

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 80 26809

⑤④ Procédé de préparation de corps formés en cellulose régénérée à partir de solutions de dérivés de la cellulose dans des solvants organiques.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). C 08 B 16/00; D 01 D 5/06; D 01 F 2/24.

②② Date de dépôt..... 17 décembre 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *Italie, 21 décembre 1979, n° 28306 A/79.*

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 26 du 26-6-1981.

⑦① Déposant : Société dite : SNIA VISCOSA SOCIETA' NAZIONALE INDUSTRIA APPLICAZIONI
VISCOSA SPA, résidant en Italie.

⑦② Invention de : Alberto Baldini, Roberto Leoni, Angelo Calloni et Gianfranco Angelini.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Plasseraud,
84, rue d'Amsterdam, 75009 Paris.

PROCEDE DE PREPARATION DE CORPS FORMES EN CELLULOSE REGENERE
A PARTIR DE SOLUTIONS DE DERIVES DE LA CELLULOSE DANS DES
SOLVANTS ORGANIQUES

La présente invention concerne un procédé de
préparation de corps formés en cellulose régénérée à partir
de solutions de dérivés de la cellulose dans des solvants
organiques.

5 Dans la demande de brevet français n° 80 09286
au nom de la Demanderesse, on décrit un procédé de prépara-
tion de corps formés en cellulose régénérée à partir de so-
lutions de dérivés méthylolés de la cellulose dans un sol-
vant organique choisi dans le groupe formé par le diméthyl-
10 formamide (DMF), le diméthylacétamide (DMAC), le diméthyl-
sulfoxyde et la N-méthylpyrrolidone, ce procédé se carac-
térisant en ce que le dérivé de la cellulose est coagulé, à
partir de ces solutions, dans un bain de coagulation compre-
nant, comme constituant principal, un alcool à haut point
15 d'ébullition capable de se combiner avec le (para)formal-
déhyde libre et avec le (para)formaldéhyde combiné contenus
dans le dérivé méthylolé, dans une mesure qui varie en fonc-
tion de la température.

On indique que les alcools à haut point d'ébulli-
20 tion qu'on préfère sont les polyéthylène-glycols.

On a maintenant trouvé, conformément à l'inven-
tion, que si le bain de coagulation contenait des amines ter-
tiaires, c'est-à-dire des amines qui ne portent pas d'atomes
d'hydrogène réactif, la vitesse de régénération de la cellu-
25 lose à partir du dérivé méthylolé était considérablement ac-
cru, ce qui est extrêmement avantageux du point de vue in-
dustriel. En outre, d'un point de vue technique général, il
y a un avantage certain à pouvoir contrôler la vitesse de
régénération de la cellulose et cela est maintenant possible,
30 à partir du dérivé méthylolé, lorsqu'on utilise des amines
tertiaires avec des agents coagulants et régénérants.

Le procédé selon l'invention se caractérise donc

en ce que, pour préparer des corps formés en cellulose régénérée à partir de solutions de dérivés méthylolés de la cellulose dans un solvant organique choisi dans le groupe formé par le diméthylformamide, le diméthylacétamide, le diméthylsulfoxyde et la N-méthylpyrrolidone, on utilise un bain de coagulation contenant en tant que composant actif ou en tant qu'élément d'un mélange de composants actifs, une amine tertiaire, en présence en outre de groupes alcooliques libres. Ces groupes alcooliques peuvent provenir d'un autre composant du bain, par exemple de l'un des alcools mentionnés dans la demande de brevet citée en introduction ou d'un alcool autre qu'un alcool à haut point d'ébullition, par exemple du méthanol, mentionné en tant que composant des bains de régénération et de coagulation dans la demande de brevet citée en introduction mais ces groupes alcooliques peuvent également être présents avec les groupes amino dans l'amine tertiaire sous forme d'une molécule unique.

Parmi les amines tertiaires typiques ne contenant pas de groupes alcooliques, on citera la triéthylamine ; parmi les amines tertiaires typiques contenant des groupes alcooliques, on citera la triéthanolamine.

Les alcools à haut point d'ébullition que l'on préfère sont les polyéthylène-glycols.

Les proportions de l'amine contenue dans le bain dans lequel elle est mélangée avec des alcools dépend de la vitesse de régénération voulue et peut varier dans des limites très étendues et par exemple de 1 à 50 %.

Par contre, si l'on utilise une amine tertiaire qui contient déjà des groupes alcooliques comme la triéthanolamine, le bain peut contenir de 1 à 99 % de l'amine.

Naturellement, les bains de coagulation contiennent toujours une proportion plus ou moins forte du solvant de filage, lequel peut consister en l'un de ceux mentionnés antérieurement dans la demande de brevet citée en introduction ; toutefois, en principe, on préfère le diméthylacétamide, et les solvants utilisés peuvent contenir de l'eau en proportion de 0 à 50 %.

Lorsque les groupes alcooliques sont apportés par un alcool à haut point d'ébullition, on bénéficie d'un avantage : le formaldéhyde peut être récupéré plus facilement à partir des bains de coagulation, par simple décomposition à la chaleur de l'hémi-acétal formé à partir du formaldéhyde et des groupes alcooliques.

Les températures de coagulation varient selon les composants mis en oeuvre. Si par exemple on utilise une triamine en combinaison avec un alcool à haut point d'ébullition, les températures varient entre 65°C environ et la température d'ébullition de l'amine.

Si on utilise une triamine en combinaison avec un alcool à bas point d'ébullition, le méthanol par exemple, les températures varient de 0 à 50°C.

Si on utilise une triamine qui contient des groupes alcooliques libres comme la triéthanolamine, les températures varient de 65 à 160°C.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée ; dans ces exemples, les indications de parties et de pourcentages s'entendent en poids sauf mention contraire.

EXEMPLES 1 A 12

On introduit dans un réacteur de laboratoire fermé 40,5 parties de cellulose hydrolysée au préalable, obtenue par le procédé au sulfite (DP environ 500) séchée jusqu'à une teneur en humidité inférieure à 0,6 %, et 90 parties de (para)formaldéhyde contenant 95 % de CH_2O avec 370 parties de DMAC à moins de 0,07 % d'humidité et on porte à 140°C environ sous agitation efficace pendant 30 à 60 mn. On obtient une solution claire d'où l'on élimine une partie du formaldéhyde et du DMAC en chauffant à 115-120°C avec le réacteur ouvert.

On obtient des solutions visqueuses à des teneurs en cellulose variant de 9 à 11 % et des teneurs en CH_2O variant de 4 à 8 % selon la durée au cours de laquelle on a éliminé le formaldéhyde et le DMAC, laquelle peut varier de 30 mn à 1 heure 30.

Ces solutions visqueuses sont refroidies et filtrées puis extrudées au travers de filières en or-platine à 120 orifices de 80 microns de diamètre dans des bains à des compositions et températures variables. Les filaments obtenus sont étirés à l'air à température ambiante puis lavés dans l'eau à des températures différentes jusqu'à élimination complète du CH_2O et du DMAC.

On donne ci-après les compositions d'un certain nombre de bains de filage, d'étirage et de traitements subséquents (régénération et/ou lavage).

Exemple n°	Composition et température, °C du bain de filage	%	Etirage à (%)	Traitement subséquent
15	1 : Triéthanolamine : DMAC : 90°C	:80 :20 :	: 90	: H_2O , 25°C
	2 : Triéthanolamine : DMAC : 100°C	:70 :30 :	: 80	: H_2O , 60°C
20	3 : Méthanol : Triéthanolamine : 30°C	:80 :20 :	: 50	: H_2O , 50°C
	4 : Méthanol : Triéthanolamine : DMAC : 20°C	:70 :15 :15 :	: 100	: H_2O , 25°C
25	5 : Triéthanolamine : DMAC : Méthanol : 25°C	:20 :20 :60 :	: 110	: H_2O , 50°C
30	6 : Triéthylamine : DMAC : Méthanol : 25°C	:10 :45 :45 :	: 40	: H_2O , 60°C
	7 : Triéthylamine : PEG 300 : 65°C	:10 :90 :	: 100	: H_2O , 80°C
35	8 : Triéthylamine : PEG 300 : DMAC : 65°C	:10 :60 :30 :	: 300	: H_2O , 70°C

Exemple n°	Composition et température, °C du bain de filage	%	Etirage à (%)	Traitement subséquent
5	9 : Triéthanolamine : H ₂ O : 95°C	: 50 : 50	: 120	: H ₂ O, ébullition
10	10 : Triéthanolamine : H ₂ O : DMAC : 80°C	: 65,8 : 28 : 6,2	: 380	: H ₂ O, 50°C
10	11 : Triéthanolamine : H ₂ O : DMAC : 80°C	: 3 : 3 : 3	: 400	: H ₂ O, ébullition
15	12 : PEG 300 : Triéthanolamine : DMAC : 80°C	: 65 : 10 : 25	: 320	: H ₂ O, 60°C

Les filés obtenus dans les exemples 1 à 12 présentent des sections rondes et de bonnes caractéristiques mécaniques.

On donne ci-après des caractéristiques numériques typiques de ces filés :

compte	1,5 à 3 deniers
ténacité à l'état conditionné	jusqu'à 2 g/den
25 allongement à l'état conditionné	20 à 30 %
ténacité au mouillé	jusqu'à 1 g/den
allongement au mouillé	30 à 50 %
ténacité de la boucle	jusqu'à 0,7 g/den

EXEMPLES 13 A 17

30 Sur des plaques de verre, on étale en couche mince une solution visqueuse de cellulose à une concentration d'environ 10 % dans le DMAC, préparée pratiquement comme décrit dans les exemples précédents, et on immerge ensuite les glaces à température ambiante dans des bains de coagulation contenant du méthanol et de la triéthanolamine en proportions variées jusqu'à ce que les pellicules coagulées se détachent entièrement des plaques de verre. Toutes les pellicules se détachent après 10 à 30 s d'immersion.

On lave ces pellicules à deux reprises par du méthanol froid puis on détermine le rapport molaire CH_2O /cellulose par titrage du CH_2O total au sulfite de sodium et pesée des pellicules après traitement au sulfite et sé-

5 chage.

Ce rapport molaire peut être considéré comme un indice inversement proportionnel à la vitesse de régéné-

ration de la cellulose.

Les résultats obtenus sont rapportés dans le

10 tableau ci-après.

		Exemple : Bain de		RAPPORT	
		: coagulation :		CH ₂ O, moles	
		:		sur les	
		:		cellulose, motifs anhydroglucosidiques pellicules	
		:		coagulées	
15	13	: CH ₃ OH	100%	:	2,68 - 2,69
	14	: CH ₃ OH	95%	:	1,17 - 1,22
		: triéthanol-		:	
		: mine 5 %		:	
20	15	: CH ₃ OH	80%	:	0,89 - 0,64
		: triéthanol-		:	
		: mine 20 %		:	
	16	: CH ₃ OH	70%	:	0,54 - 0,58
		: triéthanol-		:	
25		: mine 30 %		:	
	17	: CH ₃ OH	50%	:	0,40 - 0,25
		: triéthanol-		:	
		: mine 50 %		:	

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation de corps formés en cellulose régénérée à partir de solutions de dérivés méthylolés de la cellulose dans un solvant organique choisi dans le groupe formé par le diméthylformamide, le diméthylacétamide, le diméthylsulfoxyde et la N-méthylpyrrolidone, caractérisé en ce que le dérivé de la cellulose est coagulé et régénéré en totalité ou en partie, à partir de sa solution dans le dit solvant, dans un bain de coagulation qui contient une amine tertiaire et un composant portant des groupes alcooliques libres dans sa molécule.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'amine tertiaire et le composant qui porte des groupes alcooliques sont deux substances différentes.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composant portant des groupes alcooliques est choisi dans le groupe formé par les polyéthylène-glycols et le méthanol.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'amine tertiaire est également le composant qui porte des groupes alcooliques dans sa molécule.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'amine tertiaire est la triéthanolamine.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les groupes alcooliques sont contenus dans un alcool à haut point d'ébullition.

7. Corps formés en cellulose régénérée, obtenus par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.