b$ étant par exemple de la formule suivante :

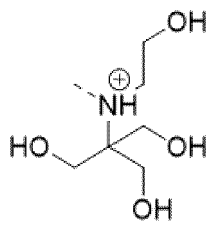
[Chem. 26]



;

- les groupes de formule $-N^+R_aR_bH$, dans laquelle R_a et R_b sont indépendamment choisis parmi H et les alkyles linéaires et branchés en C_1-C_6, optionnellement substitués par au moins un groupe -OH, notamment en position(s) terminale(s), R étant en particulier choisi parmi les groupes de formule $-N^+H_2$, $-N^+R_aH$, R_a étant plus particulièrement un méthyle ou un éthyle, ou $-N^+R_aR_b$, dans laquelle R_a et R_b sont indépendamment choisis parmi H et les alkyles linéaires et branchés en C_1-C_6, optionnellement substitués par au moins un groupe -OH, notamment en position(s) terminale(s), R_a et R_b étant notamment indépendamment choisis parmi les alkyles linéaires et branchés en C_1-C_6, substitués par au moins un groupe -OH, notamment en position(s) terminale(s), $-N^+R_aR_b$ étant par exemple de la formule suivante :

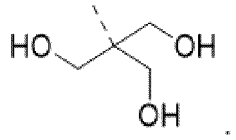
[Chem. 27]



;

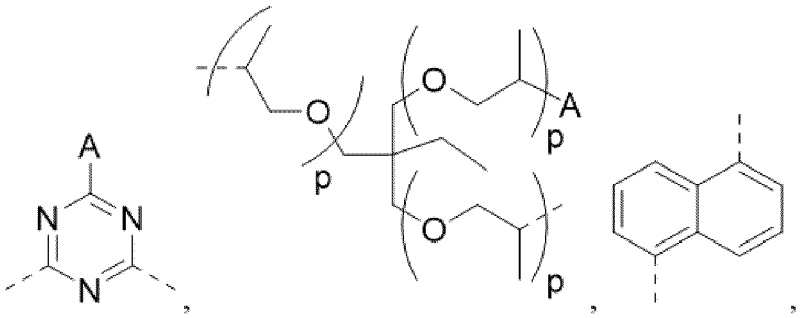
- les polyols aliphatiques, en particulier parmi les alkyles linéaires et branchés en C_1-C_6, substitués par au moins deux groupes -OH, notamment en position(s) terminale(s), R étant par exemple de la formule suivante :

[Chem. 28]



4. Substrat cellulosique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel X_b est choisi parmi les groupes suivants:

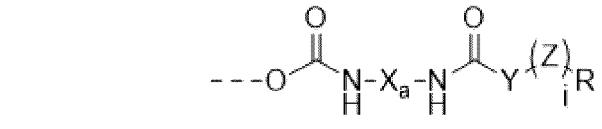
[Chem. 29]



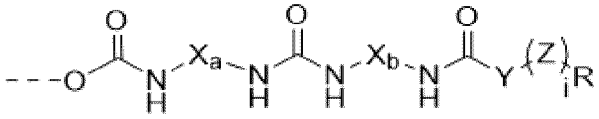
A et p étant tels que défini dans la revendication 1.

5. Substrat cellulosique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les groupes de formule (I) sont choisi parmi les groupes de formule suivante :

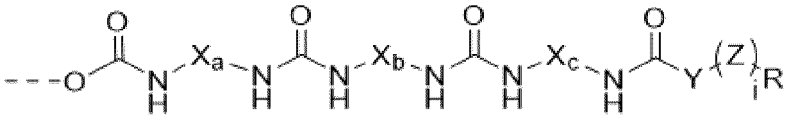
[Chem. 30]



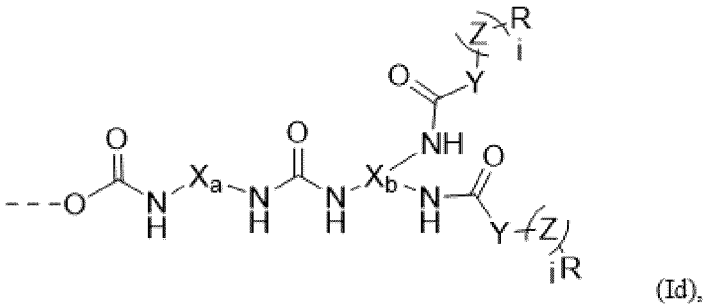
(Ia),



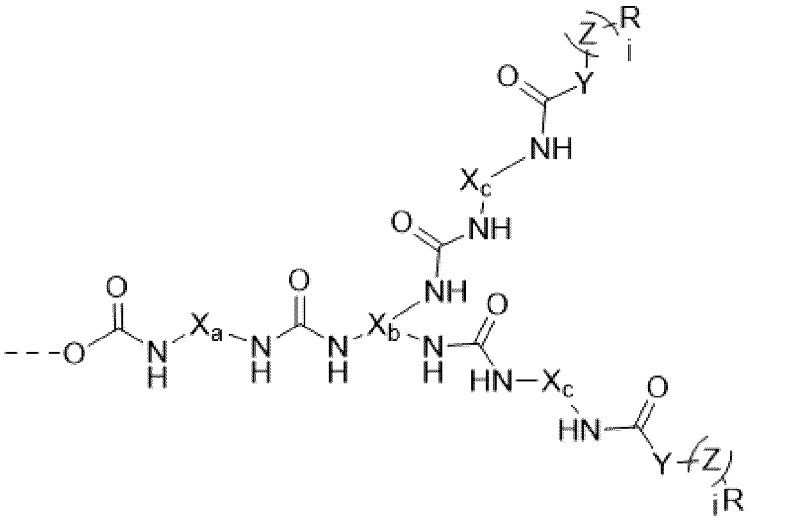
(Ib),



(Ic),



(Id),



(Ie).

6. Substrat cellulosique selon l'une quelconque des revendications précédentes, lequel est choisi parmi les tissus.

7. Substrat cellulosique selon l'une quelconque des revendications précédentes, lequel est constitué de ou comprend un matériau choisi parmi les cotons, les chanvres, le Tencel, les lins, les viscoses.

8. Substrat cellulosique selon l'une quelconque des revendications précédentes, est constitué de ou comprend un matériau choisi parmi les cotons tissés, les chanvres tissés, le Tencel tissé, les lins tissés, les viscoses tissées.

9. Substrat cellulosique selon l'une quelconque des revendications précédentes, pour lequel :

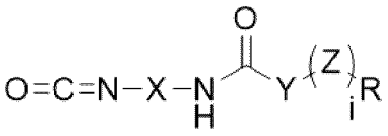
- l'angle de contact d'une goutte d'eau sur la surface dudit substrat est supérieur ou égal à 80°, notamment supérieur ou égal à 90, 100, 110 ou 120°, en particulier sous une humidité relative (RH) de 20 et/ou 80%, et/ou
- l'angle de contact d'une goutte d'huile, par exemple de dodécane, sur la surface dudit substrat est supérieur ou

égal à 40°, notamment supérieur ou égal à 50, 60 ou 70°, en particulier sous une humidité relative (RH) de 20 et/ou 80%.

10. Procédé de préparation d'un substrat cellulosique selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant l'étape suivante :

(i) La mise en contact d'au moins une partie de la surface d'un substrat cellulosique, avec un composé (A) de formule suivante :

[Chem. 31]



(A),

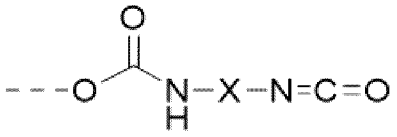
dans laquelle X, Y, i, Z et R sont tels que définis dans la revendication 1.
ou les étapes suivantes :

(i') la mise en contact d'au moins une partie de la surface d'un substrat cellulosique, avec un composé (B) de formule suivante :
[Chem. 32]

O=C=N-X-N=C=O (B),

dans laquelle X est tel que défini dans la revendication 1,
pour obtenir un substrat cellulosique portant sur au moins une partie de sa surface une pluralité de groupes de formule (C) suivante :

[Chem. 33]

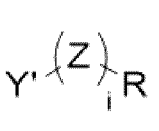


(C),

dans laquelle W, i et X sont tels que définis dans la revendication 1,

(ii') la mise en contact d'un substrat tel qu'obtenu à l'étape précédente (i') avec un composé de formule (D) suivante :

[Chem. 34]



(D),

dans laquelle Z et R sont tels que définis dans la revendication 1,
et dans laquelle Y' est :

- un groupe $-NH_2$ lorsque j = 1 et Y est -NH- ;
- un groupe -OH lorsque j = 1 et Y est -O- ;
- un groupe -COOH lorsque Y est une liaison simple,

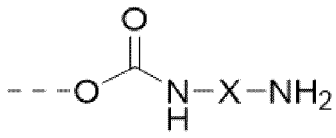
ou, lorsque Y est NH, et R est $-NH_2$, les étapes suivantes :

(i") la mise en contact d'au moins une partie de la surface d'un substrat cellulosique, avec un composé (B) de formule suivante :
[Chem. 35]

O=C=N-X-N=C=O (B),

dans laquelle X est tel que défini précédemment,
puis une mise en contact avec de l'eau,
pour obtenir un substrat cellulosique portant sur au moins une partie de sa surface une pluralité de groupes de formule (C) suivante :

[Chem. 36]



(C),

dans laquelle W, i et X sont tels que définis précédemment,

(ii") la mise en contact d'un substrat tel qu'obtenu à l'étape précédente (i') avec un composé de formule (D) suivante :
[Chem. 37]

O=C=N-Z-N=C=O (D),

dans laquelle Z est tel que défini précédemment,
puis une mise en contact avec de l'eau.

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 24 22 2462

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A	DE 199 62 272 A1 (BASF AG [DE]) 28 juin 2001 (2001-06-28) * tableaux 1,2 * * revendications 1,6,13 * * page 2, lignes 16-17 * -----	1-10	INV. D06M15/564

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)

D06M
D06Q

Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications

Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
La Haye	7 mai 2025	Queste, Sébastien

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons
.....
& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO. EP 24 22 2462

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits members sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

07-05-2025

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 19962272 A1	28-06-2001	DE 19962272 A1	28-06-2001
		EP 1110946 A2	27-06-2001
		US 2001005738 A1	28-06-2001

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- FR 3095207 **[0055]**

Littérature non-brevet citée dans la description

- **R.C. LAROCK**. Comprehensive Organic Transformations. Wiley-VCH Publishers, 1999 **[0039]**