

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
—  
**INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**  
—  
COURBEVOIE  
—

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

**3 056 986**

②① N° d'enregistrement national : **16 59587**

⑤① Int Cl<sup>8</sup> : **C 08 L 97/00 (2017.01)**

①②

## BREVET D'INVENTION

**B1**

⑤④ PROCÉDE DE FABRICATION DE POLYPHENOLS ALCOXYLES.

②② Date de dépôt : 04.10.16.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 06.04.18 Bulletin 18/14.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 18.09.20 Bulletin 20/38.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *CECA S.A. Société anonyme* — FR.

⑦② Inventeur(s) : GILLET JEAN-PHILIPPE, DEVAUX  
JEAN-FRANCOIS et LEDUC PHILIPPE.

⑦③ Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE SA.

⑦④ Mandataire(s) : CASALONGA.

**FR 3 056 986 - B1**



## **Procédé de fabrication de polyphénols alcoxylés**

5 L'invention concerne un procédé de fabrication de polyphénols alcoxylés, plus précisément de lignines alcoxyées.

La lignine constitue l'un des principaux composants du bois, avec la cellulose et l'hémicellulose. La lignine est le biopolymère le plus abondant sur Terre après la cellulose. Elle assure la rigidité du bois en interpénétrant le réseau de cellulose tout en conférant une  
10 résistance à l'eau et à certains parasites du bois.

Bien qu'abondante, force est de constater que la lignine est peu valorisée en tant que telle. Jusqu'à présent et aujourd'hui encore, la valorisation première de la lignine est une valorisation énergétique, notamment via le brûlage des liqueurs noires. Cette valorisation est  
15 importante pour l'équilibre économique des usines de pâtes à papier. Cependant, face à la baisse de production de la pâte à papier et à des excédants de lignines, des travaux sont conduits pour une meilleure valorisation de celle-ci.

20 Ainsi, l'intérêt concernant l'utilisation de la lignine a grandi au fil de ces dernières années. Un domaine dans lequel les propriétés de la lignine sont exploitées est le renforcement d'une multitude de polymères, notamment les polymères à base d'uréthane. En effet, la lignine peut être utilisée en vue de la fabrication de dérivés de  
25 mousses de polyuréthane. La lignine étant un polyphénol, elle présente un grand nombre de fonctions alcools susceptibles de réagir, par exemple avec des isocyanates pour former les dérivés de polyuréthanes. Toutefois, ces fonctions alcools étant difficilement accessibles au sein de ce polyphénol, il est nécessaire de procéder au  
30 préalable à une réaction de propoxylation de ces fonctions, conduisant à des fonctions alcools moins encombrées (plus éloignées du noyau du polyphénol), et de ce fait plus accessibles.

En règle générale, le procédé utilisé par différents auteurs consiste tout d'abord en une propoxylation de la lignine en faisant  
35 réagir la lignine avec l'oxyde de propylène en présence d'un

catalyseur puis de faire réagir le produit obtenu avec par exemple de l'isocyanate.

Concernant l'étape de propoxylation de la lignine, les auteurs opèrent généralement dans des autoclaves ou des bombes de Parr. La  
5 totalité de la lignine, par exemple la lignine de type kraft, est chargée avec l'oxyde de propylène et un catalyseur basique dans des proportions adéquates sous atmosphère d'azote. Le réacteur est ensuite fermé puis chauffé.

La réaction est amorcée autour de 150°C avec une forte  
10 exothermie qui provoque une brusque montée en température vers 250°C et en pression de quelques bars à plus de 20 bars. Les auteurs estiment que la réaction est terminée lorsque la pression et la température diminuent et atteignent un palier stable.

Etant donné la forte exothermie de la réaction, les auteurs  
15 doivent assurer un contrôle et une maîtrise stricts des conditions de réaction pour des raisons de sécurité. Le procédé employé couramment n'est donc pas transposable industriellement.

D'après la thèse intitulée « Lignin-based Polyurethanes: Characterisation, Synthesis and Applications » Borges Cateto, 2008, la  
20 lignine, l'oxyde de propylène et un catalyseur sont introduits dans un réacteur qui est fermé et qui est ensuite chauffé jusqu'à 160°C. La pression et la température augmentent jusqu'à un maximum, qui dépend d'un certain nombre de paramètres. La lignine propoxylée est récupérée en fin de réaction. Il est indiqué dans ce document que la  
25 réaction s'est déroulée sur des échantillons de 100 g.

Par ailleurs, étant donné les conditions de température, de  
pression et la présence résiduelle d'eau, une partie de l'oxyde de propylène peut être homopolymérisée, comme le mentionne le document EP 2 816 052. La lignine propoxylée est alors mélangée aux  
30 poly(propylène) glycols, qui ne peuvent pas être séparés facilement de la lignine propoxylée.

Cela étant dit, certains auteurs ont réussi à s'affranchir du problème de contrôle de l'exothermie tel que mentionné ci-avant. En effet, le document WO 2015/083092 décrit un procédé dans lequel une

dispersion de lignine solide est réalisée dans un dispersant, tel que le polyéthylèneglycol, le di ou tétraéthylèneglycol ou le glycérol propoxylé, suivi de l'addition d'une base. Puis, de l'oxyde de propylène est ajouté en continu.

5 Néanmoins, le produit fabriqué est un mélange de lignine propoxylée et de dispersant, éventuellement propoxylé, difficile à séparer de la lignine propoxylée. Il est également à noter que les temps de réaction sont extrêmement longs.

10 De même, le document US 2015/0038665 décrit un procédé dans lequel de l'oxyde de propylène est additionné en continu dans un mélange consistant en de la lignine, du glycérol, de la lignine polyol et un catalyseur. Toutefois, ce procédé présente le grand désavantage de laisser dans le produit fini un mélange de lignine propoxylée avec du glycérol ou du glycérol propoxylé.

15 Par ailleurs, il est à noter que la lignine se trouve sous forme solide. De ce fait, il est difficile de l'engager sous la forme d'un milieu réactionnel homogène. Elle a, de plus, tendance à générer des dépôts qui peuvent boucher différents composants d'une installation, comme par exemple des réacteurs, des tuyauteries, des vannes, des  
20 conduits, ... Pour cette raison, elle est également difficilement manipulable sur le plan industriel.

Les références ci-dessus divulguent des mises en suspension de la lignine dans des dispersants, qui peuvent solubiliser au moins en partie ou toute la lignine. Toutefois, ces procédés nécessitent des  
25 étapes de séparation ultérieures pour isoler la lignine propoxylée des sous-produits de réaction du dispersant avec les réactifs.

Ainsi, il est recherché un procédé industriel d'alcoxylation, et notamment de propoxylation, de polyphénols, tels que la lignine, permettant une solubilisation suffisante et conduisant à un produit  
30 directement utilisable, c'est-à-dire qui peut être directement engagé dans l'étape suivante, sans qu'une étape intermédiaire de séparation soit nécessaire.

La présente invention a pour objet de proposer une solution permettant de résoudre l'ensemble des problèmes mentionnés ci-dessus.

5 L'invention a pour objet un procédé de fabrication d'au moins un polyphénol alcoxylé comprenant les étapes successives suivantes :

(a) Faire réagir au moins un polyphénol, au moins un agent alcoxyant, au moins un catalyseur, en présence d'au moins un polyphénol alcoxylé en tant que solvant,

10 le ratio massique polyphénol/polyphénol alcoxylé en tant que solvant étant inférieur à 2, de préférence inférieur ou égal à 1,5, plus préférentiellement inférieur ou égal à 1, encore plus préférentiellement inférieur ou égal à 0,5 ;

(b) Eliminer l'agent alcoxyant résiduel.

15 Le procédé selon l'invention utilise en tant que solvant de la réaction, et notamment du polyphénol, le polyphénol alcoxylé. Selon la quantité de solvant utilisée, le milieu réactionnel est hétérogène ou homogène, le plus généralement hétérogène. Le polyphénol alcoxylé en tant que solvant a pour fonction de solubiliser au moins en partie le polyphénol et de disperser la partie de polyphénol qui ne serait pas solubilisée. De ce fait, ce choix spécifique de solvant résout les problèmes liés à la séparation du polyphénol alcoxylé obtenu. Le polyphénol alcoxylé obtenu par le procédé selon l'invention peut être utilisé brut, sans autre purification que l'élimination de l'agent alcoxyant n'ayant pas réagi, et neutralisation du catalyseur.

25 Par ailleurs, le procédé selon l'invention présente l'avantage de synthétiser le polyphénol alcoxylé dans de bonnes conditions de sécurité, de telle sorte qu'il peut être réalisé à une échelle industrielle. En effet, les conditions opératoires en termes de température et de pression sont contrôlées grâce au procédé selon l'invention. L'exothermie de la réaction est notamment maîtrisée par la présence d'un solvant solubilisant en partie le polyphénol et diluant l'agent alcoxyant.

30 Enfin, le procédé selon l'invention présente également l'avantage de ne pas restreindre l'utilisation d'agent alcoxyant au seul

oxyde de propylène. L'oxyde d'éthylène et/ou l'oxyde de butylène ou leurs mélanges peuvent être également utilisés.

Il est précisé que les expressions « de... à... » utilisées dans la présente description doivent s'entendre comme incluant chacune des bornes mentionnées.

Tout au long du texte, les pressions sont exprimées en Mégapascals (MPa) absolus.

#### Etape (a)

Le procédé selon l'invention comprend une étape (a) faisant réagir au moins un polyphénol, au moins un agent alcoylant, au moins un catalyseur, en présence d'au moins un polyphénol alcoylé en tant que solvant, le ratio massique polyphénol/polyphénol alcoylé en tant que solvant étant inférieur à 2, de préférence inférieur ou égal à 1,5, plus préférentiellement inférieur ou égal à 1, encore plus préférentiellement inférieur ou égal à 0,5.

#### *Les polyphénols*

Les polyphénols mis en œuvre dans le procédé selon l'invention peuvent être choisis parmi les tanins, les lignines et les polyphénols naturels différents des tanins et des lignines, de préférence les lignines.

Avantageusement, ledit polyphénol est une lignine, de préférence choisie parmi la lignine kraft, les lignosulfonates et les lignines de type organosolv.

La lignine kraft est issue du procédé papetier du même nom. En ce qui concerne la structure chimique, la lignine kraft est une combinaison de trois composés phénoliques, l'alcool coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique. Comme exemple de lignine kraft, on peut utiliser entre autres l'Indulin AT <sup>TM</sup> commercialisée par la société Ingevity, la lignine kraft commercialisée par la société Fibria, ou encore la lignine commercialisée par la société Stora Enso.

Les lignosulfonates diffèrent structurellement de la lignine kraft par l'ajout de fonctions sulfoniques généralement salifiées, ce qui leur assure une meilleure solubilité dans l'eau. Des exemples de

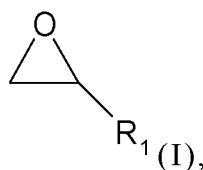
lignosulfonates sont des lignosulfonates de type Borresperse <sup>TM</sup>, Ultrazine <sup>TM</sup>, Ufoxane <sup>TM</sup> ou encore Vanisperse <sup>TM</sup>.

Les lignines de type organosolv sont obtenues par attaque chimique de plantes ligneuses, telles que de la paille de céréales, au moyen de divers solvants, tels que l'acide formique ou l'acide acétique. Parmi les différentes sources de lignines de type organosolv, on trouve la Biolignin <sup>TM</sup> commercialisée par la société CIMV ou commercialisée par la société Fibria.

De préférence, le polyphénol utilisé est la lignine.

*Les agents alcoylants*

Les agents alcoylants mis en œuvre dans le procédé selon l'invention peuvent être choisis parmi ceux de formule (I) suivante :



dans laquelle R<sub>1</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

De manière préférée, R<sub>1</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>. Ainsi, l'agent alcoylant est de manière particulièrement préférée choisi parmi l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, l'oxyde de butylène, et leurs mélanges, de préférence l'oxyde de propylène.

De préférence, le ratio massique polyphénol/agent alcoylant va de 0,05 à 2, préférentiellement de 0,1 à 1, plus préférentiellement de 0,15 à 0,9, encore plus préférentiellement de 0,15 à 0,7.

*Catalyseur*

Le catalyseur mis en œuvre dans le procédé selon l'invention peut être choisi parmi les hydroxydes de métal alcalin, les alcoolates de sodium ou de potassium, et des amines tertiaires choisies parmi les trialkylamines et la tétraméthylguanidine, de préférence choisi parmi les hydroxydes de métal alcalin.

Plus préférentiellement, le catalyseur mis en œuvre dans le procédé selon l'invention peut être choisi parmi l'hydroxyde de

lithium, l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium et l'hydroxyde de césium.

Avantageusement, le catalyseur représente de 0,01 à 10% en poids, préférentiellement de 1 à 6% en poids par rapport au poids de polyphénol.

#### *Polyphénol alcoxylé*

Le polyphénol alcoxylé utilisé en tant que solvant de la réaction mis en œuvre dans le procédé selon l'invention est un solvant du réactif, le polyphénol. En ce sens, il solubilise au moins une partie du polyphénol. Le polyphénol alcoxylé obtenu à l'issue de l'étape (a) est le produit de la réaction d'un polyphénol et d'un agent alcoxylant.

Avantageusement, le polyphénol alcoxylé en tant que solvant et le polyphénol alcoxylé fabriqué selon le procédé selon l'invention sont identiques ou différents, de préférence identiques.

De préférence, ledit polyphénol alcoxylé en tant que solvant utilisé lors de l'étape (a) est obtenu en faisant réagir le polyphénol avec le même agent alcoxylant que celui utilisé lors de l'étape (a). Celui-ci peut être choisi parmi l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, l'oxyde de butylène et leurs mélanges, en présence d'au moins un catalyseur.

Avantageusement, ledit polyphénol alcoxylé en tant que solvant est obtenu selon le procédé selon l'invention. Lorsque la réaction est effectuée en batch, une partie du polyphénol alcoxylé produit lors d'une opération peut être réutilisée pour l'opération suivante. Lorsque la réaction est effectuée en continu, une partie du polyphénol alcoxylé produit peut servir de solvant pour la réaction, qui se produit dans du polyphénol alcoxylé.

La toute première opération en batch ou le démarrage de la réaction en continu peut utiliser un polyphénol alcoxylé en tant que solvant produit selon un autre procédé que celui de l'invention.

Il peut être obtenu selon tout procédé connu de l'homme du métier, comme par exemple celui décrit dans la thèse intitulée « Lignin-based Polyurethanes: Characterisation, Synthesis and Applications » Borges Cateto, 2008.



Le ratio massique polyphénol/polyphénol alcoxylé en tant que solvant est inférieur à 2, de préférence inférieur ou égal à 1,5, plus préférentiellement inférieur ou égal à 1, encore plus préférentiellement inférieur ou égal à 0,5.

5 De manière préférée, le ratio massique polyphénol/polyphénol alcoxylé en tant que solvant est supérieur ou égal à 0,05.

Avantageusement, le ratio massique polyphénol/polyphénol alcoxylé en tant que solvant va de 0,05 à 0,5, préférentiellement de 0,1 à 0,4, et plus préférentiellement de 0,1 à 0,3.

10 Ledit ratio massique correspond aux teneurs des réactifs.

Selon un mode de réalisation préféré du procédé selon l'invention, le polyphénol alcoxylé en tant que solvant constitue le seul solvant du milieu réactionnel de l'étape (a), c'est-à-dire que le solvant consiste en le polyphénol alcoxylé.

15 *Conditions de réaction*

L'étape (a) selon l'invention peut s'effectuer à une température allant de 70 à 200°C, préférentiellement de 70 à 170°C, plus préférentiellement de 100 à 170°C. La pression de réaction peut aller de 0,1 à 1,8 MPa, et préférentiellement de 0,1 à 0,6 MPa.

20 De préférence, la durée de l'étape (a) varie de quelques minutes à plusieurs heures, préférentiellement de 5 minutes à 72 heures, plus préférentiellement de 10 minutes à 24 heures, encore plus préférentiellement de 10 minutes à 12 heures.

*Etape (b)*

25 Comme indiqué ci-avant, le procédé selon l'invention comprend une étape (b) d'élimination de l'agent alcoxylant résiduel.

On entend au sens de la présente invention par « agent alcoxylant résiduel » un agent alcoxylant qui n'a pas réagi.

30 De préférence, ladite étape d'élimination de l'agent alcoxylant résiduel est réalisée par cooking, c'est-à-dire par un maintien en température allant de 70 à 170°C, préférentiellement de 70 à 130°C, pour consommer l'agent alcoxylant résiduel, et/ou par une étape de stripping sous courant de gaz inerte. Alternativement, ladite étape de stripping peut être réalisée à la vapeur ou sous vide.

De préférence, après ladite étape (b), la teneur massique en agent alcoxyant résiduel est inférieure ou égale à 1% par rapport au poids de polyphénol alcoxylé obtenu à l'issue de l'étape (b), préférentiellement inférieure ou égale à 0,1%, plus préférentiellement inférieure ou égale à 0,01%.

Le polyphénol alcoxylé obtenu se présente sous la forme d'un liquide visqueux de couleur foncée.

Le produit brut est directement utilisable tel quel en vue de la fabrication de dérivés de mousses polyuréthanes (PU) rigides, pour isolation thermique par exemple. Pour d'autres applications, il est possible d'éliminer par les méthodes connues de l'homme de l'art, les traces de catalyseur.

De manière préférée, le procédé selon l'invention comprend les étapes successives suivantes :

(a1) Mélanger dans un réacteur au moins un polyphénol, au moins un polyphénol alcoxylé en tant que solvant selon les proportions pré-citées, et au moins un catalyseur ;

(a2) Optionnellement sécher le mélange ;

(a3) Ajouter dans le mélange au moins un agent alcoxyant.

De préférence, l'étape optionnelle (b) de séchage du mélange est réalisée par stripping à l'azote ou à la vapeur.

Par ailleurs, le procédé peut être mis en œuvre en batch, en semi-continu ou en continu.

Selon une première variante du procédé selon l'invention, le procédé selon l'invention est de type batch ou semi-continu. Dans cette variante, l'étape (a) peut être décomposée en 3 étapes successives suivantes :

(a1) Mélanger dans un réacteur au moins un polyphénol, au moins un polyphénol alcoxylé en tant que solvant selon les proportions pré-citées, et au moins un catalyseur ;

(a2) Optionnellement sécher le mélange ;

(a3) Ajouter dans le mélange en au moins une étape en semi-continu au moins un agent alcoxyant.

L'étape (a2) optionnelle consiste à éliminer l'eau éventuellement formée lors de la réaction du catalyseur sur le polyphénol ou amenée par le catalyseur en solution aqueuse. Cette étape de séchage (a2) peut être effectuée par stripping d'azote à chaud, c'est-à-dire à une température allant de 50 à 130°C, et éventuellement sous pression réduite entre 0,001 MPa et 0,1 MPa.

Lors de l'étape (a3), le réacteur est purgé à l'azote. On pressurise à une pression allant de 0,05 à 0,4 MPa, et on chauffe le milieu réactionnel sous agitation à une température allant de 100 à 160°C.

On introduit ensuite en semi-continu l'agent alcoxyant ou le mélange d'agents alcoxyants à une vitesse d'introduction permettant de maîtriser la température et la pression de sécurité. La réaction s'opère généralement à une température allant de 70°C à 200°C avec une préférence de 100°C à 170°C. La pression varie en fonction du type de réacteur et du taux de remplissage de ce dernier et varie de 0,1 à 1,8 MPa.

En fin de réaction, on procède à l'étape (b) d'élimination de l'agent alcoxyant résiduel, qui consiste à consommer le reste d'agent alcoxyant par maintien en température. On constate une baisse de pression jusqu'à obtenir la pression théorique due à l'azote seul. On peut également réaliser une étape de stripping avec un gaz inerte, tel que l'azote, ou à la vapeur et/ou sous vide, pour éliminer les dernières traces d'agent alcoxyant.

Une seconde variante du procédé selon l'invention est un procédé de type continu, comprenant les étapes successives suivantes :

(a1) Mélanger dans un réacteur au moins un polyphénol, au moins un polyphénol alcoxylé en tant que solvant selon les proportions pré-citées, et au moins un catalyseur, ledit polyphénol, ledit polyphénol alcoxylé en tant que solvant et ledit catalyseur étant ajoutés en continu,

(a2) Optionnellement sécher le mélange ;

(a3) Ajouter en au moins une étape en continu au moins un agent alcoxyant, le milieu réactionnel étant soutiré en continu.

L'étape (a1) est réalisée en alimentant le polyphénol, le polyphénol alcoxylé en tant que solvant et le catalyseur dans un réacteur. Le réacteur peut être une cuve agitée ou un dispositif de mélange tel une extrudeuse. Il est opéré à une température de 70 à 200°C. La pression peut aller de 0,001 MPa à 0,4 MPa, et de préférence de 0,001 MPa à 0,1 MPa. Cette étape peut être réalisée en continu avec une alimentation continue des réactifs et un soutirage continu du mélange réactionnel formé.

Elle peut aussi être réalisée en batch avec une alimentation séquentielle des réactifs, puis une étape de mélange et une étape de séchage comme décrit dans la première variante. Le mélange réactionnel produit peut ensuite être envoyé en continu vers l'étape (a3).

Dans l'étape (a3), le mélange réactionnel issu de l'étape (a1) ou éventuellement de l'étape (a2) et au moins un agent alcoxylant sont ajoutés en continu dans un système de réacteur, pouvant être constitué d'une cuve agitée continue ou d'une cascade de cuves agitées continues ou d'une extrudeuse. Le polyphénol alcoxylé brut est soutiré en continu du système de réacteur.

De préférence, l'étape (a3) comprend une cascade de 2 à 6 cuves agitées continues. La première cuve est alimentée en continu par le mélange réactionnel issu de l'étape (a1) ou de l'étape (a2) et chaque cuve suivante est alimentée en continu par le flux soutiré de la cuve précédente.

Avantageusement, chaque cuve agitée continue est alimentée en continu par une partie du flux d'agent alcoxylant, afin d'obtenir une polydispersité plus resserrée de polyphénol alcoxylé produit.

Dans le système réactionnel, la température peut être maintenue de 80 à 200°C, et de préférence de 100 à 170°C et de préférence encore de 130 à 170°C. La pression est généralement comprise entre 0,1 et 1,8 MPa.

Au démarrage de l'installation, le réacteur de l'étape (a1) et le système de réacteur de l'étape (a2) peuvent être remplis au moins partiellement d'au moins un polyphénol alcoxylé.

Le polyphénol alcoxylé obtenu par le procédé selon l'invention peut être utilisé en tant que solvant dans un procédé de fabrication de polyphénols alcoxylés, notamment tel que celui défini ci-dessus.

De manière préférée, le procédé selon l'invention comprend une étape (c) de récupération du polyphénol alcoxylé obtenu à l'issue de l'étape (b).

La présente invention a également pour objet un polyphénol alcoxylé susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'invention.

La présente invention a enfin pour objet l'utilisation du polyphénol alcoxylé obtenu par le procédé selon l'invention pour fabriquer des polyuréthanes, des polyesters, des tensioactifs non ioniques ou cationiques, des précurseurs biosourcés de fibre de carbone.

La présente invention est en outre illustrée par les exemples non limitatifs suivants.

## EXEMPLES

Exemple 1 : *Synthèse d'une lignine propoxylée selon l'invention*

Dans un autoclave de 6L, on charge 500,4 g de lignine propoxylée obtenue selon le procédé décrit dans la thèse pré-citée dont le mode opératoire est précisé en pages 97 et 98 (voir tableau 4.8 Indulin AT formulation 30/70/2 p.122), ledit procédé étant répété plusieurs fois, et 144,8 g de lignine Indulin AT <sup>TM</sup>, préalablement séchée.

Le ratio massique lignine/lignine propoxylée est de 0,29 en poids et le ratio massique catalyseur/lignine est de 4,5% en poids.

On procède à 3 purges successives avec de l'azote. On procède également aux tests d'étanchéité. On augmente progressivement la température sous agitation du milieu réactionnel jusqu'à 110°C. On procède à un stripping azote à cette température et sous 0,02 MPa pour sécher le milieu pendant 1 heure. On se remet sous pression d'azote à 0,286 MPa puis on introduit une fraction de 45 g d'oxyde de

propylène. La température est augmentée progressivement à une température allant de 140 à 150°C. A 145°C, on constate l'accrochage de la réaction. On introduit la totalité de l'oxyde de propylène, soit 830 g, à une température de 150°C et à une pression maximale de 0,55 MPa, à un débit moyen de 200 g/h. On maintient la température à 150°C jusqu'à atteindre un palier de pression. En fin d'addition, on laisse sous agitation pendant une heure de telle sorte que l'intégralité de l'oxyde de propylène soit consommée, puis on strippe le résiduel à l'azote pendant 1 heure à 100°C. On récupère 1455 g de produit sous forme d'un liquide visqueux foncé. Le produit est homogène et ne contient pas de grain de lignine non réagi. Son indice d'hydroxyle ( $I_{OH}$ ) est de 160 mg de KOH/g.

#### Exemple 2

On réalise 5 batchs successifs selon le protocole décrit à l'exemple 1. La lignine propoxylée utilisée dans le premier batch est le produit obtenu à l'exemple 1. Une partie du produit de chaque batch constitue la lignine propoxylée du batch suivant.

On constate que le produit de chaque batch est un liquide visqueux foncé homogène qui ne contient pas de grain de lignine non réagi.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'au moins un polyphénol alcoxylé comprenant les étapes successives suivantes :

5 (a) Faire réagir au moins un polyphénol, au moins un agent alcoxylant, au moins un catalyseur, en présence d'au moins un polyphénol alcoxylé en tant que solvant,

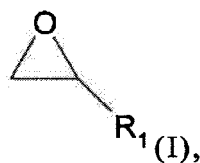
le ratio massique polyphénol/polyphénol alcoxylé en tant que solvant étant inférieur à 2, de préférence inférieur ou égal à 1,5, plus préférentiellement inférieur ou égal à 1, encore plus préférentiellement  
10 inférieur ou égal à 0,5 ; puis

(b) Eliminer l'agent alcoxylant résiduel.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit polyphénol est choisi parmi les tanins, les lignines et les polyphénols naturels différents des tanins et des lignines.

15 3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel ledit polyphénol est une lignine, de préférence choisie parmi la lignine kraft, les lignosulfonates et les lignines de type organosolv.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit agent alcoxylant est de formule (I)  
20 suivante :



dans laquelle R<sub>1</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

25 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit agent alcoxylant est choisi parmi l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, l'oxyde de butylène, et leurs mélanges.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ratio massique polyphénol/agent alcoxylant

va de 0,05 à 2, préférentiellement de 0,1 à 1, plus préférentiellement de 0,15 à 0,9, encore plus préférentiellement de 0,15 à 0,7.

5 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur est choisi parmi les hydroxydes de métal alcalin, les alcoolates de sodium ou de potassium, et des amines tertiaires choisies parmi les trialkylamines et la tétraméthylguanidine, de préférence choisi parmi les hydroxydes de métal alcalin.

10 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ratio massique polyphénol/polyphénol alcoxylé en tant que solvant va de 0,05 à 0,5, préférentiellement de 0,1 à 0,4, et plus préférentiellement de 0,1 à 0,3.

15 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la température lors de l'étape (a) va de 70°C à 200°C, préférentiellement de 70 à 170°C, plus préférentiellement de 100 à 170°C.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la pression lors de l'étape (a) va de 0,1 à 1,8 MPa, et préférentiellement de 0,1 à 0,6 MPa.

20 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel il est effectué en batch, en semi-continu ou en continu.

25 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant une étape (c) de récupération du polyphénol alcoxylé obtenu à l'issue de l'étape (b).

13. Utilisation du polyphénol alcoxylé obtenu par le procédé tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 12 en tant que solvant dans un procédé de fabrication de polyphénols alcoxylés.

30 14. Utilisation du polyphénol alcoxylé obtenu par le procédé tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 12 pour fabriquer des tensioactifs non ioniques ou cationiques, des précurseurs biosourcés de fibre de carbone.



# RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

---

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

## CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN  
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

US 2014/200324 A1 (BASSI SUKH [US] ET AL) 17 juillet 2014 (2014-07-17)

DE 196 48 724 A1 (BASF AG [DE]) 28 mai 1998 (1998-05-28)

US 3 654 194 A (CHRISTIAN DANIEL T ET AL) 4 avril 1972 (1972-04-04)

WO 2013/113462 A1 (ANNIKKI GMBH [AT]) 8 août 2013 (2013-08-08)

WO 2015/083092 A1 (STORA ENSO OYJ [FI]) 11 juin 2015 (2015-06-11)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN  
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND  
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT