

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

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2012/066015 A1**

(43) Date de la publication internationale  
24 mai 2012 (24.05.2012)

(51) Classification internationale des brevets :  
C08J 7/14 (2006.01) D21H 21/16 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2011/070202

(22) Date de dépôt international :  
16 novembre 2011 (16.11.2011)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1059418 16 novembre 2010 (16.11.2010) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :  
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) [FR/FR]; 3 rue Michel Ange, F-75016 Paris (FR). CENTRE TECHNIQUE DU PAPIER [FR/FR]; Domaine Universitaire, F-38610 Gières (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : SAMAIN, Daniel [FR/FR]; 11 avenue du Vercors, F-38240 Meylan (FR). GUERIN, David [FR/FR]; 14 rue des Galoubies, F-63400 Chamalière (FR). LEMAÎTRE, André [FR/FR]; 16 rue Lakanal, F-38000 Grenoble (FR). LYANNAZ, Laurent [FR/FR]; 3 rue des Echelles, F-38120 Saint Egrève (FR). GUILLOUTY, Jean-Luc [FR/FR]; 14 chemin du Platane, F-38610 Gières (FR).

(74) Mandataire : WARCOIN, AHNER, TEXIER, LE FORESTIER, CALLON DE LAMARCK, COLLIN, TETAZ, FAIVRE PETIT-; Cabinet Regimbeau, 20 rue de Chazelles, F-75847 Paris Cedex 17 (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, 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, KM, 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, 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), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

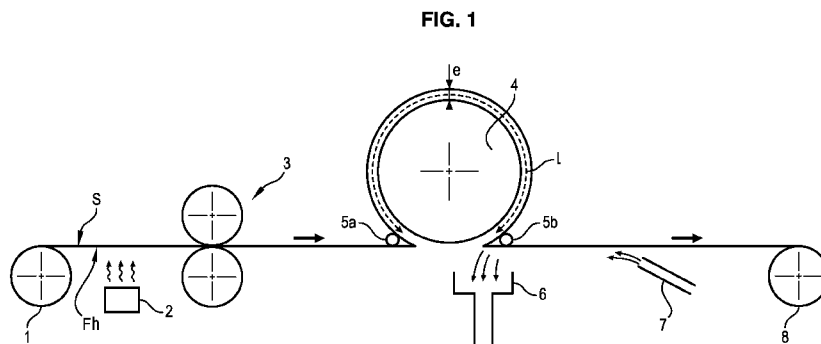
Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : MACHINE AND METHOD FOR TREATING A HYDROXYL SUBSTRATE BY CHROMATOGENIC GRAFTING

(54) Titre : MACHINE ET PROCÉDE DE TRAITEMENT PAR GREFFAGE CHROMATOGENIQUE D'UN SUBSTRAT HYDROXYLE



(57) Abstract : The invention relates to a machine for treating a moving substrate (S) having a hydroxylated surface (Fh), by means of chromatogenic grafting, including: a device (3) for applying a grafting reagent onto the hydroxylated surface (Fh) of the substrate, a heating roller (4) for developing the grafting reaction on the hydroxylated surface (Fh) of the substrate, said roller (4) being provided with a tension roller system (5a, 5b) for applying a surface of the substrate (S) against said heating roller (4), a device (6) for extracting the hydrochloric acid produced during the grafting reaction and a device (7) for applying an air knife to the treated surface of the substrate in order to remove the residual grafting reactant. The invention also relates to a chromatogenic grafting method implemented in said machine.

(57) Abrégé : L'invention concerne une machine pour le traitement par greffage chromatogénique d'un substrat (S) en défilement présentant une face hydroxylée (Fh), comprenant : un dispositif (3) d'application d'un réactif de greffage

[Suite sur la page suivante]



WO 2012/066015 A1

Publiée :

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

---

sur la face hydroxylée (Fh) du substrat, un rouleau chauffant (4) pour le développement de la réaction de greffage sur la face hydroxylée (Fh) du substrat, ledit rouleau (4) étant pourvu d'un système d'embarrage (5a, 5b) pour appliquer une face du substrat (S) contre ledit rouleau chauffant (4), un dispositif (6) d'extraction de l'acide chlorhydrique produit au cours de la réaction de greffage, un dispositif (7) d'application d'une lame d'air sur la face traitée du substrat pour éliminer le réactif de greffage résiduel. L'invention concerne également un procédé de greffage chromatogénique mis en œuvre dans ladite machine.

## MACHINE ET PROCEDE DE TRAITEMENT PAR GREFFAGE CHROMATOGENIQUE D'UN SUBSTRAT HYDROXYLE

### DOMAINE DE L'INVENTION

5 La présente invention concerne une machine de traitement par greffage chromatogénique d'un substrat hydroxylé, et un procédé mis en œuvre au moyen de ladite machine.

### ARRIERE PLAN DE L'INVENTION

10 Il a déjà été proposé des procédés pour former des films présentant des propriétés barrière vis-à-vis de l'eau, des graisses, des gaz et/ou de la vapeur d'eau.

De tels films sont particulièrement recherchés dans le domaine de l'emballage par exemple, et notamment de l'emballage alimentaire.

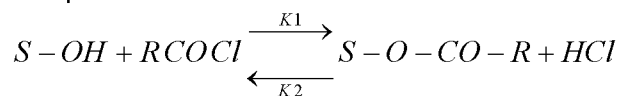
15 En particulier, le document WO 99/08784 propose de greffer des groupements hydrophobes sur un support présentant des fonctions hydrophiles.

Le document WO 2009/083525 propose plus spécifiquement de greffer un acide gras sur un film d'alcool polyvinylique (PVA), le rendant ainsi hydrophobe. Ledit film de PVA peut être accolé à un substrat que l'on veut rendre étanche.

20 Ces deux documents proposent de mettre en œuvre un greffage par chimie chromatogénique.

Contrairement à la chimie dite « classique », où la réaction doit être réalisée dans un solvant capable de mettre en contact la surface du substrat et le réactif et de piéger l'acide chlorhydrique libéré, la chimie chromatogénique utilise la tension de vapeur des réactifs et un flux gazeux pour faire diffuser le réactif à l'intérieur du substrat, ce qui permet de s'affranchir  
25 de solvants.

Une réaction chromatogénique de greffage particulièrement intéressante consiste typiquement à faire réagir un substrat S hydroxylé avec un chlorure d'acide gras à longue chaîne et peut s'écrire selon la formule :



30 où K1 et K2 sont respectivement les constantes de vitesse d'association et de dissociation.

A l'heure actuelle, ce procédé de greffage n'a été mis en œuvre qu'en laboratoire.

Cependant, la chimie chromatogénique présente des avantages en termes de procédé, de sorte qu'il est maintenant souhaitable de concevoir un procédé de traitement en continu,

c'est-à-dire qui puisse être mis en œuvre sur un substrat entraîné en défilement entre des rouleaux.

En effet, en chimie chromatogénique, il n'y a pas besoin de solvant pour réaliser le contact entre le substrat à traiter et le réactif – donc pas besoin de mettre en œuvre un rinçage pour éliminer le réactif en excès.

Par ailleurs, le flux gazeux qui est employé dans la réaction permet d'éliminer à la fois le HCl libéré (ce qui permet d'éviter d'avoir à le piéger) et les réactifs en excès.

De plus, il a été démontré dans les publications précitées que l'on obtenait un effet barrière satisfaisant avec un faible taux de greffage, ce qui permet d'employer de faibles quantités de réactifs.

Toutefois, pour que ce traitement soit compatible avec une application industrielle, il est nécessaire de résoudre un certain nombre de problèmes.

En premier lieu, il est nécessaire de déposer une quantité maîtrisée de réactif à la surface du substrat à traiter.

La quantité nécessaire dépend de la nature du substrat, mais varie dans une gamme 0,01 à 10 g/m<sup>2</sup> et de manière plus précise dans une gamme de 0.1 à 2 g/m<sup>2</sup>.

Comme la réaction n'utilise pas de solvant, il faut réaliser cette dépose en produit pur.

En second lieu, il est nécessaire de réduire autant que possible le temps de réaction.

En effet, une vitesse de réaction correspondant à un temps de réaction d'une seconde conduit, avec une vitesse de défilement de 600 mètres/minute, à un réacteur de développement de 10 mètres.

Il est donc nécessaire de définir des paramètres de réaction qui permettent d'augmenter la vitesse de réaction.

Un autre problème à résoudre pour une mise en œuvre industrielle est que le dégagement d'acide chlorhydrique pendant la réaction est néfaste à la cinétique et, du fait du caractère corrosif de ce gaz, est également susceptible d'endommager le substrat.

Il est donc nécessaire de pouvoir éliminer correctement le HCl libéré.

Un autre problème est d'éliminer, après le greffage, le réactif résiduel qui n'a pas réagi avec le substrat.

En effet, si du réactif reste au contact du substrat une fois celui-ci bobiné, il continue à se produire une réaction de greffage qui libère du HCl lequel, étant piégé entre deux épaisseurs de substrat, risque d'endommager celui-ci.

Un but de la présente invention est donc de concevoir une machine qui permette la mise en œuvre du greffage par chromatogénie à une échelle industrielle.

Un autre but de l'invention est d'optimiser le procédé de traitement pour qu'il soit viable sur le plan économique et industriel.

### BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION

- 5 Conformément à l'invention, il est proposé une machine pour le traitement par greffage chromatogénique d'un substrat en défilement présentant une face hydroxylée, comprenant :
- un dévidoir pour dérouler le substrat,
  - un dispositif d'application d'un réactif de greffage sur la face hydroxylée du substrat,
  - 10 - un rouleau chauffant pour le développement de la réaction de greffage sur la face hydroxylée du substrat, ledit rouleau étant pourvu d'un système d'embrassage pour appliquer une face du substrat contre ledit rouleau chauffant,
  - un dispositif d'extraction de l'acide chlorhydrique produit au cours de la réaction de greffage,
  - 15 - un dispositif d'application d'une lame d'air sur la face traitée du substrat pour éliminer le réactif de greffage résiduel,
  - un dispositif de rembobinage du substrat traité.

Selon une première forme d'exécution de ladite machine, le système d'embrassage est agencé de sorte à appliquer la face hydroxylée du substrat contre ledit rouleau chauffant.

- 20 Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux de ladite machine, elle comprend au moins deux rouleaux chauffants successifs et des systèmes d'embrassage respectifs pour appliquer la face hydroxylée du substrat contre lesdits rouleaux chauffants pour le développement de la réaction de greffage.

- 25 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, notamment dans le cas où le substrat n'est pas poreux, la surface du rouleau chauffant est pourvue d'une rugosité pour procurer un entrefer entre le rouleau et le substrat.

Le dispositif d'application de la lame d'air est préférentiellement une buse inclinée avec un angle supérieur à 30° par rapport à la surface du substrat et orientée à contre-courant du sens de défilement du substrat.

- 30 Selon une seconde forme d'exécution, ladite machine comprend un dispositif de carénage comprenant ledit rouleau chauffant, le système d'embrassage étant alors agencé de sorte à appliquer la face du substrat opposée à la face hydroxylée contre ledit rouleau chauffant.

- 35 Le dispositif d'application de la lame d'air est alors avantageusement agencé à la sortie du dispositif de carénage de sorte à ce que la lame d'air balaie la face hydroxylée du substrat

à contre-courant du sens de défilement du substrat lorsque le substrat est contre le rouleau chauffant.

Par ailleurs, le dispositif d'extraction est de préférence agencé à l'entrée du dispositif de carénage de sorte à aspirer les produits transportés par ladite lame d'air.

5 Le dispositif d'application du réactif de greffage est de préférence un dispositif de flexographie ou d'héliographie, ou un dispositif de dépôt par cylindre gravé ou rugueux.

Un autre objet de l'invention concerne un procédé de traitement par greffage chromatogénique d'un substrat en défilement présentant une face hydroxylée, comprenant les étapes suivantes :

- 10 (a) application, sur la face hydroxylée du substrat, d'un réactif de greffage,  
(b) développement de la réaction de greffage, une face du substrat étant appliquée contre un rouleau chauffant  
(c) extraction de l'acide chlorhydrique émis lors de la réaction de greffage lorsque le substrat quitte le contact du rouleau chauffant,  
15 (d) application d'une lame d'air chaud sur la face traitée du substrat de manière à évacuer le réactif de greffage résiduel,

et en ce que l'on choisit le diamètre, la température et la vitesse de rotation du rouleau chauffant de sorte que la durée de contact du substrat avec le rouleau chauffant soit sensiblement égale à la durée de la réaction de greffage.

20 Selon une première forme d'exécution dudit procédé, notamment lorsque le substrat présente une porosité élevée ou un faible taux d'humidité, on applique, pour le développement de la réaction de greffage, la face hydroxylée du substrat contre le rouleau chauffant avec un entrefer adapté pour confiner le réactif de greffage entre le rouleau et le substrat et pour permettre la dissipation de l'acide chlorhydrique émis lors de la réaction de  
25 greffage.

De préférence, on extrait l'acide chlorhydrique lorsque le substrat quitte le contact du rouleau chauffant.

De manière particulièrement avantageuse, l'étape (b) de développement de la réaction est mise en œuvre par l'application de la face hydroxylée du substrat contre au moins deux  
30 rouleaux successifs et l'étape d'extraction de l'acide chlorhydrique est mise en œuvre lorsque le substrat quitte le contact de chacun desdits rouleaux.

La porosité et/ou la rugosité du substrat et/ou la rugosité de la surface du rouleau chauffant sont avantageusement choisies de sorte à procurer entre le substrat et le rouleau chauffant un entrefer adapté pour contenir l'acide chlorhydrique émis par la réaction  
35 chromatogénique.

Ainsi, ledit entrefer est en moyenne compris entre 0 et 100  $\mu\text{m}$ , un entrefer nul correspondant typiquement au cas d'un substrat poreux (le substrat absorbant alors la totalité de l'acide chlorhydrique dégagé), tandis qu'un entrefer plus important est choisi lorsque le substrat n'est pas poreux (le volume nécessaire au dégagement de l'acide chlorhydrique étant alors procuré par la rugosité du rouleau chauffant).

Selon une seconde forme d'exécution du procédé, notamment lorsque le substrat est épais, peu poreux, ou présentant un fort taux d'humidité, on applique, pour le développement de la réaction de greffage, la face opposée à la face hydroxylée du substrat contre le rouleau chauffant.

De manière particulièrement avantageuse, on applique, simultanément à la réaction de greffage, la lame d'air chaud de sorte à balayer la face traitée du substrat à contre-courant du sens de défilement du substrat.

De préférence, on extrait l'acide chlorhydrique et le réactif de greffage résiduel en amont du rouleau chauffant par rapport au sens de défilement du substrat.

La température de la lame d'air chaud est généralement supérieure à la température de la face hydroxylée du substrat pendant la réaction de greffage.

L'étape (a) d'application du réactif sur la face hydroxylée du substrat est mise en œuvre de préférence par flexographie ou par héliographie.

Selon une application préférée de l'invention, le substrat est un matériau cellulosique dont une face est enduite d'un film d'alcool polyvinylique, et le réactif de greffage comprend du chlorure d'acide stéarique ou du chlorure d'acide palmitique.

Il est éventuellement possible de combiner les deux formes d'exécution du procédé, en employant au moins deux rouleaux chauffants et en appliquant, contre au moins un rouleau chauffant, la face hydroxylée du substrat et en appliquant, contre au moins un autre rouleau chauffant, la face opposée à la face hydroxylée du substrat contre ledit rouleau chauffant.

#### **BREVE DESCRIPTION DES DESSINS**

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront de la description détaillée qui va suivre, en référence aux dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 est une vue schématique de la structure d'un mode de réalisation d'une machine conforme à l'invention,
- la figure 2 est une vue schématique d'une variante de ladite machine
- la figure 3 est une vue schématique d'un autre mode de réalisation d'une machine conforme à l'invention.

Il est à noter que, pour faciliter l'illustration, les différents dispositifs schématisés sur ces figures ne sont pas représentatifs de l'échelle réelle de la machine.

### DESCRIPTION DETAILLÉE DE L'INVENTION

5 Le procédé de greffage s'applique de manière générale à un substrat S hydroxylé se présentant sous la forme d'une bobine d'une laize déterminée selon l'application envisagée.

Le substrat S est typiquement un substrat poreux dont une face présente des fonctions hydrophiles (comme décrit dans le document WO 99/08784), qui sont soit portées par le substrat lui-même soit par une enduction d'une couche présentant des fonctions hydrophiles.

10 Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le substrat S présente une face enduite d'un film d'alcool polyvinylique (PVA), comme décrit dans le document WO 2009/083525.

On se reportera donc notamment à ces documents pour plus de détails concernant la préparation du substrat hydroxylé, qui n'est pas l'objet de la présente invention.

15 Selon une application préférée de l'invention, le substrat S est un matériau cellulosique, tel que du papier ou du carton.

#### Rappels sur la réaction chromatogénique

Le réactif de greffage est caractérisé par une température d'ébullition  $T_{eb}$ .

20 La diffusion du réactif de greffage dans un substrat poreux est effectuée sous l'action d'un flux gazeux de débit D et de température  $T_0$  inférieure à  $T_{eb}$ .

L'équation de Clausius-Clapeyron permet de calculer le volume de gaz  $V_r$  nécessaire pour éluer complètement le réactif hors du substrat poreux :

$$\ln V_r = d + c \frac{T_{eb}}{T_0} \quad (c \text{ et } d \text{ étant des constantes})$$

Ce volume de gaz est lié au temps de réaction  $T_r$  par la relation  $V_r = D \cdot T_r$ , d'où :

25 
$$\ln T_r = d + c \frac{T_{eb}}{T_0} - \log D$$

En considérant que les réactions sont d'ordre 1, l'équation de cinétique différentielle C de l'équation s'écrit :

$$C = K_1 \{SOH\} \cdot \{ROCl\} - K_2 \{SOR\} \{HCl\}$$

30 Si l'acide chlorhydrique est éliminé en continu, le deuxième terme de l'équation est nul et la cinétique C ne dépend que du premier terme.

On sait par ailleurs par la loi d'Arrhénius que la constante de vitesse C est une fonction exponentielle de la température, qui s'écrit :

$$K_1 = A e^{-E_a/RT_0}$$

où  $E_a$  est l'énergie d'activation de la réaction et  $R$  la constante des gaz parfaits.

$\ln C$  peut donc s'écrire :

$$\ln C = \log \{SOH\} \cdot \{ROCl\} + \log A - E_a/RT_0$$

Il est ainsi possible de définir une valeur de cinétique moyenne  $C_m$  qui s'écrit :

5 
$$\ln C_m = f - E_a/RT_0$$

Le rendement  $R$  de la réaction peut alors s'écrire comme le rapport entre le degré d'avancement de la réaction (qui est le produit de la vitesse par le temps) et la quantité initiale  $Q_0$  de réactif déposé :

$$R = C_m \cdot Tr / Q_0$$

10 soit :

$$\ln R = \ln C_m + \ln Tr - \ln Q_0$$

En remplaçant  $C_m$  et  $Tr$  par leurs expressions définies ci-dessus, il vient :

$$\ln R = f - E_a/RT_0 + d + cT_{eb}/T_0 - \ln Q_0 - \ln D$$

que l'on peut écrire :

15 
$$\ln R = a - E_a/RT_0 + cT_{eb}/T_0 - \ln D$$

où  $a = f + d - \ln Q_0$

Le rendement s'écrit donc :

$$R = \frac{e^{a - E_a/RT_0 + cT_{eb}/T_0}}{D}$$

20 Cette formule met donc en évidence l'influence sur ce rendement de la température d'ébullition  $T_{eb}$  du réactif, de la température  $T_0$  de la réaction, et du débit  $D$  du gaz.

Cette influence a également été mise en évidence expérimentalement, comme le relatent les articles de E. de Paola, J-S. Condoret et D. Samain, *Industrial Development of BioGuard, a New Paper Internal Sizing and Waterproofing Process*, Specialty and Technical Paper Proceedings, Berlin, 20-21 June 2000 et de S. Berlioz, C. Stinga, J. Condoret et D. 25 Samain, *Investigation of a Novel Principle of Chemical Grafting for Modification of Cellulose Fibers*, International Journal of Chemical Reactor Engineering, Vol. 6, 2008.

Il existe donc pour chaque réactif un optimum de la température de réaction, au-delà duquel on observe une décroissance significative du rendement.

30 Cette baisse du rendement n'est pas due à une baisse de la réactivité mais au fait qu'une partie du réactif est perdue par diffusion.

Lorsque la température augmente, l'influence de cette perte de réactif devient supérieure à l'augmentation de la vitesse réactionnelle induite par la température.

Le débit a également une influence importante sur la diffusion du réactif.

On voit donc qu'une simple augmentation de la température de réaction ne permet pas d'atteindre le but recherché de réduire le temps de réaction, puisqu'elle conduit à une perte de réactif par diffusion.

La machine qui a été développée selon l'invention, et le procédé associé, permettent de limiter la diffusion du réactif tout en atteignant le plus rapidement possible la température de réaction.

Cette machine et ce procédé sont décrits successivement ci-après.

#### Machine de traitement

On décrit dans un premier temps, en référence à la figure 1, une première forme d'exécution de la machine, de l'amont vers l'aval du procédé.

La machine comprend, dans sa partie amont, un dévidoir 1 adapté pour recevoir une bobine de substrat S dont une face Fh est hydroxylée.

Un dispositif 3 de dépôt du réactif de greffage est situé en aval du dévidoir 1.

Il s'agit avantageusement d'un dispositif de flexographie ou d'héliographie, connu de l'homme du métier, qui permet de déposer le réactif de greffage à l'état liquide sur la face hydroxylée Fh du substrat, à la manière d'une encre.

Il est possible de contrôler précisément la densité et la quantité du réactif de greffage déposé, au moyen d'une gravure particulière du rouleau anilox qui est employé pour appliquer le réactif.

De manière optionnelle, un élément 2 de chauffage du substrat est présent entre le dévidoir 1 et le dispositif 3.

Cet élément de chauffage 2 peut comprendre un moyen de chauffage par infrarouge, par exemple.

Il peut être utile pour sécher le substrat avant la réaction, et/ou pour porter la température du substrat à une température similaire à celle du réactif de greffage.

Eventuellement, un élément de chauffage peut également être disposé en aval du dispositif 3 d'application du réactif pour éviter que le substrat et le réactif ne refroidissent avant que le début du développement de la réaction.

La machine comprend également un rouleau chauffant 4 dont le diamètre, la température, et la vitesse de rotation sont choisis de telle sorte que la durée de contact du substrat contre le rouleau corresponde sensiblement à la durée de la réaction.

Un système d'embarriage 5a, 5b associé au rouleau permet de contraindre la face hydroxylée du substrat à se plaquer contre le rouleau, sur la plus grande longueur possible. En effet, comme on le verra plus bas, c'est au contact du rouleau chauffant que se développe la réaction de greffage.

Juste en aval du rouleau chauffant 4, c'est-à-dire à l'endroit où le substrat S quitte le contact du rouleau 4, un dispositif d'extraction de gaz 6 est agencé.

Ce dispositif 6 est par exemple une hotte aspirante, qui permet d'éliminer le HCl émis lors de la réaction de greffage à proximité du substrat (le HCl étant néfaste à la cinétique de réaction et susceptible d'endommager le substrat) tout en évitant qu'il ne se disperse dans l'environnement de la machine.

En aval du rouleau chauffant 4, la machine comprend un dispositif 7 d'application d'une lame d'air pour éliminer le réactif de greffage résiduel.

Ce dispositif 7 comprend typiquement une buse orientée vers la face traitée du substrat, avec une inclinaison appropriée pour diffuser une lame d'air chaud qui balaie le substrat et disperse le réactif résiduel.

La buse présente une largeur sensiblement égale à la laize du substrat, de manière à procurer un balayage sur toute la largeur de celui-ci.

Par exemple, la buse est inclinée avec un angle d'environ 45° par rapport à la face du substrat.

De préférence, la direction de la lame d'air est à l'opposé de la direction de défilement du substrat, pour optimiser la dispersion du réactif.

Dans la région d'application de la lame d'air chaud, on fait en sorte que le substrat repose sur un support rigide, de manière à ne pas se déformer sous l'action de la lame d'air.

Ledit support rigide peut être par exemple une surface plane (non illustrée ici) contre laquelle défile la face opposée à la face hydroxylée du substrat.

La machine comprend éventuellement un dispositif de refroidissement du substrat, afin de ramener celui-ci jusqu'à une température inférieure à 55°C environ en vue de son bobinage.

Enfin, la machine comprend, dans sa partie aval, un dispositif 8 de rembobinage du substrat traité.

De tels dispositifs sont à la portée de l'homme du métier et ne seront donc pas décrits plus avant.

Par ailleurs, la machine comprend des moyens (non représentés) pour mettre en tension le substrat entre le dévidoir et le dispositif de rembobinage, de manière à assurer la mise en contact de la face hydroxylée du substrat avec le rouleau chauffant, comme cela va être décrit plus bas.

La figure 2 illustre une variante de la machine, dans laquelle le réacteur de développement de la réaction de greffage ne comprend pas un unique rouleau chauffant, mais deux rouleaux chauffants successifs 4' et 4''.

A chaque rouleau chauffant 4', 4'' est associé un système d'embarrage respectif 5a', 5b' et 5a'', 5b'' pour contraindre le substrat à se plaquer contre chacun des rouleaux.

Les rouleaux chauffants 4', 4'' peuvent être identiques mais il pourra être avantageux de leur conférer un diamètre et une température différents, afin de piloter plus finement la  
5 réaction.

Naturellement, la machine pourra aussi comprendre plus de deux rouleaux chauffants, l'homme du métier étant à même, comme on le verra plus bas, de définir les paramètres desdits rouleaux chauffants pour optimiser la réaction de greffage.

Comme on peut le voir à la figure 2, à la sortie de chaque volume de réaction, c'est-à-  
10 dire à l'endroit où le substrat quitte le contact du rouleau chauffant 4', 4'', est disposé un dispositif d'aspiration 6', 6'' similaire au dispositif 6 décrit plus haut.

Le reste de la machine est identique à la machine de la figure 1.

La figure 3 illustre une autre forme d'exécution de la machine.

Dans ce mode de réalisation comme dans celui décrit ci-dessus, la machine comprend  
15 un rouleau chauffant 4 auquel est associé un système d'embarrage 5a, 5b pour contraindre le substrat à se plaquer contre le rouleau 4.

Le réacteur de développement de la réaction chromatogénique est un dispositif de carénage 40 comprenant le rouleau 4, de telle sorte que le substrat passe entre le rouleau chauffant 4 et une surface cylindrique concave 41 dont l'axe de symétrie est confondu avec  
20 l'axe du rouleau 4.

L'entrefer entre le rouleau 4 et la surface concave 41 peut être compris entre 100 µm et 20 cm.

A la différence du mode de réalisation précédent, c'est la face opposée à la face hydroxylée Fh qui est au contact du rouleau chauffant 4.

25 Le rouleau chauffant 4 présente un diamètre, une température et une vitesse de rotation choisis de telle sorte que la durée de contact du substrat contre le rouleau corresponde sensiblement à la durée de la réaction.

Le dispositif 7 d'application d'une lame d'air est, dans ce mode de réalisation, agencé de sorte à diffuser une lame d'air chaud qui balaie la face traitée Fh du substrat pendant que  
30 la face opposée est au contact du rouleau chauffant 4.

Ce dispositif 7 comprend typiquement une buse orientée vers l'intérieur du dispositif de carénage 40, c'est-à-dire entre le rouleau 4 et la surface concave 41, dans la direction opposée à la direction de défilement.

La buse présente de préférence une largeur sensiblement égale à la laize du substrat,  
35 de manière à procurer un balayage sur toute la largeur de celui-ci.

La machine comprend en outre un dispositif d'aspiration 6 pour aspirer l'acide chlorhydrique et l'eau formés pendant la réaction.

De manière particulièrement avantageuse, ledit dispositif d'aspiration 6 est disposé en amont du dispositif de carénage 40 et orienté vers l'intérieur de celui-ci, de sorte à recueillir  
5 les résidus de réactif ainsi que l'eau et l'acide chlorhydrique portés entraînés par la lame d'air chaud.

Le reste de la machine est identique à la machine de la figure 1.

Par ailleurs, il est possible, comme à la figure 2, de placer successivement plusieurs rouleaux chauffants pour optimiser la réaction de greffage.

10 On peut bien sûr alterner des rouleaux où la face hydroxylée est au contact avec le rouleau et des rouleaux où la face hydroxylée est opposée au rouleau.

#### Procédé de greffage chromatogénique

On décrit maintenant le procédé de greffage chromatogénique, toujours en référence aux figures 1 et 2.

15 Le sens de défilement du substrat S est schématisé par une double flèche sur les figures 1 et 2.

Le substrat S, dont une face Fh est hydroxylée, est présenté sous la forme d'une bobine qui est mise en place sur le dévidoir 1.

20 On fait défiler une longueur suffisante du substrat jusqu'au dispositif de rembobinage 8 et l'on met en tension le substrat S entre ces deux dispositifs.

Sur l'exemple illustré à la figure 1, la face hydroxylée Fh est orientée vers le bas, mais il va de soi que l'on pourrait tout à fait mettre en œuvre le procédé avec la face hydroxylée Fh orientée vers le haut, en adaptant en conséquence l'agencement des composants de la machine qui vont être décrits par la suite.

25 De manière optionnelle, on chauffe légèrement le substrat S en amont du dépôt du réactif de greffage pour le sécher et/ou le porter sensiblement à la même température que le réactif.

Ce chauffage préliminaire est effectué par l'élément de chauffage 2 évoqué plus haut.

30 Le dépôt du réactif de greffage est effectué, sur la face hydroxylée Fh du substrat, par le dispositif 3.

Le réactif de greffage est utilisé pur, sous forme liquide ; il est donc porté, dans le dispositif 3, à une température supérieure à sa température de fusion afin de présenter une viscosité compatible avec le système de dépôt (une température supérieure de 20 à 30°C par rapport à la température de fusion du réactif est considérée comme appropriée).

Selon un mode préféré de mise en œuvre de l'invention, le réactif de greffage est un chlorure d'acide gras tel que décrit dans le document WO 99/08784 cité plus haut.

De manière particulièrement avantageuse, et notamment dans le cas où le substrat est recouvert d'un film de PVA, le réactif de greffage est du chlorure d'acide stéarique ou du  
5 chlorure d'acide palmitique.

Le dépôt du réactif ne se fait pas de manière homogène (qui correspondrait à un à-plat où le réactif couvrirait uniformément toute la surface du substrat), mais de manière hétérogène, c'est-à-dire sous forme d'une pluralité de taches discrètes régulièrement réparties sur la surface du substrat.

10 Il a en effet été démontré dans l'article de S. Berlioz, C. Stinga, J. Condoret et D. Samain, *Investigation of a Novel Principle of Chemical Grafting for Modification of Cellulose Fibers*, International Journal of Chemical Reactor Engineering, Vol. 6, 2008, que lors du développement de la réaction, il se produit une diffusion du réactif dans le plan du substrat, conduisant ainsi à l'obtention d'une surface uniformément hydrophobe autour de chaque  
15 tache déposée.

Le développement de la réaction est mis en œuvre en appliquant la face hydroxylée Fh du substrat contre le rouleau chauffant 4, tout en maintenant un mince entrefer e entre la surface du rouleau et celle du substrat.

20 Il faut comprendre que sur les figures 1 et 2, cet entrefer e a été exagéré pour en permettre la représentation.

En réalité, l'entrefer e est dimensionné de sorte à permettre, d'une part, un confinement du réactif au voisinage du substrat (de manière à limiter les pertes de réactif) et, d'autre part, un volume permettant au produit par la réaction de se dissiper).

25 Le calcul de l'entrefer nécessaire peut être effectué selon le raisonnement suivant, basé sur l'hypothèse d'un greffage avec une quantité de 0,5 g/m<sup>2</sup> de chlorure d'acide stéarique.

Le nombre de moles de HCl libérées est au maximum de 0,5 / 302,4 soit 1,66.10<sup>-3</sup> mole (le poids moléculaire de l'acide stéarique étant de 302,4 g/mol).

Le volume correspondant est de 1,66.10<sup>-3</sup> x 22,4 l soit 37 ml.

30 A pression atmosphérique, pour 1 m<sup>2</sup>, ce volume correspond à une épaisseur de 37 μm, c'est-à-dire une épaisseur environ deux fois plus faible que l'épaisseur d'une feuille de papier ordinaire.

L'homme du métier sera à même de calculer l'entrefer adéquat pour d'autres conditions de réaction.

De manière particulièrement avantageuse, cet entrefer  $e$  est donc tellement faible qu'il est assuré par les défauts naturels de planéité du rouleau chauffant 4 et/ou par la rugosité et la porosité du substrat lorsque celui-ci est poreux.

Eventuellement, il est possible de procurer au rouleau chauffant 4 une rugosité plus accentuée pour augmenter l'entrefer.

En particulier, lorsque le substrat n'est pas poreux ou présente une surface très fermée, c'est le rouleau chauffant qui doit présenter une rugosité adaptée pour procurer l'entrefer nécessaire.

L'homme du métier pourra donc être amené à utiliser des rouleaux présentant des rugosités différentes selon les applications.

Par exemple, des rouleaux anilox sont disponibles commercialement avec des volumes de rugosité de surface de l'ordre de grandeur mentionné ci-dessus.

Il est à noter que l'entrefer ne doit pas nécessairement être constant ; il peut y avoir des zones du rouleau en contact avec le substrat pour autant que dans d'autres zones il y ait une distance suffisante entre le substrat et le rouleau pour procurer un volume suffisant pour dissiper le HCl. La valeur d'entrefer indiquée ci-dessus est donc une valeur moyenne.

Ainsi, le volume compris entre la surface du rouleau chauffant et le substrat, c'est-à-dire le volume défini par l'entrefer  $e$  et la distance  $\ell$  de contact entre le substrat S et le rouleau chauffant 4, constitue la chambre de réaction chromatogénique.

Le fait que la réaction chromatogénique nécessite un taux de greffage faible permet d'employer une faible quantité de réactif de greffage et, par conséquent, ne nécessite qu'un faible volume pour la dissipation de l'acide chlorhydrique.

On comprend donc qu'en choisissant le diamètre, la température et la vitesse de rotation du rouleau chauffant 4 de manière appropriée, on peut faire en sorte que lorsque le substrat quitte le contact du rouleau chauffant, l'avancement souhaité de la réaction de greffage soit atteint.

En d'autres termes, on fait en sorte que la durée de contact du substrat S avec le rouleau chauffant 4 soit sensiblement égale à la durée de la réaction de greffage.

Par « durée sensiblement égale », on entend dans le présent texte la durée au terme de laquelle 90% ou plus de la réaction de greffage est réalisée.

Egalement, le développement de la réaction est mis en œuvre avec un débit de gaz minimal.

Par ailleurs, le fait que la face hydroxylée  $F_h$  imprégnée du réactif soit au contact du rouleau permet d'optimiser l'apport thermique, puisque seule la face sur laquelle se produit la réaction est chauffée.

A contrario, un chauffage par infrarouge tel qu'envisagé dans l'article d'E. de Paola et al. précédemment cité pénétrerait dans l'épaisseur du substrat, ce qui conduirait à une consommation énergétique beaucoup plus importante et, dans le cas d'un système infrarouge gaz, à la production de vapeur d'eau à proximité de la réaction, ce qui pénaliserait grandement le rendement.

Par ailleurs, on peut, grâce au rouleau chauffant 4, réaliser la réaction à une température supérieure à la température optimale déterminée dans le procédé de l'art antérieur.

Selon la loi d'Arrhénius, une élévation de température de 30°C conduit en général à une augmentation de la vitesse de réaction d'un facteur 10, ce qui correspond à l'accélération recherchée.

Ainsi, par exemple, alors que la température optimale pour le greffage d'acide stéarique est de 150°C dans les conditions de l'art antérieur, le développement de la réaction peut être mis en œuvre, selon l'invention, avec un rouleau chauffant de 1,5 m de diamètre, porté à une température de 170°C, avec une vitesse de défilement de 400 m/min et en procurant un taux de greffage de 0,5 g/m<sup>2</sup>.

A cet égard, on aurait pu craindre que, dans le cas où le substrat est enduit d'un film de PVA, ce dernier – qui est un polymère thermoplastique – ne fonde au contact du rouleau chauffant.

Il a toutefois été constaté qu'il n'en était rien.

Une première cause semble être le fait que le réactif déposé sur le substrat forme une mince barrière qui évite l'adhérence du PVA contre le rouleau chauffant 4 au début de la réaction de greffage.

Une deuxième cause est que, lorsque le PVA est greffé, il perd son caractère adhésif et n'est donc plus susceptible d'adhérer au rouleau.

Si besoin est, il est possible d'utiliser la variante de la machine illustrée à la figure 2 en chauffant le premier rouleau 4' à une température plus basse inférieure à la température de fusion pour éviter encore plus les phénomènes parasites d'adhérence.

Lorsque le substrat S quitte le contact avec le rouleau 4, on aspire le HCl par le dispositif d'aspiration 6 dans le but, d'une part, de favoriser la cinétique de réaction et, d'autre part, de minimiser l'endommagement du substrat par ce gaz corrosif.

Cependant, même si le HCl reste entre le substrat et le rouleau pendant la réaction, pour n'être évacué qu'à la sortie du rouleau, le temps de réaction obtenu grâce à l'invention est suffisamment court pour que le HCl n'ait pas le temps d'endommager notablement le substrat.

Dans le cas de la figure 2, les deux rouleaux chauffants 4' et 4'' peuvent présenter des diamètres différents et être chauffés à des températures différentes, ce qui permet de contrôler la réaction de manière plus fine.

5 Ainsi, par exemple, lorsque, pour une application donnée, une quantité plus importante de réactif est nécessaire, l'emploi de deux rouleaux (ou davantage) permet de développer la réaction dans un temps suffisamment bref.

En particulier, on peut ainsi éliminer le HCl libéré par la réaction à la sortie de chaque rouleau chauffant par un dispositif d'aspiration 6', 6'' respectif, ce qui permet d'une part, de minimiser encore davantage les éventuelles dégradations du substrat par le HCl et d'autre  
10 part, d'accélérer encore la réaction en diminuant le deuxième terme de l'équation de vitesse.

Cette variante est particulièrement avantageuse dans le cas de substrats fragiles avec de fortes quantités de réactifs et lorsque des vitesses de défilement très importantes sont requises.

15 Ensuite, avant le rembobinage du substrat traité, on balaie au moyen d'une lame d'air la face traitée du substrat.

En effet, l'application d'une lame d'air chaud a pour effet de disperser le réactif non consommé.

Il s'agit donc d'un nettoyage physique et non chimique du substrat.

Cette étape d'élimination du réactif en excès présente deux avantages.

20 Le premier est de rembobiner le substrat dépourvu de réactif ; en effet, la présence résiduelle de réactif sur le substrat bobiné conduirait, à long terme, à la libération de HCl qui, ne pouvant s'échapper, pourrait dégrader le substrat.

Le second avantage est de contribuer à l'accélération de la réaction en évitant d'avoir à attendre la consommation totale des réactifs.

25 L'équation de vitesse montre en effet que la vitesse est fonction du produit des concentrations, ce qui signifie que plus ces dernières sont faibles, plus la réaction est lente.

En d'autres termes, lorsque l'on s'approche de la fin de la réaction, la vitesse diminue de manière proportionnelle à la quantité de réactif encore présent.

30 Cette baisse de la vitesse serait donc préjudiciable à l'obtention d'un temps réactionnel très court alors même que les quantités en jeu à ce stade sont très faibles et n'ont que peu d'influence sur le résultat final du traitement.

On a en effet vérifié que les résultats en termes de fonction barrière ne sont que très peu affectés par une réduction de 5% à 10% de la quantité de réactif, par exemple.

35 Par conséquent, le fait d'éliminer les 5% à 10% résiduels de réactif ne modifie pas substantiellement les propriétés fonctionnelles du substrat traité.

On notera que l'élimination du réactif en excès par une lame d'air chaud à contre-courant du sens de défilement du substrat correspond aux conditions inverses de celles mises en œuvre pour augmenter la cinétique réactionnelle.

En effet, pour éliminer le réactif, il est nécessaire d'augmenter fortement les phénomènes de diffusion, au lieu de les restreindre.

Une température plus importante (supérieure à la température optimale de la réaction chromatogénique), et surtout un débit gazeux plus élevé, permettent d'obtenir le résultat attendu.

Par « lame d'air chaud » on entend donc dans le présent texte une lame d'air dont la température est supérieure à la température du substrat, et de préférence sensiblement supérieure à ladite température.

Ainsi, par exemple, une lame d'air à 200°C s'écoulant avec une vitesse linéaire de 30 m/s permet d'effectuer le nettoyage souhaité.

Enfin, de manière classique, on enroule le substrat traité sous forme d'une bobine en vue de son stockage, de son transport et/ou de son utilisation ultérieure.

Le procédé qui vient d'être décrit est particulièrement bien adapté au traitement d'un substrat présentant une porosité élevée et/ou un faible taux d'humidité.

Lorsque l'on traite un substrat épais, présentant une faible porosité, revêtu d'un revêtement occlusif et/ou présentant un taux d'humidité élevé, il peut être difficile, avec le procédé qui vient d'être décrit, d'éliminer toute l'eau formée lors de la réaction.

Il peut alors en résulter un taux de greffage insuffisant du réactif, et/ou une hydrolyse de celui-ci.

Une augmentation de l'entrefer et/ou une augmentation de la température du rouleau chauffant peuvent permettre, dans une certaine mesure, d'améliorer l'efficacité de la réaction et de mieux évacuer l'eau formée.

Cependant, ces solutions possèdent des limites.

Par exemple, une augmentation trop forte de l'entrefer conduirait à former une lame d'air thermiquement isolante entre le rouleau chauffant et la face traitée du substrat, ne permettant pas de chauffer le substrat à la température requise.

Pour traiter un substrat épais, de faible porosité et/ou présentant un revêtement occlusif, une autre forme d'exécution du procédé, utilisant la machine illustrée à la figure 3, est plus avantageuse.

Dans ce mode de réalisation, c'est la face opposée à la face hydroxylée Fh du substrat qui est au contact du rouleau chauffant 4.

La face hydroxylée Fh est quant à elle orientée vers la surface concave 41 du dispositif de carénage 40 et est balayée par la lame d'air chaud (schématisée par des flèches en pointillés) appliquée par le dispositif 7.

5 Cette lame d'air chaud, combinée au rouleau chauffant 4, a pour effet, d'une part, de procurer un chauffage du substrat sur ses deux faces.

Ainsi, même si le substrat est épais et que le rouleau chauffant ne peut à lui seul porter la face hydroxylée à la température souhaitée, la lame d'air chaud contribue à augmenter la température de la face hydroxylée à une température favorisant le greffage.

10 D'autre part, la lame d'air chaud remplit également la même fonction que dans le premier mode de réalisation, c'est-à-dire qu'elle entraîne les résidus de réactif mais aussi l'acide chlorhydrique et l'eau qui se sont formés pendant la réaction.

Ces produits sont aspirés par la disposition d'extraction qui, dans cette forme d'exécution, est agencé en amont du rouleau chauffant, diamétralement opposé au dispositif d'application de la lame d'air.

15 Par ailleurs, c'est le rouleau chauffant 4 qui procure une surface d'appui pour le substrat à l'encontre de la pression exercée par la lame d'air chaud.

Pour assurer que le réactif puisse se greffer avec un rendement satisfaisant sur le substrat avant d'être balayé par la lame d'air chaud, on dose la fraction d'acide gras ayant réagi avec les groupes hydroxyles de la surface traitée et l'on adapte la vitesse de défilement  
20 – et donc la durée de réaction – pour optimiser cette valeur.

Enfin, le bilan énergétique du procédé est amélioré puisque la lame d'air chaud n'est pas dissipée dans l'environnement après avoir balayé la surface du substrat mais est mise à profit pour chauffer le substrat, permettre le développement de la réaction chromatogénique et favoriser l'extraction de l'eau et de l'acide chlorhydrique.

#### 25 Exemple de dimensionnement de la machine et de paramétrage du procédé

A titre purement indicatif, une machine telle que décrite ci-dessus en référence à la figure 1 peut être dimensionnée, et le procédé peut être paramétré, comme suit.

Le substrat à traiter se présente sous la forme d'une bobine de 1200 m de diamètre et de 240 mm de laize.

30 Le substrat est un matériau cellulosique présentant un grammage compris entre 30 et 400 g/m<sup>2</sup>.

La vitesse de défilement est comprise entre 50 et 400 m/min.

Le réactif de greffage est un chlorure d'acide gras, déposé par flexographie sur la face hydroxylée du substrat, en étant maintenu à une température supérieure à sa température de  
35 fusion pendant son trajet vers le substrat.

Par exemple, dans le cas du chlorure d'acide stéarique, son point de fusion est de 25° et il doit donc être porté à au moins 40°C pour son application sur le substrat.

La quantité de réactif déposée est comprise entre 0,2 et 2 ml/m<sup>2</sup>.

Avant et/ou après le dépôt du réactif, le substrat est optionnellement chauffé par infrarouge, en fonction de l'état du substrat à traiter, de la température du réactif de greffage et/ou de la distance à parcourir entre le dispositif d'application du réactif de greffage et le rouleau chauffant de développement.

Le rouleau chauffant destiné au développement de la réaction présente un diamètre de 1,5 m et est porté à une température de 180°C grâce à une structure à double enveloppe alimentée à l'huile chaude.

Le temps de réaction est alors typiquement inférieur à 1 seconde.

L'extraction du HCl à la sortie du rouleau se fait au moyen d'une hotte aspirante.

L'élimination du réactif de greffage résiduel est opérée par une lame d'air portée à 200°C, avec un débit correspondant à une vitesse linéaire de 30 m/s, produite par une buse s'étendant sur toute la laize et inclinée de 45° par rapport au substrat.

De préférence, le substrat est refroidi avant le bobinage du substrat.

Enfin, il va de soi que les exemples que l'on vient de donner ne sont que des illustrations particulières en aucun cas limitatives quant aux domaines d'application de l'invention.

## REVENDEICATIONS

1. Machine pour le traitement par greffage chromatogénique d'un substrat (S) en défilement présentant une face hydroxylée (Fh), **caractérisée** en ce qu'elle comprend :

- 5
- un dévidoir (1) pour dérouler le substrat (S),
  - un dispositif (3) d'application d'un réactif de greffage sur la face hydroxylée (Fh) du substrat,
  - un rouleau chauffant (4) pour le développement de la réaction de greffage sur la face hydroxylée (Fh) du substrat, ledit rouleau (4) étant pourvu d'un système

10

  - d'embarrage (5a, 5b) pour appliquer une face du substrat (S) contre ledit rouleau chauffant (4),
  - un dispositif (6) d'extraction de l'acide chlorhydrique produit au cours de la réaction de greffage,
  - un dispositif (7) d'application d'une lame d'air sur la face traitée du substrat pour

15

  - éliminer le réactif de greffage résiduel,
  - un dispositif (8) de rembobinage du substrat (S) traité.

2. Machine selon la revendication 1, caractérisée en ce que le système d'embarrage (5a, 5b) est agencé de sorte à appliquer la face hydroxylée (Fh) du substrat (S) contre ledit

20

rouleau chauffant (4).

3. Machine selon la revendication 2, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins deux rouleaux chauffants (4', 4'') successifs et des systèmes d'embarrage respectifs (5a', 5b', 5a'', 5b'') pour appliquer la face hydroxylée (Fh) du substrat contre lesdits rouleaux

25

chauffants pour le développement de la réaction de greffage.

4. Machine selon l'une des revendications 2 à 3, caractérisée en ce que la surface du rouleau chauffant (4, 4', 4'') est pourvue d'une rugosité pour procurer un entrefer (e) entre le rouleau et le substrat.

30

5. Machine selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisée en ce que le dispositif (7) d'application de la lame d'air est une buse inclinée avec un angle supérieur à 30° par rapport à la surface du substrat (S) et orientée à contre-courant du sens de défilement du substrat.

35

6. Machine selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend un dispositif de carénage (40) comprenant ledit rouleau chauffant (4) et en ce que le système d'embarriage (5a, 5b) est agencé de sorte à appliquer la face du substrat (S) opposée à la face hydroxylée (Fh) contre ledit rouleau chauffant (4).

5

7. Machine selon la revendication 6, caractérisée en ce que le dispositif (7) d'application de la lame d'air est agencé à la sortie du dispositif de carénage (40) de sorte à ce que la lame d'air balaie la face hydroxylée (Fh) du substrat à contre-courant du sens de défilement du substrat lorsque le substrat est contre le rouleau chauffant (4).

10

8. Machine selon la revendication 7, caractérisée en ce que le dispositif (6) d'extraction est agencé à l'entrée du dispositif de carénage (40) de sorte à aspirer les produits transportés par la lame d'air.

15

9. Machine selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le dispositif (3) d'application du réactif de greffage est un dispositif de flexographie ou d'héliographie.

20

10. Procédé de traitement par greffage chromatogénique d'un substrat (S) en défilement présentant une face (Fh) hydroxylée, **caractérisé** en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

25

- (a) application, sur la face hydroxylée (Fh) du substrat (S), d'un réactif de greffage,
- (b) développement de la réaction de greffage, une face du substrat (S) étant appliquée contre un rouleau chauffant (4),
- (c) extraction de l'acide chlorhydrique émis lors de la réaction de greffage,
- (d) application d'une lame d'air chaud sur la face traitée du substrat de manière à évacuer le réactif de greffage résiduel,

et en ce que l'on choisit le diamètre, la température et la vitesse de rotation du rouleau chauffant (4) de sorte que la durée de contact du substrat (S) avec le rouleau chauffant (4) soit sensiblement égale à la durée de la réaction de greffage.

30

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que pour le développement de la réaction de greffage, on applique la face hydroxylée (Fh) du substrat contre ledit rouleau chauffant (4) avec un entrefer (e) adapté pour confiner le réactif de greffage entre le rouleau et le substrat et pour permettre la dissipation de l'acide chlorhydrique émis lors de la réaction de greffage.

35

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'on extrait l'acide chlorhydrique lorsque le substrat quitte le contact du rouleau chauffant.

5 13. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'étape (b) de développement de la réaction est mise en œuvre par l'application de la face hydroxylée (Fh) du substrat (S) contre au moins deux rouleaux (4', 4'') successifs et en ce que l'étape (c) d'extraction de l'acide chlorhydrique est mise en œuvre lorsque le substrat quitte le contact de chacun desdits rouleaux (4', 4'').

10

14. Procédé selon l'une des revendications 11 à 13, caractérisé en ce que la porosité et/ou la rugosité du substrat et/ou la rugosité de la surface du rouleau chauffant (4, 4', 4'') sont choisies de sorte à procurer entre le substrat et le rouleau chauffant un entrefer (e) adapté pour contenir l'acide chlorhydrique émis par la réaction chromatogénique.

15

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'entrefer (e) est en moyenne compris entre 0 et 100  $\mu\text{m}$ .

16. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que pour le développement de la réaction de greffage, on applique la face opposée à la face hydroxylée du substrat contre le rouleau chauffant.

20

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'on applique simultanément la lame d'air chaud de sorte à balayer la face traitée du substrat à contre-courant du sens de défilement du substrat.

25

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que l'on extrait l'acide chlorhydrique et le réactif de greffage résiduel en amont du rouleau chauffant.

19. Procédé selon l'une des revendications 10 à 18, caractérisé en ce que la température de la lame d'air chaud est supérieure à la température de la face hydroxylée du substrat pendant la réaction de greffage.

30

20. Procédé selon l'une des revendications 10 à 19, caractérisé en ce que l'étape (a) d'application du réactif sur la face hydroxylée du substrat est mise en œuvre par flexographie ou par héliographie.

- 5           21. Procédé selon l'une des revendications 10 à 20, caractérisé en ce que le substrat (S) est un matériau cellulosique dont une face (Fh) est enduite d'un film d'alcool polyvinylique (PVA), et en ce que le réactif de greffage comprend du chlorure d'acide stéarique ou du chlorure d'acide palmitique

FIG. 1

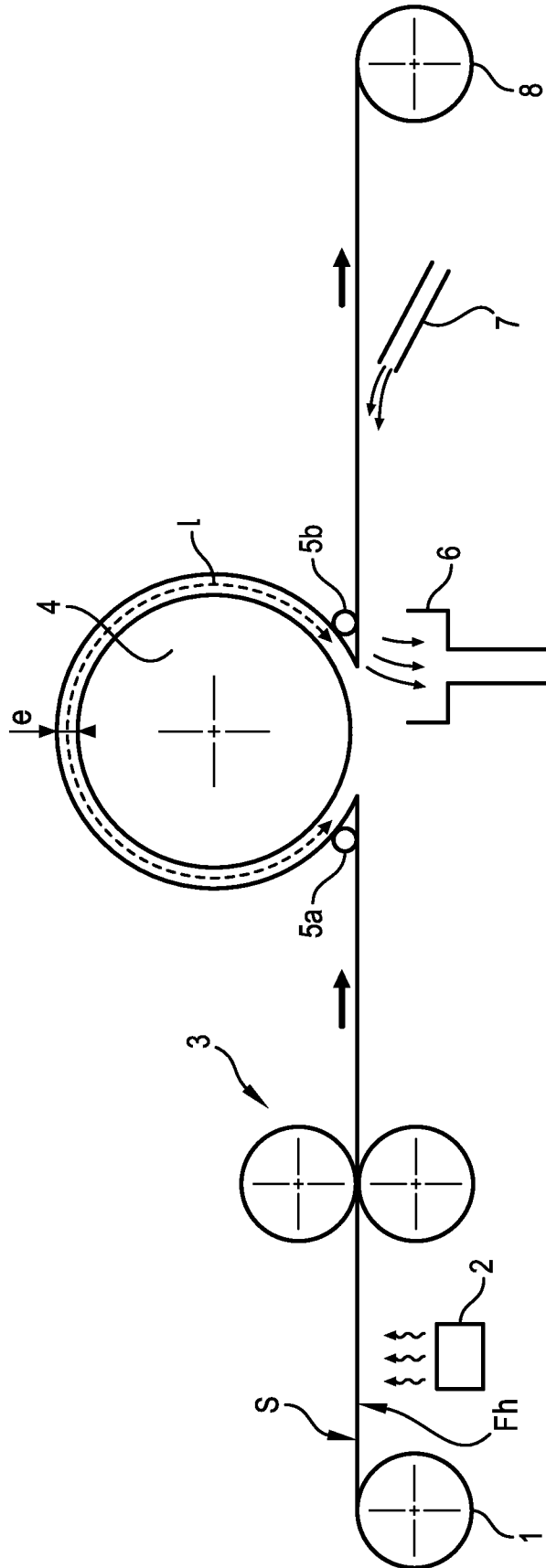


FIG. 2

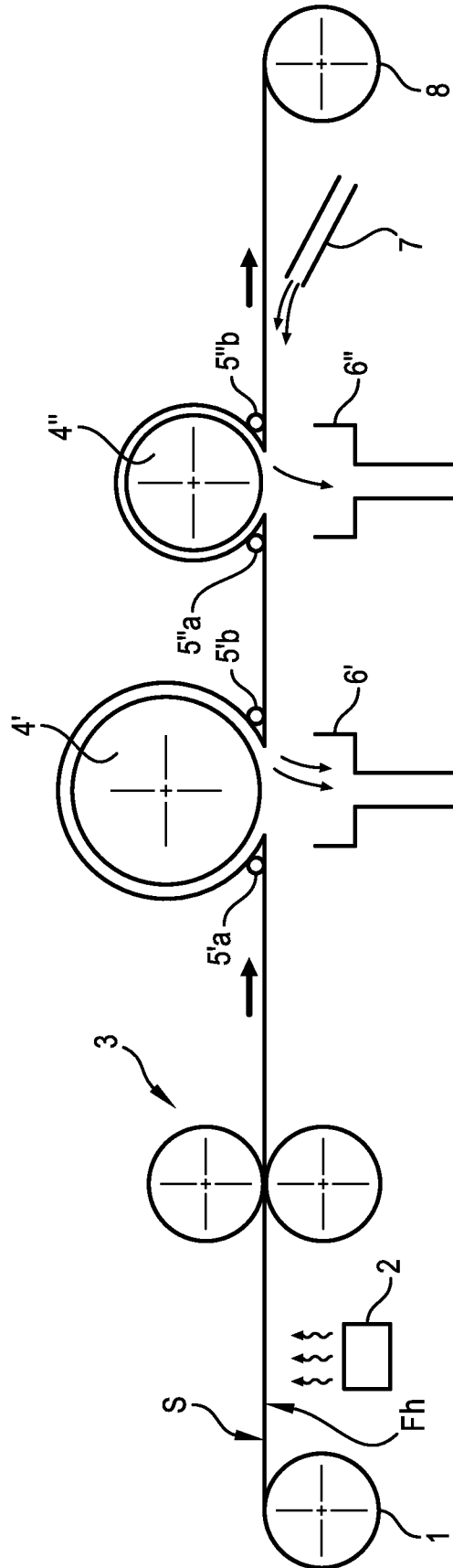
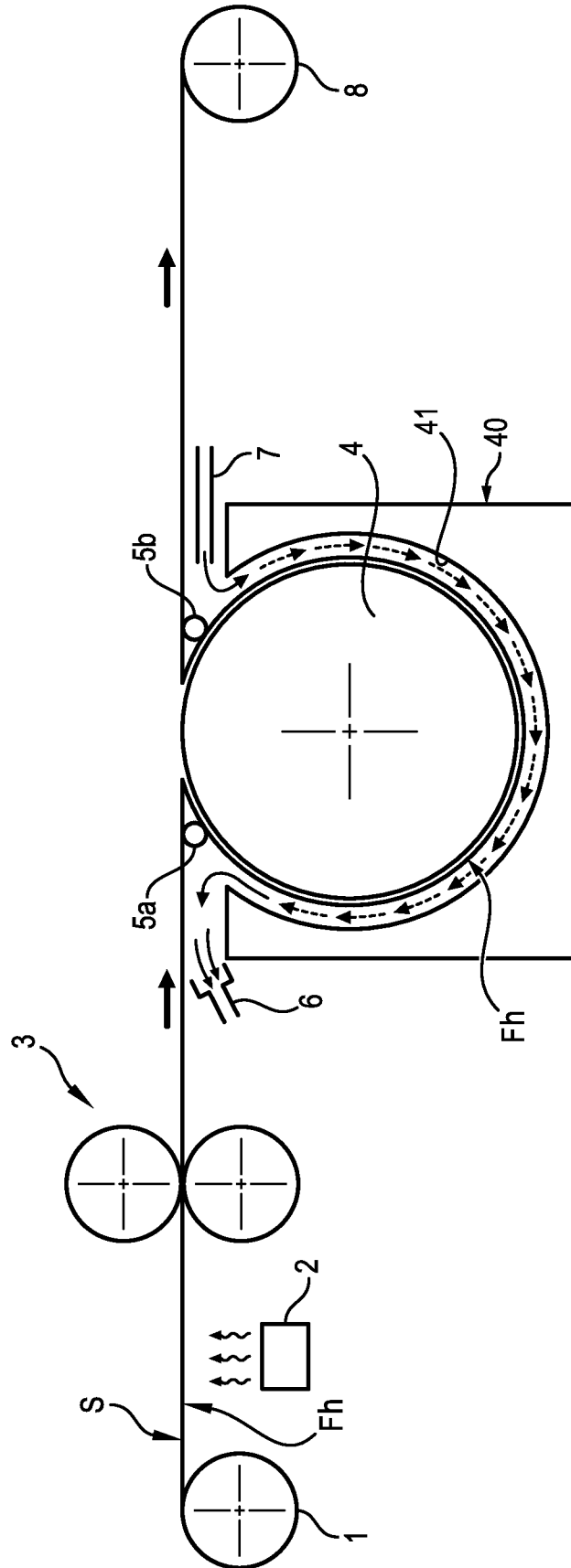


FIG. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2011/070202

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C08J7/14 D21H21/16  
ADD.  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED  
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C08J D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | WO 2009/083525 A1 (CT TECH DU PAPIER [FR];<br>CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; STINGA<br>NICOLETA C) 9 July 2009 (2009-07-09)<br>cited in the application<br>page 1, line 4 - line 9<br>page 16, line 11 - page 17, line 7; claims<br>12,15<br><br>-----<br><br>-/-- | 1-21                  |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

|  |  |
|--|--|
| Date of the actual completion of the international search<br><br>7 February 2012   | Date of mailing of the international search report<br><br>15/02/2012 |
| Name and mailing address of the ISA/<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Authorized officer<br><br>Attalla, Giancarlo                         |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2011/070202

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |  |                       |
|--|--|-----------------------|
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
| A  | <p>Nicoleta Camelia Stinga: "Utilisation de la chimie chromatogénique pour la conception et la réalisation de matériaux cellulés barrières à l'eau, aux graisses et aux gaz",</p> <p>2 February 2010 (2010-02-02), XP002644340, Retrieved from the Internet:<br/>URL: <a href="http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00452688_v1/">http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00452688_v1/</a><br/>[retrieved on 2011-06-22]<br/>abstract<br/>&amp;</p> <p>2 February 2010 (2010-02-02), Retrieved from the Internet:<br/>URL: <a href="http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/45/26/88/PDF/These_Camelia_Stinga.pdf">http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/45/26/88/PDF/These_Camelia_Stinga.pdf</a><br/>[retrieved on 2011-06-22]</p> <p>-----</p> | 1-21                  |
| A  | <p>WO 98/14661 A1 (GHELANI MEENA PARESH [GB]; KAPADIA SURESH BABUBHAI [IN])<br/>9 April 1998 (1998-04-09)<br/>page 5, line 3 - page 6, line 4; figure</p> <p>-----</p>   | 1,10                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/070202

| Patent document<br>cited in search report |    | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|----|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 2009083525                             | A1 | 09-07-2009          | CA 2710894 A1              | 09-07-2009          |
|   |    |                     | CN 101965263 A             | 02-02-2011          |
|   |    |                     | EP 2231401 A1              | 29-09-2010          |
|   |    |                     | FR 2925910 A1              | 03-07-2009          |
|   |    |                     | JP 2011508038 A            | 10-03-2011          |
|   |    |                     | US 2011014458 A1           | 20-01-2011          |
|   |    |                     | WO 2009083525 A1           | 09-07-2009          |
| -----                                     |    |                     |                            |                     |
| WO 9814661                                | A1 | 09-04-1998          | AU 7138496 A               | 24-04-1998          |
|   |    |                     | WO 9814661 A1              | 09-04-1998          |
| -----                                     |    |                     |                            |                     |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2011/070202

| A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE<br>INV. C08J/14 D21H21/16<br>ADD.  |   |  |  |   |
|---|---|--|--|---|
| Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB   |   |  |  |   |
| B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE   |   |  |  |   |
| Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)<br>C08J D21H  |   |  |  |   |
| Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche   |   |  |  |   |
| Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)<br>EPO-Internal, WPI Data   |   |  |  |   |
| C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS  |   |  |  |   |
| Catégorie*  | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents  | no. des revendications visées  |  |   |
| A   | WO 2009/083525 A1 (CT TECH DU PAPIER [FR];<br>CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; STINGA<br>NICOLETA C) 9 juillet 2009 (2009-07-09)<br>cité dans la demande<br>page 1, ligne 4 - ligne 9<br>page 16, ligne 11 - page 17, ligne 7;<br>revendications 12,15<br>-----<br>-/--   | 1-21   |  |   |
| <table border="0"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents                 </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe                 </td> </tr> </table>  |   |  | <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents   | <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe  |
| <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents  | <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe  |  |  |   |
| * Catégories spéciales de documents cités:  |   |  |  |   |
| <table border="0"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;">                     "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent<br/>                     "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date<br/>                     "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)<br/>                     "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens<br/>                     "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée                 </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;">                     "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention<br/>                     "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément<br/>                     "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier<br/>                     "&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets                 </td> </tr> </table> |   |  | "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent<br>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date<br>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)<br>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens<br>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée | "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention<br>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément<br>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier<br>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets |
| "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent<br>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date<br>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)<br>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens<br>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée  | "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention<br>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément<br>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier<br>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets |  |  |   |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée<br><br>7 février 2012   |   | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale<br><br>15/02/2012 |  |   |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale<br>Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016  |   | Fonctionnaire autorisé<br><br>Attalla, Giancarlo                                   |  |   |

| C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS |  |                               |
|---|--|-------------------------------|
| Catégorie*                                      | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents   | no. des revendications visées |
| A   | <p>Nicoleta Camelia Stinga: "Utilisation de la chimie chromatogénique pour la conception et la réalisation de matériaux cellulés barrières à l'eau, aux graisses et aux gaz",</p> <p>2 février 2010 (2010-02-02), XP002644340, Extrait de l'Internet:<br/>                     URL:http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00452688_v1/<br/>                     [extrait le 2011-06-22]<br/>                     abrégé<br/>                     &amp;</p> <p>2 février 2010 (2010-02-02), Extrait de l'Internet:<br/>                     URL:http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/45/26/88/PDF/These_Camelia_Stinga.pdf<br/>                     [extrait le 2011-06-22]</p> | 1-21                          |
| A   | <p>-----</p> <p>WO 98/14661 A1 (GHELANI MEENA PARESH [GB]; KAPADIA SURESH BABUBHAI [IN])<br/>                     9 avril 1998 (1998-04-09)<br/>                     page 5, ligne 3 - page 6, ligne 4; figure</p> <p>-----</p>  | 1,10                          |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2011/070202

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| WO 2009083525                                   | A1                     | 09-07-2009                              | CA 2710894 A1          |
|   |                        |   | CN 101965263 A         |
|   |                        |   | EP 2231401 A1          |
|   |                        |   | FR 2925910 A1          |
|   |                        |   | JP 2011508038 A        |
|   |                        |   | US 2011014458 A1       |
|   |                        |   | WO 2009083525 A1       |
| -----   |                        |   |                        |
| WO 9814661                                      | A1                     | 09-04-1998                              | AU 7138496 A           |
|   |                        |   | WO 9814661 A1          |
| -----   |                        |   |                        |