

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication :
MA 37510 A1

(51) Cl. internationale :
C07D 215/00

(43) Date de publication :
30.06.2016

(21) N° Dépôt :
37510

(22) Date de Dépôt :
11.11.2014

(71) Demandeur(s) :
MASCIR (MORROCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE INNOVATION & RESEARCH), RUE MOHAMED EL JAZOULI, MADINAT AL IRFANE RABAT 10100 (MA)

(72) Inventeur(s) :
BOUHfid RACHID ; QAISS ABOU EL KACEM

(74) Mandataire :
ABDELHAQ AMMANI

(54) Titre : **SURFACTANT DERIVE DU QUINOLINIUM POUR LA MODIFICATION D'ARGILE**

(57) Abrégé : Un nanocomposite fi base d'un polymère thermoplastique et d'argile modifiée par un surfactant de la famille de d'alkyl styryl quinolinium ayant une bonne stabilité thermique et des propriétés mécaniques améliorées.

ABRÉGÉ

Un nanocomposite à base d'un polymère thermoplastique et d'argile modifiée par un surfactant de la famille de d'alkyl styryl quinolinium ayant une bonne stabilité thermique et des propriétés mécaniques améliorées.

Surfactant dérivé du quinolinium pour la modification d'argile

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne un nouveau matériau nanocomposite à base de polymère et d'argile modifiée par différente gamme de surfactants dérivés de styryl-quinolinium ayant une bonne stabilité thermique et des propriétés mécaniques améliorées.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE

En raison de son abondance dans la nature, sa structure particulière et sa composition chimique, l'argile a suscité un intérêt important du point de vue ingénierie et scientifiques. Les minéraux argileux sont fréquemment utilisés pour préparer des nanocomposites et de nos jours beaucoup de travaux sont disponibles sur ce sujet [1-8].

L'incorporation d'argile dans des matrices polymères conduit à des nanocomposites de polymères avec des propriétés améliorées telles que la stabilité dimensionnelle, résistance à la chaleur, réduit la perméabilité aux gaz, de haute finition de surface et de détournement et à certaines amélioration de mesure des propriétés mécaniques [9]. Trois principales méthodes utilisées pour incorporer des additifs inorganiques à des polymères, y compris la polymérisation du monomère/argile «in-situ» s'intercale, solution intercalation, et faire fondre le compoundage [10]. Un facteur clé dans la préparation de nanocomposites consiste à compatibiliser la matrice et la charge, ce qui affectera la nanostructure (intercalée / exfoliée) et, en conséquence, les facteurs qui contrôlent l'interface polymère / nanoargile, contribue à la conception de systèmes pour des applications à valeur ajoutée. Parce que la plupart des polymères sont organophile, silicates organo-modifié sont utilisés pour obtenir une meilleure affinité entre la charge et la matrice. L'un des procédés les plus courants de modification est l'introduction d'un sel d'ammonium ou de phosphonium, portant une fonction organique approprié, à l'intérieur de l'espace intermédiaire par une réaction d'échange de cations [11-13]. En outre, Ennajih [14] et al. ont préparé des nouveaux nanocomposites de polypropylène avec un surfactant dérivé de sel de benzimidazolium thermiquement stable utilisé pour la modifications organiques des argiles. Ainsi, l'évaluation des interactions argile-tensioactif-

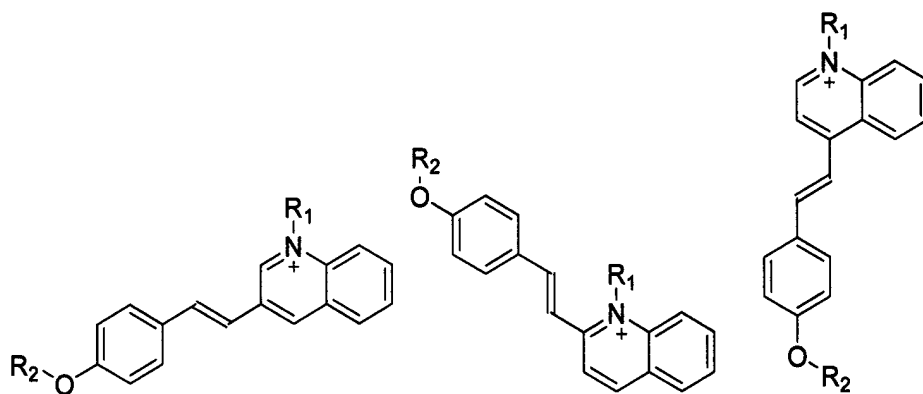
polymère pour un groupe d'agents tensioactifs stables à la chaleur et les argiles correspondant pourrait fournir une base utile pour la conception et la sélection des argiles appropriées.

L'objectif de ce brevet est de préparer une nouvelle gamme de surfactant dérivés de quinolinium par condensation de 2-méthyl, 3-méthyl ou 4-méthyl quinoline avec différents aldéhydes aliphatiques, aromatiques ou hétérocycliques, suivi par une quaternisation en présence d'agent alkyle ayant des chaînes aliphatique de longueur de chaîne entre C0 jusqu'à C24. Ces derniers ont été utilisés pour la modification de l'argile. L'argile modifiée ainsi obtenue, sera mélangée avec différent gamme de polymère à l'état fondu pour obtenir les nanocomposites argile/quinolinium/polymère.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

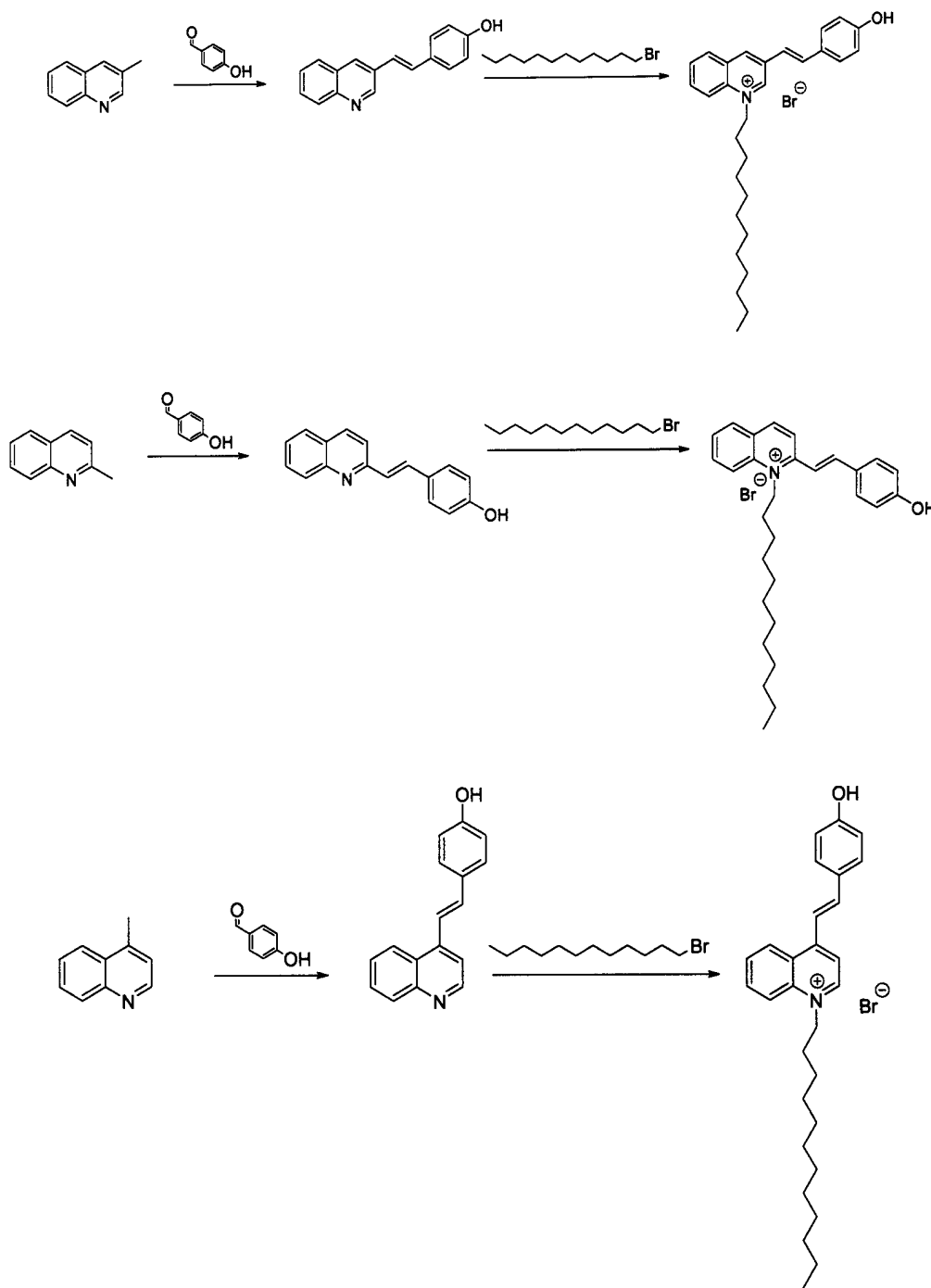
La montmorillonite utilisée, est un produit commercial qu'est la MMT-Na (Cloisite Na⁺), Southern Clay Products, avec une distance interfolaire de 1.17 nm.

Plusieurs sels de quinolinium ont été préparés dont les structures sont comme ci-dessous :



L'effet de la position de la fonction styryl et la longueur de la chaîne hydrophobe sur le polymère renforcé par l'argile, ainsi que les éventuelles interactions de la tête hydrophile du sel de quinolinium et la queue hydrophobe avec les feuillets d'argile sur la distance interfoliaire, la stabilité thermique et les propriétés mécaniques ont été étudiés.

La préparation de surfactant dérivé de styrylquinolinium s'effectue en deux étapes. La première étape consiste en une réaction de fusion entre le groupement méthyle en position 2 ou 3 ou 4 avec des aldéhydes aliphatique, aromatiques ou hétérocycliques ou en solution en présence d'une base telles que la pyridine, la pipéridine dans l'éthanol ou le méthanol. Le styryl quinoline, ainsi obtenu, subit une quaternisation en présence d'agent alkyle ayant une longue chaîne hydrophobe dans l'un solvant tel que l'acétonitrile ou le nitrométhane.



Exemple de préparation des surfactants

Un mélange de 2-méthylquinoline (3,35 g, 22,45 mmol) et le 4-hydroxybenzaldehyde (12,50 g, 80,15 mmol) est porté à fusion pendant 3 heures. Après refroidissement, le mélange réactionnel est recristallisé dans l'éthanol, puis recueilli par filtration sous pression réduite et lavé plusieurs fois avec de l'éthanol. Après un séchage sous vide. Le styryl quinoline est obtenu avec un rendement de 90%.

Une solution de 4-hydroxystyryl quinoline et de bromure de dodécane dans le nitrométhane est agitée à une température comprise entre 80 et 150 °C pendant 10 à 24 heures. Après la fin de la réaction, le mélange réactionnel a été refroidi, et le sel de quinolinium est précipité. Après recristallisation le styryl quinolinium est obtenu avec un rendement de 86%.

Les structures des composés ont été élucidées sur la base des données spectroscopique IR, RMN¹H et ¹³C et par spectrométrie de masse.

Les argiles sont des minerais hydrophiles qui, par un traitement chimique peuvent être rendues organophiles, susceptibles d'être compatibles avec les polymères organiques conventionnels.

Nous avons utilisé l'échange cationique comme méthode de modification organophile. La substitution est réalisée dans un mélange eau, acétonitrile; car le gonflement de l'argile facilite l'insertion des ions styryl quinolinium au sein des galeries interfoliaires. Après filtration de la suspension et séchage de l'argile, la présence des ions styryl quinolinium à la surface des feuillets, des particules primaires, et des agrégats, confère à l'argile un caractère organophile. De plus, leur intercalation entre les plaquettes entraîne une augmentation de la distance interfolaire ceci est due à la chaîne du groupement alkyle.

La caractérisation des échantillons issus du traitement organophile de l'argile, a été réalisée en faisant appel à différentes techniques: la diffraction de rayons X (DRX), l'analyse thermogravimétrique (ATG), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

Des nanocomposites binaires contenant en poids (1, 2, 5%) de MMT-surfactant et de polypropylène (PP) et ont été préparés par mélange à l'état fondu, à la température de mise en œuvre de la matrice choisie.

La caractérisation des matériaux obtenus a été réalisée à travers différentes techniques : la diffraction des rayons X afin d'étudier leurs structures, l'analyse thermogravimétrique (ATG) permettra une évaluation de leurs stabilités thermiques.

Après avoir synthétisé des surfactants, nous nous sommes intéressés à l'élaboration des argiles organophiles, en utilisant les sels cationiques précédemment préparés, pour voir l'effet du groupement alkyle et aussi la position de groupement styryl sur la stabilité thermique et la distance interfolaire (d_{001}), et l'effet sur les propriétés mécaniques.

Exemple de préparation d'argile modifiée :

Dans un ballon de 500 ml contenant un barreau magnétique, 1,5g de montmorillonite de sodium sont dispersés dans 300 ml d'une solution eau: éthanol(1: 1) sous agitation vigoureuse. La suspension a été chauffée à 80°C, après 2 heures d'agitation une solution de styryl quinolinium (1.5CEC) dans l'éthanol a été ajoutée au mélange. L'agitation a été poursuivie pendant 24 h à 80°C. L'argile organique (MMT-StQ) a été isolée par centrifugation, lavé par l'éthanol (2 fois) et séché à 80 °C pendant 10 heures avant d'être broyée.

Les spectres IR permettent de mettre en évidence la présence de certaines bandes de vibration caractéristiques des fonctions propres aux argiles, ainsi que celle de la matière organique par l'apparition des différentes bandes d'absorption correspondant aux ions styryl quinolinium ayant une chaîne hydrophobe longue.

Dans le spectre de la MMT modifiée, on note, en particulier, la présence des bandes caractéristiques de la MMT-Na (bande de vibration de valence de OH pour Al(OH) vers 3625 cm^{-1} , et celle de déformation à 912 cm^{-1} ; des bandes de déformation des groupements Al-O-Si et Si-O-Si vers 513 cm^{-1} et 430 cm^{-1} respectivement), ainsi que les bandes caractéristiques du surfactant intercalé : bandes de vibration de valence du groupement (CH₂) et (CH₃) de la courte chaîne vers 2921 cm^{-1} et 2852 cm^{-1} , ainsi les différents bandes de vibration des fonctions (méthoxyle, hydroxyle...)

La DRX permet d'évaluer les différentes périodicités et plus particulièrement dans notre cas, la périodicité d_{001} (permettant d'obtenir la distance entre les feuillets de l'argile) suivant la nature de surfactants et la longueur de la chaîne alkyle.

Nous avons remarqué un élargissement de l'espace interfolaire de la montmorillonite modifiée, illustré par un déplacement sensible du plan de diffraction (001) vers les plus petits angles. En effet, la substitution des cations interfolaires par les ions styryl quinolinium provoque un écartement de l'espace interfolaire du fait de l'échange cationique.

Les résultats de l'ATG pour la montmorillonite modifiée avec différents sels de styryl quinolinium, en utilisant la perte de masse à 5% comme indicateur de la stabilité thermique des argiles modifiées a montré une bonne stabilité thermique de ces argiles organophiles.

Les nanocomposites polypropylène/argile modifiée par les styryl quinolinium ont été préparés par extrusion à l'état fondu. Les diffractogrammes montrent qu'il n'y a aucun pic relatif à la MMT-organophile, indiquant ainsi que la MMT-organophile est peut être complètement ou partiellement dilaminée et exfoliée dans la matrice polypropylène.

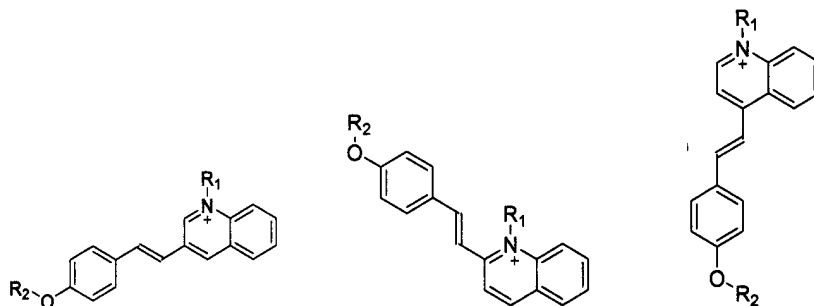
Références

- [Réf.1]. Giannelis, E.P., 1998. Polymer-layered silicate nanocomposites: synthesis, properties and applications. *Appl. Organomet. Chem.* 12, 675–680.
- [Réf.2]. LeBaron, P.C., Wang, Z., Pinnavaia, T.J., 1999. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Appl. Clay Sci.* 15, 11–29.
- [Réf.3]. Alexandre, M., Dubois, P., 2000. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater. Sci. Eng.* 28, 1–63
- [Réf.4]. Ahmadi, S.J., Huang, Y.D., Li, W., 2004. Synthetic routes, properties and future applications of polymer-layered silicate nanocomposites. *J. Mater. Sci.* 39, 1919–1925.
- [Réf.5]. Jordan, J., Jacob, K.I., Tannenbaum, R., Sharaf, M.A., Jasiuk, I., 2005. Experimental trends in polymer nanocomposites — a review. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* 393, 1–11.
- [Réf.6]. Thostenson, E.T., Li, C., Chou, T.-W., 2005. Nanocomposites in context. *Compos. Sci. Technol.* 65, 491–516
- [Réf.7]. Zeng, Q.H., Yu, A.B., Lu, G.Q. (Max), Paul, D.R., 2005. Clay-based polymer nanocomposites : research and commercial development. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 5, 1574–1592.
- [Réf.8]. Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G., 2006. *Handbook of Clay Science*. Elsevier Science Ltd.
- [Réf.9]. Ray SS, Okamoto M. *Progress in Polymer Science* 2003;(28):1539–1641.

- [Réf.10]. Leu CM, Wu ZW, Wei KH. Chemistry of Materials 2002;(14):3016-3021.
- [Réf.11]. He H, Duchet J, Galy J, Gerard JF. Journal of colloid and Interface Science 2005; (288):171-176.
- [Réf.12]. Shanmugharaj AM, Rhee KY, Ryu SH. Journal of colloid and Interface Science 2006; (298): 854-859.
- [Réf.13]. Shen W, H.P. He, J.X Zhu, P. Yuan and R.L. Frost, Journal of colloid and Interface Science 2007;(313):268-273.
- [Réf.14]. Ennajih, H., Bouhfid, R., Essassi, E. M., Bousmina, M., 2012. Patent Application Publication: Process for the preparation of new cation heterocyclic amphiphilic and their use in clay and nanocomposites.

Revendications :

1. Nanocomposite à base de polymère thermoplastique et d'argile, **caractérisé en ce que** l'argile est modifiée par un surfactant de type styryl quinolinium.
2. Nanocomposite selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'argile est choisie parmi la famille des smectite.
3. Nanocomposite selon les revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** l'argile est modifiée par la technique d'échange cationique en solution.
4. Nanocomposite selon les revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'argile est modifiée par une nouvelle molécule amphiphile de type styryl quinolinium.
5. Nanocomposite selon les revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la molécule amphiphile est choisie parmi la famille d'alkyl styryl quinolinium.



6. Nanocomposite selon les revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** les radicaux R_1 , R_2 et X^- des molécules amphiphiles sont choisis parmi:
 - R_1 : C_nH_{2n+1} avec $n = 1 - 20$; $C_nH_{2n}-OH$ avec $n = 1 - 4$; ou $C_nH_{2n}-SO_3H$ avec $n = 1 - 4$;
 - R_2 : C_nH_{2n+1} avec $n = 1 - 20$; $C_nH_{2n}-OH$ avec $n = 1 - 4$; ou $C_nH_{2n}-SO_3H$ avec $n = 1 - 4$;
 - X^- : Cl^- , Br^- , I^- , $CH_3SO_4^-$, $C_6H_5SO_3^-$, ou CH_3COO^- .
7. Nanocomposite selon les revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** les molécules amphiphiles sont choisies parmi :
 - $R_1 = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_5H_{11}, C_6H_{13}, C_8H_{17}, C_{10}H_{21}, C_{12}H_{25}, C_{14}H_{27}, C_{16}H_{33}$ et $C_{18}H_{37}$
 - $R_2 = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_5H_{11}, C_6H_{13}, C_8H_{17}, C_{10}H_{21}, C_{12}H_{25}, C_{14}H_{27}, C_{16}H_{33}$ et $C_{18}H_{37}$
 - Et $X = Cl, Br$ et F
8. Nanocomposite selon les revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** les molécules

amphiphiles sont préparées en deux étapes.

9. Nanocomposite selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** la première étape de préparation des molécules amphiphiles est réalisé par fusion de méthyl quinolinium avec les aldéhydes aromatiques, aliphatiques ou hétérocycliques.
10. Nanocomposite selon la revendication 8 **caractérisé en ce que** la deuxième étape de préparation des molécules amphiphiles est une quaternisation de styryl quinolinium avec les halogénures d'alkyle dans le nitrométhane.

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية
المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

**RAPPORT DE RECHERCHE
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la
protection de la propriété industrielle)

Renseignements relatifs à la demande

N° de la demande : 37510

Date de dépôt : 11/11/2014 ;

Déposant : MASCIR (MORROCAN FOUNDATION FOR
ADVANCED SCIENCE INNOVATION & RESEARCH)

Intitulé de l'invention : SURFACTANT DERIVE DU QUINOLINIUM POUR LA MODIFICATION
D'ARGILE

Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément
aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la
propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Les documents cités par l'examineur dans la partie rapport de recherche sont joints au présent document

Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :

Partie 1 : Considérations générales

- Cadre 1 : Base du présent rapport
 Cadre 2 : Priorité
 Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés

Partie 2 : Rapport de recherche

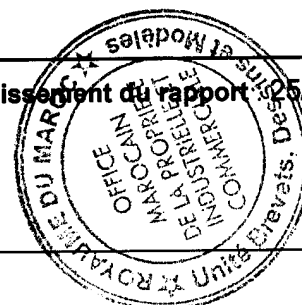
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité

- Cadre 4 : Remarques de clarté
 Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle
 Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications dont aucune recherche significative n'a pu être
effectuée
 Cadre 7 : Défaut d'unité d'invention

Examineur: S.BENCHEKROUN

Date d'établissement du rapport : 25/03/2015

Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00



Partie 1 : Considérations générales

Cadre 1 : base du présent rapport

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description
7 Pages
- Revendications
10

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : C07D215/00, C08K5/00, C08K5/08

Bases de données électroniques consultées au cours de la recherche :

EPOQUE, Orbit

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
A	Carboxylate clays : A model study for polypropylene/clay nanocomposite Dimitini D.J.Rousseaux 21/04/2010 Page 2; Paragraphe 3	1-10
A	MA 33016, MASCIR, 26/01/2012	1-10
A	Thermogravimetric analysis of organoclays intercalated with the gemini surfactants 19/06/2009	1-10

***Catégories spéciales de documents cités :**

-« 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
 -« 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
 -« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
 -« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs
 -« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité*Cadre 4 : Remarques de clarté*

Les revendications 9 et 10 sont formulées comme des revendications de produit caractérisé par leur procédés d'obtentions, elles seront interprétées comme étant des revendications concernant le produit en tant que tel, et ne satisfait donc pas à l'exigence de clarté, à savoir qu'une revendication doit contenir toutes les caractéristiques techniques essentielles à la définition de l'invention.

Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

Nouveauté (N)	Revendications 1-10 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications 1-10 Revendications aucune	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-10 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : Carboxylateclays : A model study for polypropylene/clay nanocomposite Dimitini D.J.Rousseaux
21/04/2010

1. Nouveauté (N) :

Aucun des documents ci-dessus ne divulgue l'ensemble des caractéristiques techniques des revendications 1-10, d'où l'objet desdites revendications est nouveau au sens de l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive (AI) :

Le document D1 est considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication décrit des nano composites à base de polymères et d'argile modifiées par quinolinium, ou pyrimidique ou imidazolium représentant une stabilité thermique.

Par conséquent l'objet de la revendication 1 diffère de D1 en ce que le surfactant utilisé est le styryl quinolinium.

Le problème que la présente demande propose de résoudre est de fournir des surfactants dérivés de quinolinium pour la modification de l'argile.

La solution à ce problème en ce que le surfactant utilisé est de type styryl quinolinium ayant une bonne stabilité thermique et des propriétés mécanique améliorées.

Par conséquent, l'objet des revendications 1-10 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 modifiée et complétée par la loi 23-13

3. Possibilité d'application industrielle (PAI) :

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.