

EXAMEN EUROPEEN DE QUALIFICATION 2011

Epreuve A(Ch)

Chimie

Cette épreuve contient :

- | | |
|-----------------------|---------------------|
| * Lettre du demandeur | 2011/A(Ch)/FR/1-6 |
| * Document D1 | 2011/A(Ch)/FR/7-9 |
| * Document D2 | 2011/A(Ch)/FR/10-11 |

LETTRE DU DEMANDEUR

Dr. Pietro Pannolino
Fralda S.P.A.
292 Via Solfatara
Pozzuoli

Sorbent und Partner
121 Netzgasse
Vienne

Messieurs,

Nous souhaitons déposer une demande de brevet européen couvrant notre invention telle que décrite dans cette lettre. Tous les éléments valant la peine d'être brevetés doivent être couverts. Cependant, pour des raisons financières, nous n'avons pas les moyens de payer des taxes de revendication pour cette demande. Pour vous aider à rédiger la demande, nous joignons à cette lettre les documents D1 et D2, que nous estimons représenter au mieux l'état de la technique.

Comme vous le savez, cela fait plusieurs années que notre société est active dans le domaine des produits absorbants. Nous nous intéressons notamment aux produits servant à absorber les sécrétions corporelles, tels que les couches-culottes, les articles destinés à l'adulte incontinent, les produits d'hygiène féminine et les bandages. Ces produits comprennent toujours une première couche imperméable aux liquides, une deuxième couche faite d'un matériau non-tissé, et un coeur absorbant intercalé entre les deux couches précédentes. Le coeur absorbant est généralement un mélange d'un polymère superabsorbant et de fibres. Il est également possible d'utiliser un polymère superabsorbant seul, mais ce n'est pas l'option préférée. Les polymères superabsorbants sont des polymères capables d'absorber une grande quantité de liquide.

Les polymères superabsorbants actuellement disponibles sur le marché sont presque exclusivement des produits à base acrylique, comme de l'acide acrylique greffé sur un support ou de l'acide polyacrylique réticulé. Ces polymères polyacryliques superabsorbants ne sont pas facilement biodégradables. Pour des raisons écologiques, il serait hautement désirable d'obtenir des polymères superabsorbants biodégradables ayant des propriétés similaires à celles des polymères polyacryliques superabsorbants classiques.

Nos recherches ont abouti à la mise au point de polymères superabsorbants résultant de la réticulation de la carboxyméthylcellulose sodique (CMCNa) et de l'hydroxyéthylcellulose (HEC) avec un carbodiimide comme agent de réticulation. Ces polymères sont biodégradables.

Les carbodiimides sont des agents de réticulation non conventionnels. Ils provoquent la formation de liaisons ester entre la CMCNa et l'HEC, sans participer eux-mêmes aux liaisons. Les carbodiimides se transforment en dérivés de l'urée pendant la réaction de réticulation. Il a été confirmé expérimentalement qu'il ne reste aucune trace de carbodiimide dans le produit final. Un carbodiimide particulièrement préféré est le 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide (EDC).

La méthode que nous utilisons pour préparer ces polymères superabsorbants comprend les étapes suivantes :

- (i) on fait réagir une solution aqueuse de carboxyméthylcellulose sodique (CMCNa) et d'hydroxyéthylcellulose (HEC) avec un carbodiimide en tant qu'agent de réticulation, en présence d'un catalyseur acide afin de produire un gel polymérique;
- (ii) on lave le gel à l'eau, de préférence utilisant de l'eau déionisée car cela donne des polymères avec une plus grande capacité d'absorption;
- (iii) on sèche le gel par inversion de phase.

Le pH dans l'étape (i) est habituellement de 3 à 6, de préférence de 3,5 à 4,5. Il n'y a pas de restriction quant à l'acide à utiliser en tant que catalyseur acide. Il s'agit typiquement de l'acide citrique. La somme des concentrations de CMCNa et d'HEC dans la solution aqueuse doit être de 3 à 10% en poids. La somme des concentrations de CMCNa et d'HEC dans la solution aqueuse est généralement de 4 à 9% en poids. Il a été montré expérimentalement que des concentrations inférieures à 3% en poids ou supérieures à 10% en poids empêchaient la réticulation. Le rapport en poids entre la CMCNa et l'HEC doit être de 0,5 à 5,0, de préférence de 0,6 à 3,2. Il est essentiel que la concentration de carbodiimide dans la solution soit de 5 à 15% en poids, sinon on obtient un gel ayant de mauvaises propriétés mécaniques. La concentration en carbodiimide est habituellement de 5 à 10% en poids.

Dans l'étape de séchage par inversion de phase, on met le gel au contact d'un liquide qui ne dissout pas le polymère, mais qui va absorber l'eau. Le gel polymérique est mis au contact du liquide jusqu'à ce qu'il précipite sous forme de granulés blancs. Le liquide utilisé dans cette étape est généralement l'acétone. En séchant le polymère superabsorbant par inversion de phase, il en résulte une capacité d'absorption plus élevée qu'en séchant à l'air. Il est cependant possible d'avoir recours au séchage à l'air, si nécessaire.

Les conditions décrites ci-dessus conduisent à un degré de réticulation de 2 à 10%. Ce degré de réticulation est essentiel pour l'obtention d'un polymère superabsorbant efficace. Le degré de réticulation est mesuré selon la norme italienne ITNA0011 publiée en 1990.

Le polymère superabsorbant obtenu par la méthode décrite ci-dessus se présente sous forme de granulés blancs. On obtient un produit absorbant à partir de ce produit, par des méthodes classiques. Les granulés sont mélangés à des fibres dans de l'air chaud, dans un tambour rotatif sous vide, pour constituer le coeur absorbant. À la sortie du tambour, le coeur absorbant est laminé entre la première couche et la deuxième couche pour donner le produit absorbant.

Exemple 1 :

Plusieurs polymères superabsorbants ont été fabriqués et comparés à Superwet A1000, un polymère polyacrylique superabsorbant disponible dans le commerce. On a évalué les polymères en mesurant leur capacité d'absorption, leur rétention d'eau et leur module de cisaillement selon les méthodes publiées dans US-A-3 000 000. La capacité d'absorption est une mesure de la quantité de liquide qui peut être absorbée. La rétention d'eau est une mesure de la quantité de liquide retenu sous une charge modérée. Le module de cisaillement est une indication de la probabilité pour que les granulés de polymère se brisent. Pour être acceptables, les produits doivent avoir une capacité d'absorption d'au moins 25 g d'H₂O par g de polymère, une rétention d'eau d'au moins 60% et un module de cisaillement d'au moins 2 MPa.

Les polymères superabsorbants réticulés de carboxyméthylcellulose / hydroxyéthylcellulose ont été fabriqués par la méthode suivante :

Une solution aqueuse contenant CMCNa et HEC a été préparée. La somme des concentrations de ces deux composés a été fixée à 5% en poids. Le rapport en poids entre la CMCNa et l'HEC est tel qu'indiqué dans le tableau 1. L'agent de réticulation carbodiimide (EDC) a été ajouté jusqu'à ce que sa concentration dans la solution aqueuse soit de 7% en poids. L'acide citrique a ensuite été ajouté comme catalyseur, jusqu'à atteindre une solution de pH 4,0. Le gel obtenu a été lavé à l'eau déionisée, puis séché par inversion de phase dans l'acétone jusqu'à précipitation de granulés blancs.

Les propriétés du Superwet A1000, un polymère polyacrylique superabsorbant disponible dans le commerce, ont également été déterminées : on a mesuré une capacité d'absorption de 45 g H₂O /g de polymère, une rétention d'eau de 65% et un module de cisaillement de 3,0 MPa.

Les polymères de CMCNa/HEC selon l'invention ont tous un degré de réticulation de 5%.

Les résultats obtenus pour les polymères superabsorbants de CMCNa/HEC figurent dans le tableau 1 :

Tableau 1

Numéro de l'échantillon	Rapport en poids entre la CMCNa et l'HEC	Capacité d'absorption, en g d'H ₂ O par g de polymère	Rétention d'eau, en %	Module de cisaillement, en MPa
1	0,6	32	71	2,4
2	0,8	36	60	3,2
3	1,0	34	61	3,1
4	1,2	39	65	3,0
5	1,4	36	77	2,9
6	1,6	38	75	3,1
7	1,8	36	69	3,2
8	2,0	60	70	3,0
9	2,2	59	69	2,9
10	2,4	69	72	2,8
11	2,6	72	67	3,3
12	2,8	70	69	3,2
13	3,0	73	61	3,1
14	3,2	34	65	2,4

Les polymères superabsorbants de CMCNa/HEC possèdent tous d'excellentes propriétés et sont tous d'une grande utilité. Le choix du polymère superabsorbant dépendra du produit spécifique à fabriquer.

Exemple 2 :

Des produits absorbants ont été préparés en utilisant les polymères superabsorbants de CMCNa/HEC des échantillons 4 et 11 de l'exemple 1, et en utilisant le Superwet A1000 (polymère polyacrylique superabsorbant).

Un flux de fibres de coton dans de l'air chaud est injecté dans un tambour rotatif sous vide. Des granulés de polymère superabsorbant sont introduits dans le flux. Le coeur absorbant obtenu est laminé entre une première couche imperméable aux liquides et une deuxième couche faite d'un matériau non-tissé.

Le coeur absorbant contient 30% en poids de polymère superabsorbant. La capacité d'absorption et la rétention d'eau du produit absorbant ont été mesurées comme décrit dans US-A-3 000 000. Un groupe de testeurs a évalué la douceur subjective sur une échelle de 1 à 100. Plus la valeur est élevée, plus l'utilisateur trouve le produit absorbant bon et confortable. Les résultats du test sont présentés dans le tableau 2 ci-après :

Tableau 2

Polymère superabsorbant utilisé	Polymère superabsorbant CMCNa/HEC de l'échantillon 4	Polymère superabsorbant CMCNa/HEC de l'échantillon 11	Polymère superabsorbant polyacrylique Superwet A1000
Capacité d'absorption, en g d'H ₂ O par g de polymère	65	95	80
Douceur subjective	80	72	31
Rétention d'eau, en %	65	70	72

Nous avons reproduit ces expériences, à la seule différence que les fibres de coton ont été remplacées par d'autres fibres cellulosiques, à savoir, des fibres de lin et des fibres de rayonne. Des résultats similaires ont été obtenus. Bien que les granulés de polymère superabsorbant soient situés dans le coeur du produit absorbant, la nature du polymère semble affecter sensiblement la douceur subjective.

Dans une autre série d'expériences, les fibres cellulosiques ont été remplacées par des fibres synthétiques en polypropylène ou polyamide. Dans ce cas, la douceur subjective a été très similaire pour les trois polymères superabsorbants.

Sincères salutations,

Pietro Pannolino
Fralda S. P. A.

DOCUMENT D1 (état de la technique) :

Polymère superabsorbant biodégradable et composition d'amélioration du sol contenant le polymère

[001] Dans les climats arides, les rendements agricoles sont souvent limités par l'incapacité du sol à retenir l'eau. Ainsi, même là où il y a de l'eau pour irriguer, cette dernière est utilisée de manière inefficace. Il a été proposé d'ajouter un polymère superabsorbant au sol pour améliorer sa capacité de rétention d'eau. Cette proposition se heurte à un problème majeur : les polymères superabsorbants disponibles sur le marché sont des polyacryliques, donc très lentement biodégradables. De nombreux pays interdisent d'inclure des matériaux non-biodégradables dans les compositions d'amélioration du sol.

[002] Pour résoudre ce problème, on propose un nouveau polymère superabsorbant qui est un mélange réticulé de carboxyméthylcellulose sodique (CMCNa) et d'hydroxyéthylcellulose (HEC). Le rapport en poids entre la CMCNa et l'HEC peut être de 0,1 à 5,0, et de préférence de 0,8 à 1,6. Ce rapport en poids fait en sorte que le polymère soit capable d'absorber une grande quantité d'eau et de la libérer pour les plantes. La réticulation a lieu en solution aqueuse et on peut utiliser n'importe lequel des agents de réticulation connus, tels que l'épichlorohydrine, le formaldéhyde, les carbodiimides et la divinylsulfone. Le gel obtenu dans cette étape est lavé à l'eau déionisée et séché par inversion de phase. Le polymère est obtenu sous forme de granulés blancs.

[003] Les granulés de polymère superabsorbants peuvent être appliqués au sol par des moyens conventionnels tels que l'épandage ou la dispersion dans un support liquide suivie de vaporisation. Cependant, dans un mode de réalisation préféré, les granulés sont placés dans un sac fait de fibres cellulosiques biodégradables. Le sac peut aussi contenir des engrais ou des pesticides mélangés aux granulés superabsorbants. Le sac doit évidemment être complètement perméable à l'eau. Ce mode de réalisation est très utile car il permet de placer le polymère superabsorbant de façon précise, de manière à libérer l'eau uniquement à la racine des plantes.

Exemple 1 :

[004] On prépare une solution aqueuse de CMCNa et d'HEC. La concentration globale en CMCNa et HEC est de 5% en poids. L'agent de réticulation 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide (EDC) a été ajouté jusqu'à ce que sa concentration dans la solution aqueuse soit de 7% en poids. De l'acide citrique est ensuite ajouté comme catalyseur acide, jusqu'à atteindre une solution de pH 4,0. Le gel obtenu est lavé à l'eau déionisée et séché par inversion de phase dans l'acétone. La capacité d'absorption est mesurée selon la méthode décrite dans US-A-3 000 000. Pour mesurer la capacité de libération d'eau, on fait absorber 20 g d'eau déionisée par 1 g du polymère, puis on le sèche dans un courant d'air chaud à 30°C pendant 3 heures. On mesure ensuite le pourcentage d'eau restée dans le polymère. Des valeurs situées de 38 à 50% sont idéales pour un polymère superabsorbant destiné au conditionnement du sol.

[005] Les résultats figurent dans le tableau 1 :

Rapport en poids entre la CMCNa et l'HEC	Capacité d'absorption, en g d'H ₂ O par g de polymère	Capacité de libération d'eau (en %)
0,8	36	40
1,0	34	42
1,2	39	43
1,4	36	45
1,6	38	51

Exemple 2 :

[006] Des granulés ayant un rapport en poids entre la CMCNa et l'HEC de 1,2 fabriqués conformément à l'exemple 1 ont été testés sur le terrain dans un champ affecté à la culture des laitues, dans le sud de l'Espagne. Les granulés ont été épandus sur la moitié du champ, l'autre moitié restant non traitée.

[007] Les laitues ont été plantées dans le champ et irriguées selon la méthode standard. Une fois les plantes établies, chaque moitié du champ n'a été arrosée qu'au premier signe de flétrissement. La moitié traitée avec les granulés a nécessité 30% moins d'eau. Les laitues cultivées dans chaque moitié du champ se sont avérées de qualités identiques.

[008] Pour tester la biodégradabilité, un échantillon de sol du champ cultivé a été étudié un an après le traitement initial avec le polymère. Aucune trace de polymère n'a pu être détectée, ce qui prouve que le polymère est entièrement biodégradé.

Revendications

1. Polymère superabsorbant constitué d'un mélange réticulé de carboxyméthylcellulose sodique (CMCNa) et d'hydroxyéthylcellulose (HEC).
2. Polymère superabsorbant selon la revendication 1, où le rapport en poids entre la CMCNa et l'HEC est de 0,8 à 1,6.
3. Utilisation du polymère superabsorbant des revendications 1 ou 2 comme conditionneur de sol.

DOCUMENT D2 (état de la technique) :

Produits absorbants doux à base de fibres et de polyacryliques :

[001] Les produits absorbants destinés à l'absorption de sécrétions corporelles tels que les couches-culottes sont largement utilisés. Ces produits comprennent un coeur absorbant intercalé entre une première couche imperméable aux liquides et une deuxième couche faite d'un matériau non-tissé. Les réactions en provenance de la clientèle indiquent que ces produits sont souvent rêches au contact avec la peau. Nous avons constaté, à notre surprise, que ceci est lié à la composition du coeur absorbant.

[002] Pour résoudre ce problème, nous proposons une structure absorbante dont le coeur comprend des polymères superabsorbants polyacryliques et des fibres cellulosiques. Les fibres cellulosiques sont de préférence des fibres de coton. Le polymère superabsorbant polyacrylique préféré est Superwet A1000.

[003] Les produits absorbants sont fabriqués en conduisant des fibres dans un tambour rotatif sous vide dans un courant d'air chaud. Les granulés de polymère superabsorbant sont introduits dans le flux de fibres, ce qui a pour effet de les mélanger aux fibres et de former le coeur absorbant. Le coeur absorbant est ensuite laminé avec la première couche et la deuxième couche pour former le produit absorbant.

[004] Deux produits absorbants ont été fabriqués : le premier (produit A) avec un coeur constitué à 15% de coton Superwet A1000, et le reste étant constitué de fibres de coton; le second (produit B) avec un coeur constitué à 30% de Superwet A1000, et le reste étant constitué de fibres de coton. Ces produits ont été soumis à l'évaluation d'un panel de testeurs et leurs douceurs ont été notées sur une échelle de 1 à 100, la valeur la plus élevée étant la meilleure. Le produit A s'est vu attribuer une douceur subjective de 50 et le produit B une douceur subjective de 31. Ces produits sont donc bien plus doux que les produits disponibles actuellement dans le commerce, lesquels ont une douceur subjective située entre 10 et 20.

[005] Les tests ont été répétés avec d'autres fibres cellulosiques, et les résultats ont été identiques.

Revendication

1. Produit absorbant comprenant un coeur absorbant qui comprend des fibres cellulosiques et des granulés de polymère superabsorbant polyacrylique.