



(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 38772 A1** (51) Cl. internationale : **C08J 3/075; C08L 1/02; C08K 3/36**
- (43) Date de publication : **31.07.2017**

(21) N° Dépôt : **38772**

(22) Date de Dépôt : **31.12.2015**

(71) Demandeur(s) : **MASCIR (MOROCCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE INNOVATION & RESEARCH), RUE MOHAMED ELJAZOULI, MADINAT ALIRFANE, Rabat 10100 RABAT 10100 (MA)**

(72) Inventeur(s) : **Bouhfid Rachid ; QAISS Abou el kacem**

(74) Mandataire : **ABDELHAQ AMMANI**

(54) Titre : **Bionanocomposites hydrophobes à base d'argile et de biopolymère fonctionnalisé**

(57) Abrégé : La présente invention concerne le développement d'un matériau bionanocomposite à base de biopolymère modifié par de dérivés fluorés de l'indole-2,3-dione avec une chaîne latérale alkyle et de charges nanométriques à base d'argile. Ces bionanocomposites se présentent sous forme de film préparé par dépôt-évaporation ayant des propriétés mécaniques, barrières et une surface hydrophobe.

Bionanocomposites hydrophobes à base d'argile et de biopolymère fonctionnalisé**5 Abrégé :**

La présente invention concerne le développement d'un matériau bionanocomposite à base de biopolymère modifié par de dérivés fluorés de l'indole-2,3-dione avec une chaîne latérale alkyle et de charges nanométriques à base d'argile. Ces bionanocomposites se présentent sous forme de film préparé par dépôt-évaporation ayant des propriétés mécaniques,

10 barrières et une surface hydrophobe.

Bionanocomposites hydrophobes à base d'argile et de biopolymère fonctionnalisé

5 DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne le développement d'un matériau bionanocomposite à base de biopolymère modifié par de dérivés fluorés de l'indole-2,3-dione avec une chaîne latérale alkyle et de charges nanométriques à base d'argile. Ces bionanocomposites se présentent sous forme de film préparé par dépôt-évaporation ayant des propriétés mécaniques, barrières et une surface hydrophobe.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE

Les bio-polymères sont des matériaux polyvalents largement utilisés en raison de leurs propriétés biocompatibles, non-toxique, compostable et potentiellement biodégradable. En outre ces biopolymères sont connus également par une bonne adhésion qui lui permet d'être utilisé en multicouche, semi-cristallinité, aptitude au contact alimentaire, résistance à la chaleur, résistance à l'humidité, aux liquides chauds, excellente imprimabilité et thermoscellable.

Les biopolymères tels que : Le chitosane, l'alginate, le cellulose, le Polylactide (PLA), le poly(butylène succinate) (PBS), PCL, le polyester insaturé, le polyhydroxy butyrate et le polyester aliphatique, conduisent à des nanocomposites polymère/argile biodégradable ou dits des matériaux polymérique verts qui n'impliquent pas l'utilisation de substances toxiques ou nocives dans leur fabrication, et qui pourrait conduire à une dégradation par un processus de compostage naturel [1,2].

Le chitosane, est un copolymère linéaire flexible de 2-acétamido-2-déoxy- β -D glucopyranose et 2-amino-2-déoxy- β -D-glucopyranose liés en β (1-4), a été choisi pour ses propriétés de biocompatibilité et biodégradabilité. Le chitosane est obtenu par N déacétylation d'un des polymères naturels les plus abondants (deuxième après la cellulose), la chitine,

polysaccharide naturel extrait pour la première fois en 1811 par Braconnot à partir des carapaces de crustacés tels que les crabes, les homards et les crevettes. Ce biopolymère présente trois allomorphes (α , β , γ) pour une structure chimique spécifique, et elle est distribuée commercialement sous sa forme déacétylée : le chitosane. Le degré d'acétylation (DA) représente une caractéristique essentielle de la chitine et du chitosane. Il représente la fraction d'unités N-acétyl-D-glucosamine par rapport au nombre total d'unités. Selon la valeur du degré d'acétylation du composé, on parlera soit de la chitine (DA>50%), soit du chitosane (DA<50%). La présence de groupements fonctionnels hydroxyles (OH) et amines (NH₂) facilement substituables permet de modifier les propriétés de la molécule et donc son comportement en solution. Les propriétés du chitosane sont dépendantes principalement de la masse molaire (qui est souvent très élevée comme pour tous les polysaccharides) et du degré de d'acétylation (DA). Le DA varie considérablement selon le procédé de fabrication et sa valeur influence fortement la solubilité du chitosane. En effet, le chitosane se dissout uniquement en milieu acide par protonation des groupes amine présents sur la macromolécule. Le pKa du chitosane est approximativement 6,3. Ainsi, lorsque le DA est trop élevé c'est-à-dire lorsque les groupements amine sont en petite quantité, le chitosane est peu soluble. En général, on utilise du chitosane avec un DA inférieur à 70 % pour avoir une grande partie soluble. De même, la conformation des chaînes du polymère en solution et donc la viscosité de ces solutions dépend du pH et du DA. En effet, ces deux paramètres déterminent la densité de charge sur la chaîne de polymère. Lorsque celle-ci est élevée, les chaînes de polymères sont très étendues et la viscosité est importante. En revanche, lorsque le polymère est peu chargé, les chaînes sont sous forme de pelotes statistiques caractérisées par une faible viscosité. Un certain nombre d'auteurs ont étudié l'effet du pH et du DA sur la viscosité du chitosane en solution.

L'intérêt croissant de la recherche pour les nanocomposites rend ce domaine d'étude dynamique et en perpétuelle évolution. Cette branche très active de la R&D commence à déboucher sur de premières applications industrielles et commerciales, mais qui restent encore limitées à quelques types de matériaux. Depuis la mise en évidence (Toyota, 1986) d'une amélioration du comportement thermique et du renforcement mécanique du polyamide-6 grâce à la présence de ces nanostructures, on peut en effet trouver une littérature abondante sur les nanocomposites polymères renforcés par des argiles.

Il est donc d'un grand intérêt en pharmacie, dans l'industrie agro-alimentaire, pour les cosmétiques à cause de ces propriétés viscoélastiques qui peuvent varier de manière très significative même pour des petites quantités de polymère. Il peut donc être utilisé comme modificateur de texture, stabilisant...[3-5]

- 5 Récemment, il a été montré que le chitosane est aussi intéressant pour produire des matrices à libération contrôlée sous l'effet d'un champ électrique. Elles pourraient être utilisées pour des libérations transdermales de médicaments.

Dans de nombreuses applications, le chitosane est utilisé sous forme d'hydrogels et plus précisément d'hydrogels chargés, le chitosane étant un poly-électrolyte en milieu acide. Les gels de chitosane se sont avérés très intéressants pour immobiliser des médicaments ou des enzymes et permettre une libération contrôlée de ces molécules selon le pH du milieu environnant.

Cependant, dans de nombreux cas, il est nécessaire de modifier ou de doper les polymères, afin de satisfaire à certains critères de performance. Une approche commune pour la modification de polymères implique la fonctionnalisation de polymère avec de molécules organiques fonctionnelles (hydrophobe, bioactive, fluorescente, ...), produisant ainsi des systèmes polymériques fonctionnelles. L'ajout de charge ayant des dimensions de l'ordre du nanomètre (nanocharges); la petite taille des particules produisant une grande surface spécifique. Ainsi, la grande surface interfaciale de la nanocharge pourrait produire des avantages de performance pour un large éventail d'applications dans les secteurs de l'emballage alimentaire, biomédical et autres. Les améliorations des propriétés potentielles pourraient avoir une incidence mécanique, thermique, barrière, Ces avantages ne sont pas seulement un intérêt scientifique et académique, mais ils pourraient être d'une importance industrielle et commercial.

25

DESCRIPTION DE L'INVENTION

Préparation des 1-alkyl-5-fluoro-indoline-2,3-dione

Durant les dernières années, l'étude de dérivés de l'indoline-2,3-dione a connu un grand développement dû à la mise en évidence de leurs activités biologiques. De même ils se sont avérés d'excellents agents antimicrobiens et antiviraux. [1-5]

5 Ainsi, Il nous a donc paru intéressant de fonctionnaliser cette molécule au niveau de l'azote en position 1 par des chaînes alkyles hydrophobes via des réactions d'alkylation par des bromures d'alkyles à longue chaîne (C8, C10,) dans les conditions de la catalyse par transfert de phase liquide-solide dans le diméthylformamide en présence du carbonate de potassium comme base, du bromure de tétra-n-butylammonium comme catalyseur. Dans tous les cas, la réaction conduit aux N-alkyl-indoline-2,3-dione avec un bon rendement
10 (Schéma 1).



Schéma 1

Les structures des composés alkylés ont été caractérisées et identifiées grâce aux données spectrales (IR, RMN ¹H, ¹³C et spectrométrie de masse).

15 Ainsi, les spectres de RMN¹H, montrent, en particulier, les signaux relatifs aux groupes alkyles, mettant en évidence la disparition des signaux attribuables au groupe amino (NH), ce qui atteste leur engagement dans cette réaction et l'apparition des signaux de la chaîne alkyle, que confirme le greffage des groupements alkyles sur l'hétérocycle azoté.

Fonctionnalisation du chitosane

20 La fonctionnalisation de chitosane par les dérivés de 1-alkyl-5-fluoro-indoline-2,3-dione est effectuée dans un milieu eau-méthanol (50 :50) acidifié par ajout de l'acide acétique.

Le groupement amine du chitosane réagit avec le carbonyle en position 2 de l'hétérocycle azoté (1-alkyl-5-fluoro-indoline-2,3-dione) pour produire le chitosane fonctionnalisé.

Les conditions optimales de préparation ont été étudiées en termes de température, temps de la réaction et la concentration en 1-alkyl-5-fluoroindoline-2,3-dione.

- 5 L'augmentation de la température de 25 °C à 60°C a permis l'augmentation du degré de substitution de molécules hétérocyclique (1-alkyl-5-fluoroindoline-2,3-dione) sur les chaînes polymériques du chitosane. Il est à noter également que l'utilisation d'un excès de 1-alkyl-5-fluoroindoline-2,3-dione permet d'accélérer le temps de la réaction.

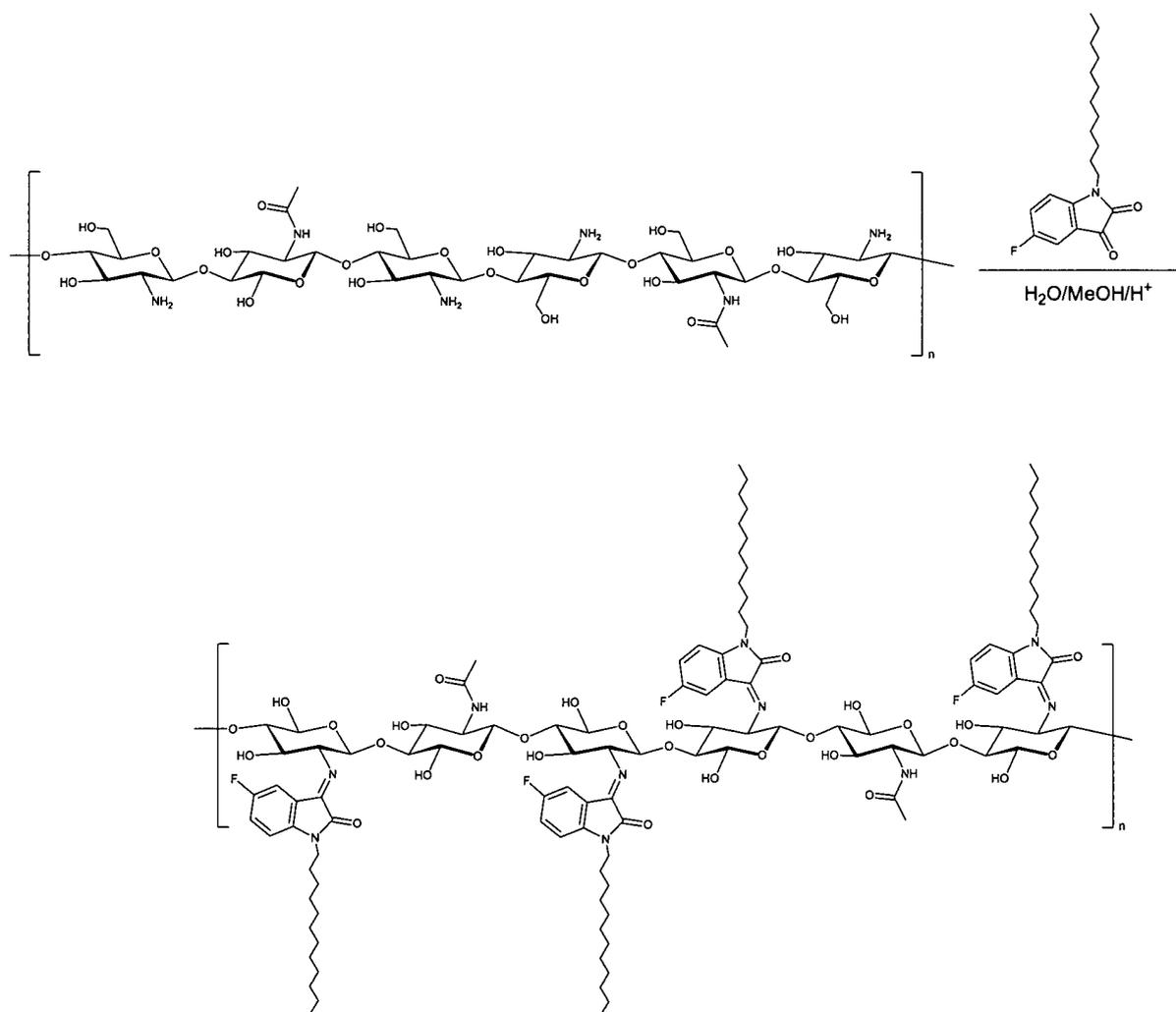


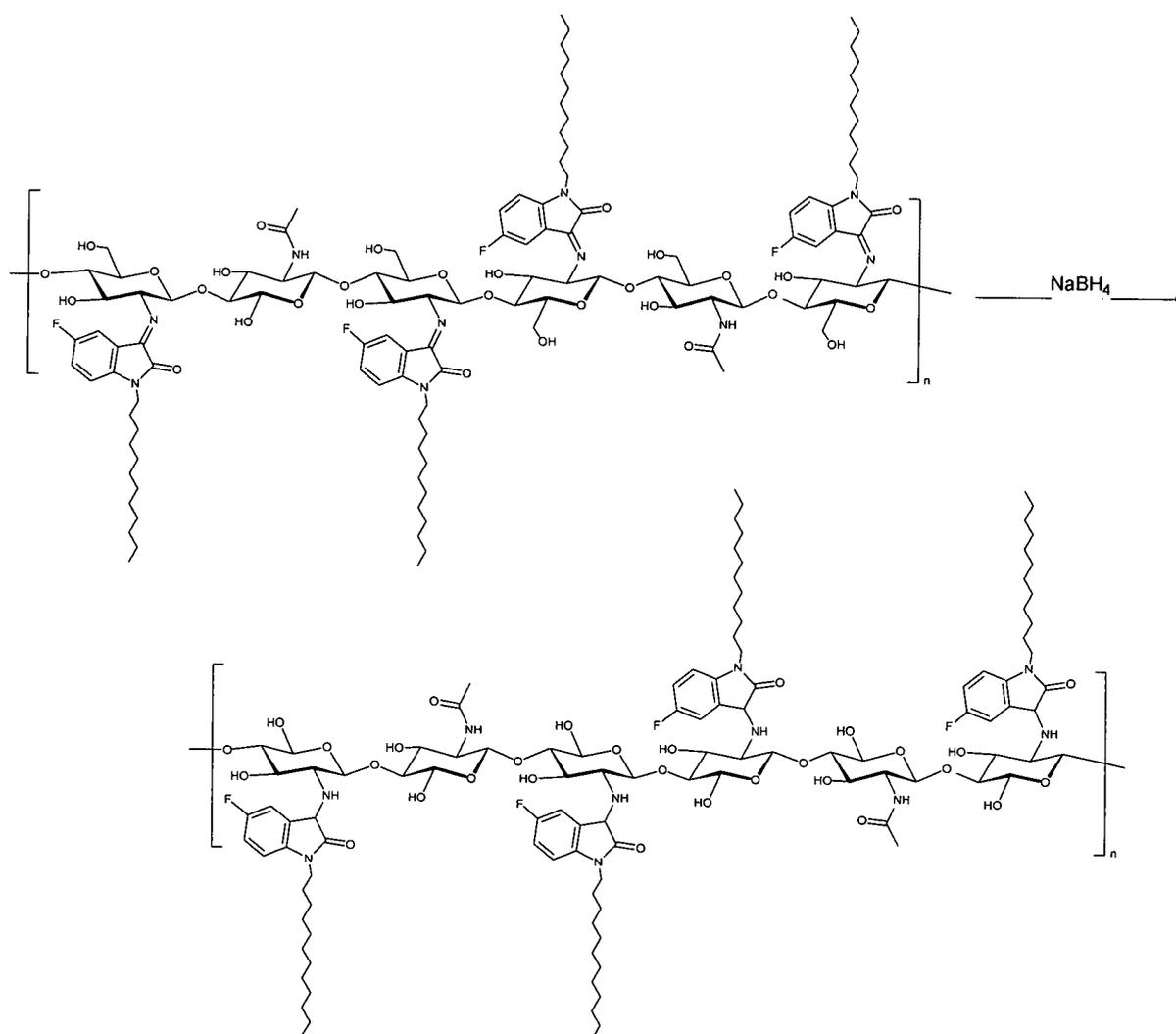
Schéma 2

10

La vérification de la réaction de condensation de 1-alkyl-5-fluoroindoline-2,3-dione sur les chaînes polymériques de chitosane a été réalisée par spectroscopie IR à transformée de Fourier. Ainsi, on note en particulier sur le spectre de chitosane, la présence d'une large

bande comprise entre 3100 et 3450 cm^{-1} correspond au vibration de groupement Amino (N-H) et hydroxy (O-H) du chitosane. Sur le spectre de chitosane fonctionnalisé, on note la présence de nouvelles bandes de vibration vers 1590 cm^{-1} de C=N, et entre 2850 et 2970 cm^{-1} relative au CH_2 et CH_3 de la chaîne alkyle.

- 5 Le chitosane modifié obtenu est subi à une réaction de réduction de la fonction imine en amine. Cette réduction est effectuée en présence de Borohydrure de sodium en milieu alcoolique. Cette réaction permet de stabiliser le chitosane fonctionnalisé dans diverses conditions.



Préparation de bionanocomposite : chitosane fonctionnalisé-montmorillonite modifiée

Les bionanocomposite sous forme de films ont été produits en utilisant le procédé de dépôt évaporation. Dans une solution de chitosane fonctionnalisé par le 1-alkyl-5-fluoroindoline-

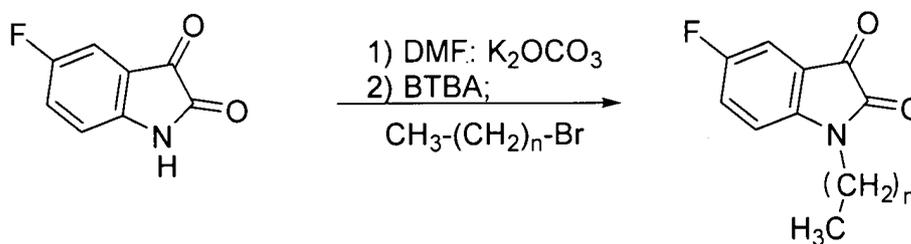
2,3-dione est préparée en utilisant une solution contenant 50 :50 eau-méthanol et d'acide acétique à 1%. Le mélange a été agité à 60 °C pendant 3h pour la dissolution du chitosane fonctionnalisé, la solution a été filtrée pour enlever la mousse et les impuretés non dissoutes. Ensuite, différents pourcentages de 1, 2, 3, 4 et 5% en poids d'argile sodique et
5 modifiée 20A et 30B ont été ajoutés à cette solution. Initialement, la montmorillonite organophile modifiée est dispersée vigoureusement sous agitation dans un mélange eau-méthanol (1:1). Il convient de noter que pour les deux argiles commerciales Cloisite 20A et Cloisite 30B, la même procédure pour la dispersion comme décrit ci-dessus a été suivie afin
10 d'améliorer la dispersion des nanoplaquettes. Après sonification pendant 30 minutes dans un bain d'eau, puis ajoutée. La solution a été dégazée, puis coulée sur une boîte de Pétri et on laisse évaporer à température ambiante. Deux films de contrôle de référence comme simples ont également été préparés. Une fois que les bionanocomposites ont été préparés. Une caractérisation approfondie a été effectuée en utilisant différentes techniques de caractérisation.

15 RÉFÉRENCES

1. Wang, J.; Lian, Z.; Wang, H.; Jin, X.; Liu, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* 2012, 123, 3242.
2. Ahmari, A.; Mousavi, S. A.; Fazl, A. A.; Fazl, M. S. A.; Ahmari, R. *Designed Monomers and Polymers* 2013, 16, 127.
3. Jayakumar, R.; Menon, D.; Manzoor, K.; Nair, S. V.; Tamura, H. *Carbohydr. Polym.* 2010,
20 82, 227.
4. Muzzarelli, R. A. A.; Greco, F.; Busilacchi, A.; Sollazzo, V.; Gigante, A. *Carbohydr. Polym.* 2012, 89, 723.
5. Annapoorna, M.; Kumar, P. T.; Lakshman, L. R.; Lakshmanan, V. K.; Nair, S. V.; Jayakumar, R. *Carbohydr. Polym.* 2012, 92, 1561.

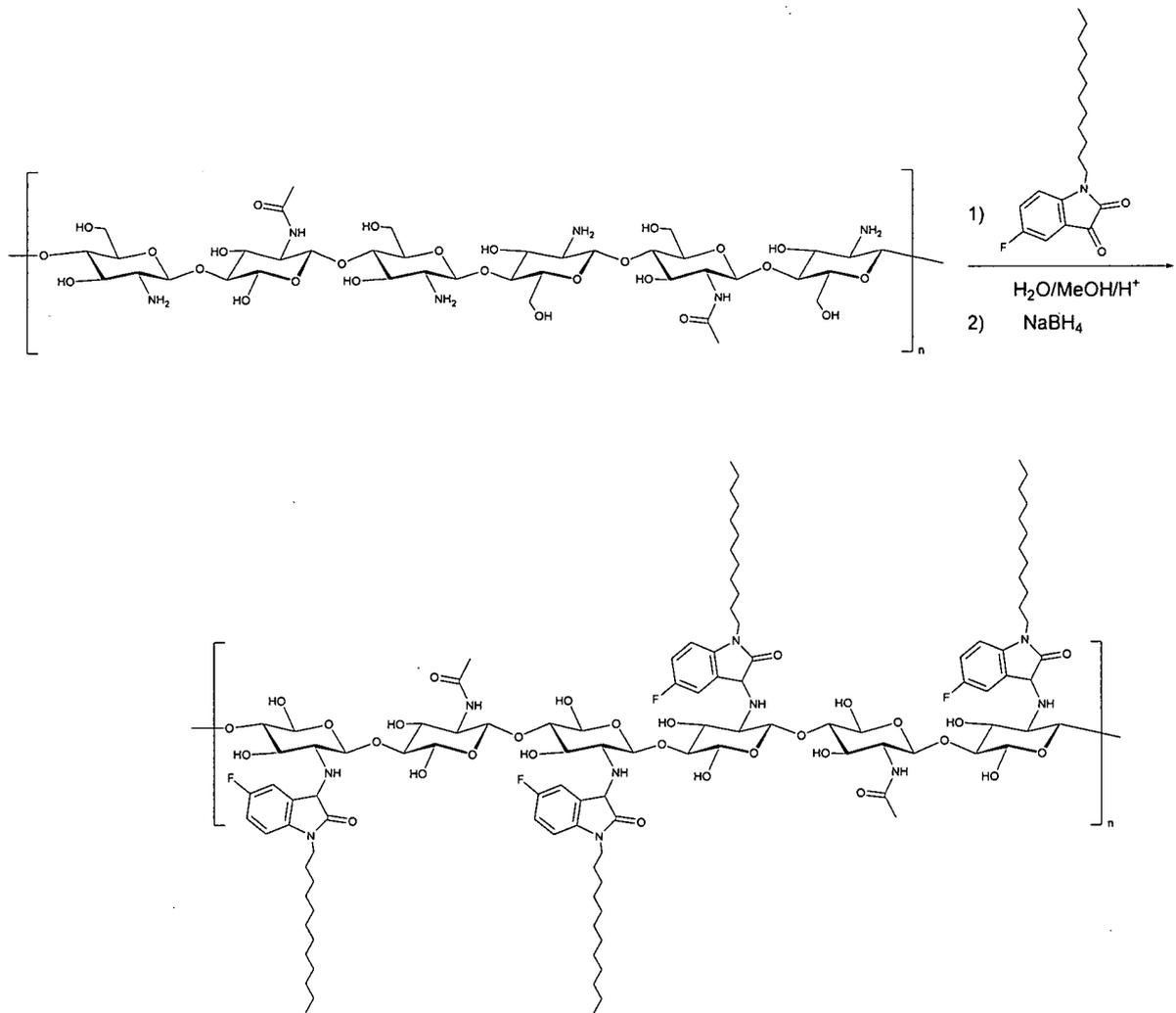
Revendications.

1. Matériau bionanocomposite hydrophobe **caractérisé en ce qu'il** est à base de biopolymère fonctionnalisé par des entités chimiques hydrophobes dérivées de *N*-alkyindoline-2,3-dione, et des charges inorganiques à l'échelle nanométrique.
2. Matériau bionanocomposite hydrophobe à base de biopolymère selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** le biopolymère est choisi parmi : chitosane, cellulose, carboxyméthylcellulose, alginate, polylactide
3. Matériau bionanocomposite hydrophobe selon les revendications 1 et 2 **caractérisé en ce que** les molécules dérivées du *N*-alkyindoline-2,3-dione sont préparées par alkylation de 5-fluoroindoline-2,3-dione par des agents alkylants à longue chaîne dans les conditions de la catalyse par transfert de phase selon la réaction suivante :



$$n = 4, 5, 6, \dots, 24$$

4. Matériau bionanocomposite hydrophobe selon les revendications 1, 2 et 3 **caractérisé en ce que** les *N*-alkyindoline-2,3-diones sont greffés sur le biopolymère en milieu alcoolique aqueux acidifié à 60°C pendant heures selon la réaction suivante :



5. Matériau bionanocomposite hydrophobe selon les revendications 1 et 2 **caractérisé en ce que** bionanocomposite est préparé par mélange en solution acide de biopolymère fonctionnalisé avec l'argile organophile sous forme de film préparé par la méthode de dépôt-évaporation.
6. Matériau bionanocomposite hydrophobe selon les revendications 1, 2 et 5 **caractérisé en ce que** la concentration de l'argile modifiée est comprise entre 1 à 5% en masse.
7. Matériau bionanocomposite hydrophobe selon les revendications 1 à 6 **caractérisé en ce que** la surface des films après séchage est hydrophobe.



**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 telle que modifiée et
complétée par la loi 23-13)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 38772	Date de dépôt : 31/12/2015
Déposant : MASCIR (MOROCCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE INNOVATION & RESEARCH)	
Intitulé de l'invention : Bionanocomposites hydrophobes à base d'argile et de biopolymère fonctionnalisé	
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	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport <input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité <input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de clarté <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle <input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications dont aucune recherche significative n'a pu être effectuée <input type="checkbox"/> Cadre 7 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: A EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 08/09/2016
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	

Partie 1 : Considérations générales		
<i>Cadre 1 : base du présent rapport</i>		
Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :		
<ul style="list-style-type: none"> • <u>Description</u> 7 Pages • <u>Revendications</u> 7 		
Partie 2 : Rapport de recherche		
Classement de l'objet de la demande :		
CIB : C08J3/075, C08K3/36, C08L1/02		
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	WO2016001466; CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACION; 2016-01-07	1-7
A	US2009271933 ; JOHNSON & SON INC S C; 2009-11-05	1-7
A	WO2007047848; DOW REICHHOLD SPECIALTY LATEX; 2007-04-26	1-7
*Catégories spéciales de documents cités :		
<p>-« 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</p> <p>-« 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</p> <p>-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>-« 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</p> <p>-« 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</p>		

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité		
<i>Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle</i>		
Nouveauté (N)	Revendications 1-7 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications 1-7 Revendications aucune	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-7 Revendications aucune	Oui Non
<p>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</p> <p>D1 : WO2016001466</p> <p>1. Nouveauté (N) :</p> <p>Aucun documents de l'état de l'art ne divulgue les mêmes caractéristiques contenues dans les revendications 1-7, par conséquent, l'objet des revendications 1-7 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.</p> <p>2. Activité inventive (AI) :</p> <p>Le document D1 considéré comme le document le plus proche de l'objet de la revendication 1 divulgue un matériau composite à base d'argile et de cellulose fonctionnalisé à caractère hydrophobe. Le document D1 est muet concernant les entités chimiques hydrophobes dérivées de N-alkyindoline-2,3-dione qui permet de fonctionnaliser le biopolymère.</p> <p>L'effet technique de cette différence est de rendre la surface du composite hydrophobe.</p> <p>Le problème à résoudre peut être considéré comme la fourniture des composés alternatifs pour la fonctionnalisation du biopolymère.</p> <p>La solution proposée par la présente demande peut être considérée comme impliquant une activité inventive pour les raisons suivantes : la caractéristique distinctive n'est pas divulguée dans l'état de l'art cité, et l'homme de métier ne trouve aucune incitation de l'état de l'art lui permettant de fonctionnaliser le biopolymère de D1 par les entités revendiqués dans la présente demande.</p> <p>Par conséquent, l'objet de la revendication 1 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.</p> <p>L'objet des revendications 2-7 dépendantes de la revendication 1, implique lui aussi une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.</p> <p>3. Possibilité d'application industrielle (PAI) :</p> <p>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</p>		