

⑭

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑮ Date de dépôt : 06.02.91.

⑯ Priorité :

⑰ Date de la mise à disposition du public de la demande : 07.08.92 Bulletin 92/32.

⑱ Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑲ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑳ Demandeur(s) : DELORME Jean — FR.

㉑ Inventeur(s) : DELORME Jean.

㉒ Titulaire(s) :

㉓ Mandataire :

⑳ Procédé pour l'obtention de compositions thermoplastiques à base de lignine et produits en résultant.

㉑ L'invention concerne la plastification de la lignine, extraite du bois ou autres végétaux, dans le but de la rendre thermoplastique, afin qu'elle soit apte au moulage par injection, à l'extrusion et autres techniques appliquées aux polymères thermoplastiques.

Les plastifiants revendiqués sont essentiellement des cétones, des phénols ou des alcools lourds, liquides ou pouvant être liquéfiés à basse température, ayant un point d'ébullition égal ou supérieur à 170°C.

Le choix des plastifiants les plus efficaces porte principalement sur le camphre, son isomère, la fenchone, ou ses eutectiques avec les phénols tel que le thymol.

Les compositions obtenues peuvent être alliées avec d'autres polymères thermoplastiques.

Les produits obtenus sont tous thermoplastiques et utilisables comme tels.



PROCEDE POUR L'OBTENTION DE COMPOSITIONS THERMOPLASTIQUES
A BASE DE LIGNINE ET PRODUITS EN RESULTANT

1

La présente invention concerne le moyen de rendre la lignine thermoplastique, ce qui permet, notamment, de l'extruder ou de la mouler par injection.

Beaucoup de recherches ont été effectuées ,durant de nombreuses
5 années, en vue de rendre la lignine, sous-produit récupéré des
"eaux noires" dans la préparation de la cellulose à partir du
bois ou d'autres végétaux, suffisamment thermoplastique pour
qu'elle devienne moulable par injection ou extrudable. Aucun des
chercheurs n'y est parvenu jusqu'ici, et les seules compositions
10 industrialisées et commercialisées concernent des matériaux
thermodurcissables à base de phénol-formol, phénol-furfurol, ou
analogues, dans lesquelles la lignine ne joue qu'un rôle de
charge active grâce à sa possibilité de se combiner au formol à
travers ses fonctions phénoliques. Ces compositions peuvent être
15 mises en oeuvre uniquement par la technique lente du moulage par
compression; les déchets de moulage sont irrécupérables.

L'inventeur du présent procédé a découvert que la plasticité de
la lignine pouvait être révélée par l'incorporation d'un plasti-
fiant approprié, à tel point qu'il est devenu possible de la
20 mettre en oeuvre par les procédés classiques appliqués aux
résines thermoplastiques: moulage par injection, extrusion, etc

Le choix d'un plastifiant pour un polymère est limité par des
contingences/infranchissables, qu'il faut rappeler. Il doit :

a) être, de préférence, liquide à la température ambiante ou
25 avoir un point de fusion inférieur à celui du polymère, ou, en
tout cas, inférieur au point de décomposition éventuelle de ce
polymère.

b) avoir une faible tension de vapeur afin d'éviter qu'il s'éva-
pore au cours de la mise en oeuvre. Son point d'ébullition doit
30 être suffisamment élevé, de l'ordre de 170 à 180° C., au moins,
températures auxquelles sont souvent mises en oeuvre le plus
grand nombre des matières plastiques.

c) être solvant du polymère à une température inférieure à son
point d'ébullition et inférieure au point de décomposition
35 éventuelle de ce polymère.

d) ne pas donner lieu à exsudation ou efflorescence dans les mé-
langes où il est incorporé.

e) être stable dans les conditions d'utilisation des mélanges
plastiques.

40 f) être si possible inodore ou d'odeur faible et agréable.

.../...

g) ne pas être toxique, lacrymogène, suffocant, ou provocateur de phénomènes allergiques à son contact.

h) être insoluble dans l'eau.

i) sur le plan industriel, être un produit technique courant, à un prix abordable, c'est-à-dire ne pas être une curiosité de laboratoire.

Ces conditions provoquent l'élimination d'un grand nombre de produits chimiques.

10 Dans le cas de la lignine, l'inventeur a découvert que certaines cétones, de rares phénols et alcools remplissent les conditions précitées. La liste suivante, non limitative, donne des exemples de produits qui peuvent être utilisés comme plastifiants de la lignine.

	Noms des produits	Points de fusion	Points d'ébullition
15	<u>Cétones:</u>		
	Acétophénone	19°5	202°
	Benzalacétone	42°	260°
	Benzalacétophénone	58°	345°
	Benzophénone	26/48°	306°
20	Benzoylacétone	60°	260°
	Camphre	178°	204°
	Carvénone	-	237°
	Carvone	-	230°
	Dibutylcétone	- 6°	181°
25	Fenchone	6	193°
	4-méthylbenzophénone	59-60°	326°
	1-méthyl-2-cyclohexanone	- 14°	(162°)
	1-méthyl-4-cyclohexanone	-	(170°)
	Méthylnonylcétone	15°	225°
30	1-menthone	- 6°5	209°
	<u>Phénols:</u>		
	Thymol	51°5	233°5
	Anisol	- 37°	(154°)
	<u>Alcools:</u>		
35	Bornéol	208°	212°

Les méthylcyclohexanones donneraient de bons résultats exploitables si leurs points d'ébullition étaient un peu plus élevés. Elles peuvent être des adjuvants utiles.

40 De même, le bornéol, bien qu'ayant un point de fusion élevé, est utilisable dans des mélanges de plastifiants liquides.

.../...

Le camphre et son isomère, la fenchone, donnent des résultats excellents en respectant les conditions imposées précédemment. L'odeur caractéristique de ces deux cétones disparaît après incorporation dans la lignine, probablement par formation d'une
5 combinaison, peut-être un eutectique.

Les avantages d'emploi de ces deux cétones résident dans leurs points d'ébullition élevés, leur répulsivité pour l'eau, leur absence de toxicité, surtout après liaison avec la lignine, et des coûts tout-à-fait conciliables avec un bas prix de revient
10 exigé des produits finis.

Le point de fusion élevé du camphre n'est pas une gêne, car il peut être liquéfié à la température ambiante par addition d'une petite quantité de thymol qui provoque la formation d'un eutectique.

15 Les autres cétones de la liste précédente sont utilisables, mais leurs coûts sont généralement trop élevés pour permettre l'obtention de matériaux économiques.

Ces constatations préalables étant faites, l'inventeur a remarqué qu'il suffisait d'une petite quantité de l'un de ces composés
20 pour obtenir la plastification de la lignine, surtout si l'on désire obtenir des matériaux conservant une bonne rigidité.

Il a constaté qu'une proportion de 40 parties de cétones, éventuellement additionnées des phénols ou alcool mentionnés, pour 100 parties de lignine était un maximum, sinon on obtient des
25 matériaux pâteux, sans consistance.

Dans la pratique, une proportion comprise entre 2 et 30 de plastifiant selon l'invention, pour 100 parties de lignine, donne de bons résultats, le mélange à proportions intermédiaires, de 10 à 15 de plastifiant pour 100 de lignine étant celui le plus convenable pour la plupart des utilisations.
30

Les mélanges peuvent être effectués à froid dans un mélangeur simple, ou un malaxeur du type Werner, ou bien à chaud dans un ribbon-blender classique. Les mélanges sont ensuite extrudés en vue de l'homogénéisation et de la plastification, et granulés à
35 la sortie de la filière de l'extrudeuse ou par passage dans une granulatrice classique. Les mélanges peuvent aussi être traités sur laminoir, et passés ensuite à la berlingoteuse. Ces méthodes sont courantes dans l'industrie des plastiques.

Dans ces conditions, la formulation de base suivante donne une
40 poudre à mouler injectable ou extrudable, sans difficulté.

.../...

Exemple 1.-	Lignine	100 parties ,en poids
	Camphre	15 - -

Pour la commodité de la préparation, le camphre peut être additionné d'un peu de thymol, de manière à le liquéfier en formant un eutectique.

Exemple 2.-	Lignine	100 parties, en poids
	Camphre	10 - -
	Thymol	5 - -

L'emploi de l'isomère du camphre simplifie la préparation, la fenchone étant liquide à la température ambiante. En outre, son coût est inférieur à celui du camphre.

Exemple 3.-	Lignine	100 parties, en poids
	Fenchone	15 - -

Comme à toutes les matières plastiques, il peut être incorporé aux précédents mélanges des exemples 1), 2) et 3), des charges minérales ou végétales, des pigments et colorants, d'autres plastifiants classiques miscibles avec ceux de la lignine, et tous les types d'adjuvants habituellement utilisés dans cette industrie, sans modifier le principe de l'invention.

L'inventeur a également constaté que, en une période où la plupart des producteurs de plastiques prônent la formation d'alliage entre polymères afin de bénéficier des propriétés particulières à chacun des constituants, il était possible de préparer des alliages de la lignine plastifiée selon la présente invention, avec certains polymères tels que le polystyrène, le polyméthacrylate de méthyle, les polytéréphtalates d'éthylène ou de butylène ou d'autres polyesters thermoplastiques, ou avec le polychlorure de vinyle, ses copolymères, l'acétate de polyvinyle, les acétals polyvinyliques, le copolymère EVA, les polyoléfinés, etc.

Particulièrement intéressant, le fait que ces autres polymères peuvent être sous la forme de déchets récupérés et régénérés, donc très économiques. L'exemple 4 illustre un tel alliage.

Exemple 4.-	Lignine	100 parties en poids
	Fenchone	12,5 - -
	Polystyrène(déchet)	50 - -

Cette formulation peut être moulée par injection en donnant des articles rigides, très résistants. Le polystyrène peut être remplacé dans des proportions analogues par l'un des autres polymères précités. Les produits obtenus ont des propriétés intermédiaires entre celles des constituants de base.

.../...

Exemple 5.-	Lignine	100 parties, en poids		
	Camphre	10	-	-
	Thymol	5	-	-
	Polychlorure de vinyle	50	-	-

- 5 Le polymère allié à la lignine peut être ajouté directement dans le mélange de base ou être ajouté ultérieurement après obtention de la composition de lignine plastifiée. Le résultat est identique. L'addition ultérieure peut être avantageuse dans le cas où le polymère allié se trouve sous une forme granulée. S'il est en
- 10 poudre, il peut être incorporé directement.

Les produits obtenus selon ces exemples sont utilisables notamment pour la fabrication de profilés rigides pour le bâtiment tels que des profilés pour fenêtres, portes, etc, de pièces moulées par injection pour l'industrie automobile, d'isolateurs et

15 isolants moulés pour l'industrie électrique, particulièrement pour usages en extérieur (coffrets de compteurs, par exemple), d'emballages rigides, de boîtiers de machines ou appareils, etc

REVENDEICATIONS

1) Procédé pour l'obtention de compositions thermoplastiques à base de lignine consistant en l'incorporation à la lignine d'un plastifiant approprié, appartenant aux groupes des cétones, des phénols ou des alcools, dans une proportion
5 maximale de 40 parties de ces plastifiants pour 100 parties de lignine.

2) Procédé selon la revendication 1 dans lequel les plastifiants utilisés ont un point d'ébullition de l'ordre de 170 à 180 °C., au moins.

10 3) Procédé selon les revendications 1 et 2 dans lequel la plastification peut être effectuée par l'emploi d'un mélange des plastifiants en vue de liquéfier un produit solide en exploitant sa propriété de former un eutectique avec d'autres composés, par exemple le mélange de camphre et de thymol, en
15 toutes proportions, ou sa solubilité en un autre plastifiant, comme dans le cas du bornéol.

4) Procédé selon les revendications précédentes caractérisé par l'emploi d'une proportion de plastifiant comprise entre 2 et 30 parties pour 100 parties de lignine, avec une
20 préférence pour les proportions de 10 à 15 de plastifiant pour 100 parties de lignine.

5) Procédé selon les revendications précédentes mis en oeuvre par mélange des composants à froid dans un mélangeur simple, ou un malaxeur du type Werner, ou bien à chaud dans un
25 ribbon-blender classique, ces mélanges étant ensuite extrudés et granulés par passage dans une granulatrice classique; ou, encore par traitement sur laminoir et passage subséquent dans une berlingoteuse.

6) Procédé selon les revendications 1 et 2 utilisant comme
30 plastifiant préférentiel, le camphre ou son isomère, la fenchone.

7) Procédé selon les revendications précédentes comportant l'incorporation aux compositions de lignine plastifiée, de tout additif habituellement utilisé dans l'industrie plastique, tel
35 que des charges minérales ou végétales, des pigments et colorants, sans modifier la nature de l'invention.

8) Procédé selon la revendication 7 comportant l'incorporation éventuelle, aux compositions de lignine, d'autres polymères thermoplastiques, tels que : polystyrène, polyméthacrylate de méthyle, polytéréphtalate d'éthylène ou de butylène, 5 polychlorure de vinyle, ou ses copolymères, acétate de polyvinyle, acétals polyvinyliques, EVA, polyoléfines, en proportions de 50 parties du polymère additionnel pour 100 parties de lignine, ou dans des proportions analogues, ces polymères pouvant être des déchets récupérés et régénérés.

10 9 Procédé selon les revendications précédentes conduisant à des compositions thermoplastiques pouvant être moulées par injection ou bien extrudées selon les techniques classiques en donnant des produits finis utilisables, par exemple, sous la forme de profilés rigides pour le bâtiment, de pièces mou- 15 lées pour l'industrie automobile, pour l'isolation électrique, pour l'emballage, pour des boîtiers de machines ou d'appareils, etc

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FR 9101701
FA 465932

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 62, no. 9, 26 Avril 1965, Columbus, Ohio, US; abstract no. G-H, SOLECHNIK ET AL: 'Manufacture of plastic-like wood products' colonne 10662 ; Izv Vysshikh Uchebn. Zvadenii, Lesn. Zh. 7(5) 145-8 (1964) * abrégé *	1-4
X	TAPPI JOURNAL vol. 48, no. 2, Février 1965, ATLANTA US pages 110 - 2; KLEINERT & MARACCINI: 'plasticization of lignin in wood by sorption of phenol' * page 111, colonne GAUC, ligne 11 - colonne DROI, ligne 1 *	1-4
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C08K C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
15 AVRIL 1992		D. Schüler
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

EPO FORM 1503 03.82 (F0413)