

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 578 247**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **86 02911**

⑤① Int Cl* : C 07 C 51/09.

①② **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②② Date de dépôt : 3 mars 1986.

③⑦ Priorité : FI, 4 mars 1985, n° 850863.

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 36 du 5 septembre 1986.

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦① Demandeur(s) : *Société dite : KEMIRA OY. — FI.*

⑦② Inventeur(s) : Rainer Ekman, Christer Eckerman, Tapio
Mattila et Elias Suokas.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Cabinet Armand Kohn.

⑤④ Conversion de substances végétales en produits chimiques.

⑤⑦ Procédé de conversion de biopolyesters comprenant des
hydroxyacides à chaîne linéaire monomères renfermant de 10 à
40 atomes de carbone, comme la subérine et la cutine, en un
mélange simple d'acides organiques et de leurs sels, ne renfer-
mant que quelques constituants principaux.

Il consiste à effectuer une dépolymérisation au moyen d'un
acide ou d'un alcali, suivie d'une oxydation avec un puissant
oxydant, ou un alcali fortement déshydratant à température
élevée.

On obtient avec de bons rendements un nombre relative-
ment restreint d'acides et de diacides.

FR 2 578 247 - A1

La présente invention se rapporte à un procédé de conversion de substances végétales en produits chimiques, et concerne plus particulièrement un procédé pour convertir des biopolyesters complexes, comprenant des monomères hydroxy acides à chaîne linéaire renfermant de 10 à 40 atomes de carbone, comme la subérine et la cutine, en simple mélange d'acides organiques et de leurs sels renfermant seulement quelques composés principaux.

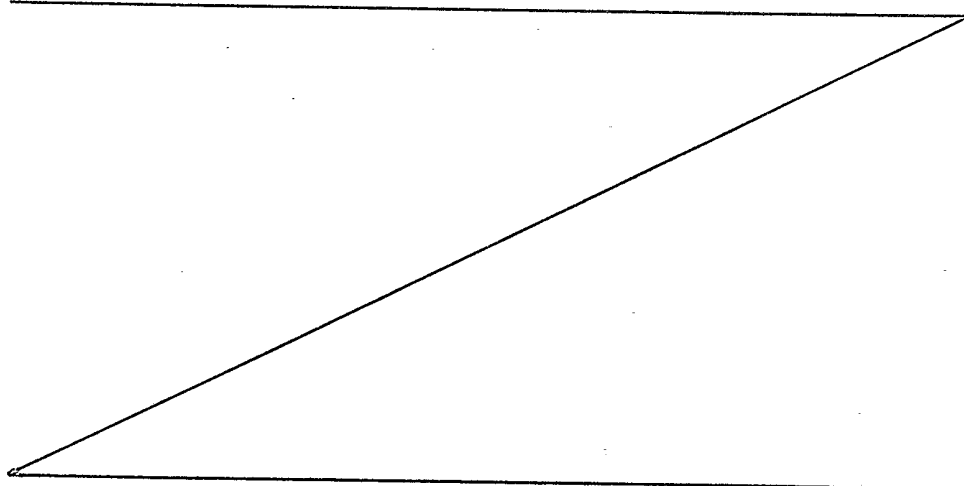
L'invention consiste en particulier à produire à partir de produits secondaires de l'industrie forestière comme écorce de bouleau, liège de chêne et substances brutes similaires renfermant de la subérine et de la cutine, des mélanges de produits chimiques simples contenant en tant que constituants principaux des acides organiques intéressants, et leurs sels, à partir desquels ces constituants intéressants peuvent être recueillis par des procédés de séparation connus en soi.

En premier lieu, pour simplifier, on ne s'occupe que de l'écorce de bouleau, mais le traitement d'autres organismes végétaux renfermant de la subérine et de la cutine, dont il est question par exemple dans la publication de Kolattukudy (Science 208, 990 (1980)), est analogue à celui de l'écorce de bouleau.

25

30

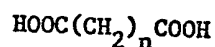
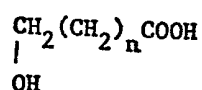
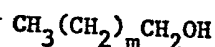
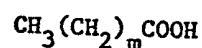
35



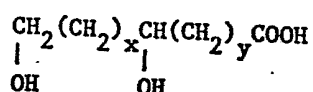
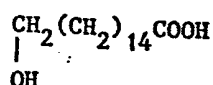
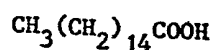
Selon Kolattukudy la subérine et la cutine ont les compositions structurales monomères suivantes:

Subérine

Principaux monomères



(m=18-30; n=14-20)

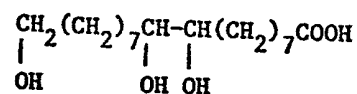
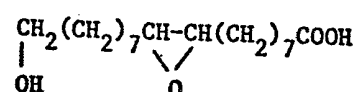
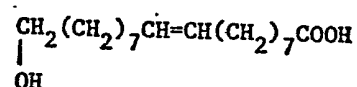
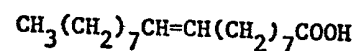


(y=8,7,6 ou 5; x+y=13)

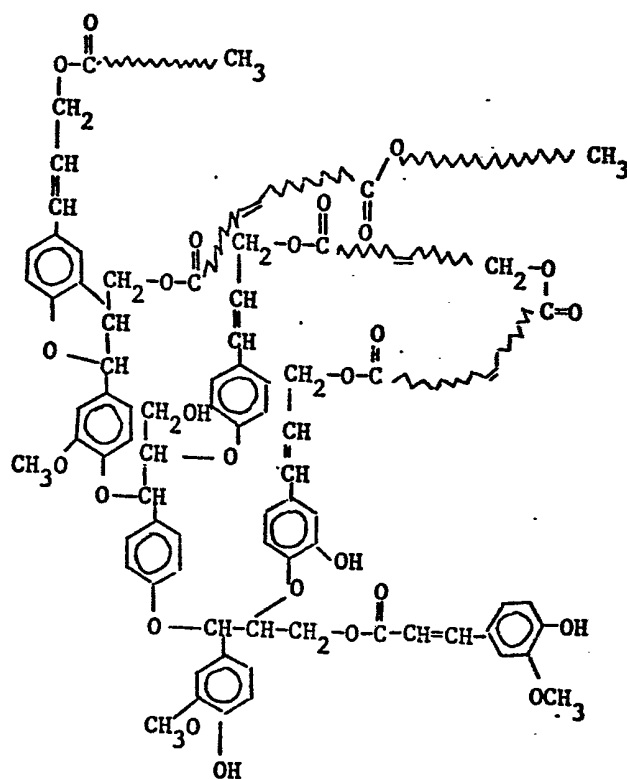
Cutine

Principaux monomères

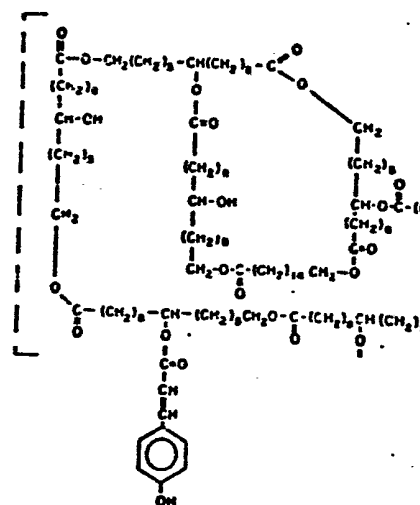
Acides en C₁₇



Polymère



Polymère



Les procédés antérieurs de décomposition et de séparation de la subérine en ses constituants comprennent par exemple, l'hydrolyse alcaline, l'estérification d'échange catalysée par les acides ou les alcalis, ou bien la
5 réduction par l'hydrure de lithium aluminium (P. J. Holloway dans "Plant Cuticle", Editeurs D.F. Cutter, K.L.Ahein et C.E. Price, Linnean Society Symposium Series N°10, Academic Press, Londres 1982).

Il est possible, par ces procédés, de produire à partir
10 d'écorce de bouleau des acides hydroxy carboxyliques monomères, en les séparant des autres constituants principaux de l'écorce de bouleau, c'est-à-dire la bétuline et la partie non aliphatique. Toutefois, le mélange des acides organiques obtenu est très complexe et il est difficile de
15 le séparer en ses constituants, ce qui constitue l'un des plus grands inconvénients des produits chimiques provenant de la nature, au point de vue économique. Les essais pour utiliser la lignine par décomposition en constituants simples, en constitue un bon exemple.

20 La présente invention permet d'éviter ces inconvénients de l'art antérieur, et de décomposer la subérine de l'écorce de bouleau en un mélange de quelques constituants nettement plus simples, pouvant être facilement séparés en fractions utilisables.

25 Le nouveau procédé selon la présente invention de conversion de biopolyesters comprenant des hydroxyacides à chaîne linéaire monomères renfermant de 10 à 40 atomes de carbone, comme la subérine et la cutine, en un mélange simple d'acides organiques et de leurs sels ne ren-
30 fermant que quelques constituants principaux, est caractérisé en ce qu'on effectue une dépolymérisation au moyen d'un acide ou d'un alcali, et une oxydation avec un puissant oxydant ou un alcali fortement déshydratant, à température élevée. On peut opérer soit directement sur la sub-
35 stance brute, soit après avoir exposé celle-ci à une hy-

drolyse acide ou alcaline dans une solution organique polaire et/ou de l'eau, après quoi l'oxydation est réalisée sur le mélange monomère ainsi séparé des solides.

L'oxydation déshydratante peut s'effectuer avec
5 de l'hydroxyde de sodium ou de potassium, ou bien leur mélange, à une température si élevée que l'alcali se trouve à l'état fondu, entre 200° et 400°C, de préférence entre 280° et 350°C, ou dans une solution d'alcali forte, l'augmentation de la température à un niveau suffisant pouvant
10 entraîner l'utilisation d'un excès de pression pour empêcher l'évaporation de l'eau.

Lorsque la subérine est d'abord traitée avec de l'acide ou de l'alcali dans l'eau, un alcool inférieur ou leur mélange, on obtient un mélange compliqué d'acides hydroxy
15 et dicarboxyliques ou leurs esters d'alcool inférieur, puis, ultérieurement un mélange simple d'acides carboxyliques par oxydation conformément à l'invention au moyen d'oxydants énergiques comme permanganate de potassium, acide nitrique, tétraoxyde de ruthénium, ozone, acide chromique, et similaire, ou par oxydation déshydratante à température élevée
20 dans un alcali fort. Le mélange obtenu par ce procédé est, comme on le verra plus loin, simple quant à sa composition, et intéressant pour la préparation de certains acides mono- et dicarboxyliques. Le procédé selon l'invention sera décrit
25 crit plus en détail par la suite.

Dans différents domaines industriels où l'on utilise le bouleau comme matière première de différentes sortes de procédés d'amélioration, il se forme de grandes quantités d'écorce de bouleau. Ces domaines industriels
30 sont ceux de la pâte, de la scierie, du contre-plaqué, de l'aggloméré et de l'ameublement, dans lesquels on amasse souvent de grandes quantités d'écorce de bouleau dans des décharges. L'écorce de chêne est formée dans l'industrie utilisant du chêne et comme résidu lors de l'amélioration
35 du liège du chêne-liège.

Les principaux constituants de la couche externe de l'écorce de bouleau sont un biopolyester (la subérine), des alcools triterpenti-
5 niques, ainsi qu'un mélange comprenant principalement des composés polymères renfermant entre autres choses des constituants phénoliques. La subérine et les alcools triterpenti-
10 niques forment ensemble environ 60% en poids de l'enveloppe externe du bouleau, l'écorce de bouleau. Les alcools triterpenti-
15 niques peuvent être éliminés par extraction au moyen d'un solvant organique. Comme la subérine est pratiquement insoluble dans les solvants organiques, on peut la concentrer en un résidu d'extraction solide. La quantité de subérine s'élève ainsi à environ 50% en poids de l'écorce de bouleau extraite. Il a été dit plus haut que la subérine est un polyester qui
20 comprend des ω -hydroxy acides gras polymérisés, à chaîne linéaire, en C_{16} à C_{24} , pairs, dont certains comprennent en outre des groupements hydroxyle ou époxy au milieu de la chaîne carbonée, aussi bien que des acides ω -dicarboxyliques. Le constituant monomère le plus important est
25 l'acide époxy-9,10 hydroxy-18 octadécanoïque, qui correspond à environ 30 à 43% de la composition en monomères.

La subérine peut être hydrolysée en ses constituants monomères à la fois par des acides et des alcalis, en solution aqueuse et dans des solvants organiques polaires.
25 La sélectivité de l'hydrolyse peut être ajustée par réglage de la concentration de l'acide ou de l'alcali, des conditions de réaction et du solvant, afin d'obtenir le résultat final voulu dans chaque cas.

Une hydrolyse complète de la subérine avec de
30 l'hydroxyde d'alcali 0,5M en solution à 95% dans un alcool inférieur, donne environ 500 g de monomères à partir de 1 kg d'écorce de bouleau extraite. La composition du mélange monomère obtenu est indiquée dans le tableau 1. Ainsi qu'on peut le constater, dans ce mélange les constituants
35 en quantités les plus fortes sont l'acide époxy-9,10 hydro-

xy-18 octadécanoïque et l'acide hydroxy-22 docosanoïque.

Un résultat similaire est obtenu par hydrolyse acide dans une solution d'un alcool inférieur, avec la différence que les produits sont des esters de cet alcool et
5 que le groupe époxy-9,10 a réagi en donnant des dérivés 9(10)-méthoxy 10(9)-hydroxy et dihydroxy-9,10, aussi bien que des produits reproduisant le groupe époxy. Des hydrolyses décrites ci-dessus peuvent être réalisées également sur de l'écorce de bouleau n'ayant pas subi d'extraction,
10 avec des résultats similaires.

Le mélange monomère obtenu par les procédés d'hydrolyse décrits plus haut, sur écorce de bouleau extraite ou non, peut être ultérieurement traité de manière à ce que les groupes hydroxyle terminaux qu'il renferme soient
15 convertis en groupes acide carboxylique, et que des groupes acides dicarboxyliques se forment du fait de l'oxydation des groupes fonctionnels sus-nommés dans la chaîne carbonée et de la rupture de cette dernière. Les procédés de traitement entrant en jeu peuvent être choisis parmi les
20 oxydations par différents oxydants puissants comme permanganate de potassium, acide nitrique, tétraoxyde de ruthénium, ozone ou acide chromique, ou par oxydation sous déshydratation dans un alcali puissant à température élevée (alcali fondu). Chimiquement, il se produit au cours de ces procédés
25 de traitement une oxydation des alcools en acides carboxyliques.

Les procédés sus-mentionnés produisent à partir du monomère complexe de subérine, selon le procédé utilisé, seulement des acides dicarboxyliques saturés, à chaîne linéaire (tableau 4), ou bien, si on utilise de l'alcali comme oxydant, du fait du mécanisme, également des mono-acides à chaîne courte (tableau 3). Ainsi qu'il ressort des tableaux 3 et 4, le mélange a été considérablement simplifié et concentré au regard de certains acides et le mélange a
35 été amené à un état tel, qu'un raffinage ultérieur puisse

être réalisé par des moyens classiques.

Le mélange acide obtenu par le procédé selon l'invention peut être divisé en ses constituants par des procédés classiques, par exemple par cristallisation à partir de solvants organiques ou par extraction liquide-liquide. Les acides gras à chaîne courte peuvent également être distillés à partir des mélanges d'acides dicarboxyliques, à pression sous-atmosphérique, puis les acides dicarboxyliques sont séparés, par exemple selon leur longueur de chaîne par cristallisation fractionnée, ou par distillation à pression sous-atmosphérique en deux fractions, diacide nonanoïque (acide azélaïque) et le mélange de diacides hexadécanoïque-docosanoïque, qui déjà tel quel sont techniquement intéressants pour la préparation de différents dérivés.

L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples non limitatifs suivants.

EXEMPLE 1 (Art antérieur)

10 g d'écorce de bouleau broyée et extraite, sont chargés dans une colonne de 500 ml, équipée d'un réfrigérant à reflux et d'un mélangeur magnétique. On introduit dans la colonne 250 ml de solution d'hydroxyde de sodium 0,5 M dans de l'éthanol à 90% et l'on porte ce mélange à reflux pendant une heure. Après quoi, on filtre le précipité et le lave avec de l'éthanol chaud à l'état chaud, et les monomères provenant de la solution, sont analysés par chromatographie gazeuse après acidification et extraction à l'éther, en tant que dérivés éther de silyle des esters méthyliques. Le rendement en monomères dépasse 90%, rapporté à la subérine sèche. La composition du produit obtenu est indiquée dans le tableau 1, et son traitement se poursuit comme dans l'exemple 4.

EXEMPLE 2 (Art antérieur)

On répète l'hydrolyse comme dans l'exemple précédent, mais en remplaçant l'éthanol par de l'eau, et avec une durée de

réaction de 3 heures. Le rendement en monomères dépasse 95%, rapporté à la subérine sèche. La composition en monomères de subérine de l'hydrolysate obtenu est indiquée dans le tableau 1.

5 EXEMPLE 3

On charge 2 g d'écorce de bouleau extraite dans une colonne de 250 ml, équipée d'un réfrigérant à reflux et d'un mélangeur magnétique. On introduit ensuite 90 ml de méthanol et 10 ml de H_2SO_4 à 96%, et l'on porte le
10 mélange à reflux pendant 3 heures. Les esters méthyliques des monomères de la subérine sont analysés par chromatographie gazeuse après silylation. Le rendement en esters méthyliques des monomères est de l'ordre de 90%. La composition du produit obtenu est indiquée dans le tableau
15 2.

EXEMPLE 4

On ajoute au mélange (0,5 g) obtenu dans l'exemple 1, 3 g d'hydroxyde de potassium dissous dans 2 ml d'eau. On chauffe ce mélange sous agitation dans un creuset de nickel
20 dans un bain d'étain à une température de 330°C, pendant 15 minutes. Les acides carboxyliques obtenus sont analysés par chromatographie gazeuse, sous forme d'esters méthyliques. Le rendement de la réaction rapporté aux monomères libres est de 90%. La composition du produit obtenu
25 est indiquée dans le tableau 3. Lorsque la charge est supérieure, il est possible d'opérer avec des quantités d'alcali sensiblement équivalentes, remarquablement plus faibles.

EXEMPLE 5

30 A de la poudre de liège finement broyé (0,5 g) on ajoute 3 g d'hydroxyde de potassium dissous dans 2 ml d'eau. Ce mélange est chauffé dans un creuset de nickel dans un bain d'étain à une température de 330°C, pendant 15 minutes. Les acides carboxyliques obtenus sont analysés, après mé-
35 thylation, par chromatographie gazeuse. Le rendement de

la réaction, rapporté à la subérine du liège est de l'ordre de 90%. La composition des acides carboxyliques obtenus est indiquée dans le tableau 3. Lorsque la charge est supérieure, il est possible d'opérer avec des quantités d'alcali sensiblement équivalentes, remarquablement plus faibles.

EXEMPLE 6

On ajoute, au mélange obtenu dans l'exemple 1 (0,5 g), 3 ml de solution 1 N d'hydroxyde de sodium, et l'on porte à reflux pendant 16 heures. Après quoi on introduit dans le mélange 15 ml de solution aqueuse 0,5 M de permanganate de potassium, et l'on chauffe à 50°C pendant 30 minutes. La solution est acidifiée avec de l'acide sulfurique 3 N, et est extraite à 5 reprises avec de l'éther avant d'être analysée comme dans l'exemple 5. La composition du mélange d'acides carboxyliques obtenu est indiquée dans le tableau 4.

EXEMPLE 7

A 9,2 g du mélange de monomères de subérine, obtenu dans l'exemple 1, on ajoute 3 ml d'eau, et le pH du mélange est ajusté à 3,5 au moyen de H_2SO_4 à 50%. Les acides de la subérine libérés sont extraits à l'éther, et la solution étherée est évaporée à siccité. Le résidu de l'évaporation est dissous dans 5 ml d'acétone et à la solution obtenue on ajoute goutte-à-goutte du réactif de Jones jusqu'à ce que la coloration de l'oxydant demeure stable dans la solution. Le réactif de Jones est préparé par dissolution de 26,72 de trioxyde de chrome dans 100 ml d'acide sulfurique, obtenu par dilution avec de l'eau à 100 ml de 23 ml de H_2SO_4 concentré. Au cours de l'oxydation, la réaction est contrôlée par chromatographie gazeuse comme présenté plus haut. Les compositions des produits obtenus avec des oxydants puissants sont indiquées dans le tableau 4.

TABLEAU 1

Composition des produits obtenus par hydrolyse
de la subérine d'écorce de bouleau

		<u>Exemple 1</u> <u>Exemple 2</u>	
5	<u>Acide carboxylique</u>		
	Acide octadécène-9 dioïque	4,7	4,2
	Acide hydroxy-18 octadécène-9 oïque	12,2	11,7
	Acide époxy-9,10 hydroxy-18 octadécanoïque	39,2	19,8
10	Acide trihydroxy-9,10,18 octadécanoïque	8,4	28,8
	Acide docosanedioïque	8,2	8,1
	Acide hydroxy-22 docosanoïque	13,9	13,3
	Autres acides en C ₁₆ à C ₂₄	<u>13,4</u>	<u>14,1</u>
15		100,0	100,0

TABLEAU 2

Composition des produits obtenus par méthanolyse
acide de la subérine d'écorce de bouleau

		<u>Pourcentage du mélange</u>
20	<u>Ester d'acide carboxylique</u>	
	Octadécène-9 dioate de méthyle	4,6
	Hydroxy-18 octadécène-9 oate de méthyle	11,2
25	Méthoxy-9(10) dihydroxy-10(9),18 octadécanoate de méthyle	29,8
	Trihydroxy-9,10,18 octadécanoate de méthyle	13,8
	Docosanedioate de méthyle	8,0
30	Hydroxy-22 docosanoate de méthyle	11,9
	Autres esters méthyliques en C ₁₆ à C ₂₄	<u>20,7</u>
		100,0

TABLEAU 3

Composition des produits obtenus avec de l'alcali fondu
à partir de subérine d'écorce de bouleau
et de liège

5	-----		
	<u>Acide carboxylique</u>	<u>Exemple 4</u>	<u>Exemple 5</u>
	Acide octanedioïque	13,5	5,5
	Acide nonanedioïque	24,4	16,9
	Acide décanedioïque	2,3	2,0
10	Acide hexadécanedioïque	15,0	17,0
	Acide octadécanedioïque	3,2	2,1
	Acide eicosanedioïque	3,6	2,6
	Acide docosanedioïque	20,8	24,1
	Autres acides	17,2	29,8
15	-----		
		100,0	100,0

TABLEAU 4

Composition des produits obtenus avec des oxydants puissants
à partir de subérine d'écorce de bouleau

	<u>Acide carboxylique</u>	<u>Pourcentage du mélange</u>	
		<u>KMnO₄</u>	<u>Acide chromique</u>
	Acide heptanedioïque	9,3	1,0
25	Acide octanedioïque	46,2	12,9
	Acide nonanedioïque	15,7	48,5
	Autres acides*	24,9	37,6

		100,0	100,0

30

*) comprend comme constituants principaux les acides
eicosanedioïque et docosanedioïque.

Revendications

1. Procédé de conversion de biopolyesters comprenant des hydroxy-acides monomères à chaîne linéaire renfermant de 10 à 40 atomes de carbone, comme la subérine et la cutine, en un mélange simple d'acides organiques et de leurs sels ne renfermant que quelques constituants principaux, caractérisé en ce qu'on effectue une dépolymérisation au moyen d'un acide ou d'un alcali, et une oxydation avec un oxydant puissant ou un alcali fortement déshydratant à température élevée.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'oxydation déshydratante est réalisée à l'aide d'hydroxyde de sodium, ou de potassium, ou du mélange des deux hydroxydes, entre 200° et 400°C, de préférence entre 280° et 350°C, en particulier vers 330°C.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'oxydation est réalisée avec un oxydant puissant, notamment dans une solution aqueuse de permanganate de potassium ou de l'acide chromique, à une température élevée si nécessaire, en particulier de l'ordre de 50°C.
4. Procédé selon une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on utilise comme source de biopolyester, de l'écorce de bouleau ou du liège de chêne, à l'état finement divisé.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la source de biopolyester a subi au préalable une extraction par un solvant organique.
6. Procédé selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la dépolymérisation comprend l'hydrolyse du biopolyester dans un solvant organique polaire acide ou alcalin, dans de l'eau, ou dans leur mélange, ainsi que la séparation des monomères obtenus du reste des solides.