

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 25.04.97.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 30.10.98 Bulletin 98/44.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : RHONE POULENC RHODIA AG  
AKTIENGESELLSCHAFT — DE.

⑦2 Inventeur(s) : KARSTENS TIES, STEIN ARMIN et  
STEINMEIER HANS.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

⑤4 CELLULOSE REACTIVE ET PROCEDE DE FABRICATION DE CETTE CELLULOSE.

⑤7 L'invention concerne une cellulose réactive, c'est-à-dire présentant un degré de cristallinité très faible pouvant être obtenu avec un degré de pureté élevé.

Cette nouvelle cellulose réactive trouve notamment une utilisation comme matière première dans la fabrication des éthers de cellulose.

Elle concerne plus précisément une cellulose réactive substituée par des groupes organiques selon un degré de substitution DS inférieur à 0, 2, avantageusement compris entre 0, 04 et 0, 2. Cette cellulose présente une structure amorphe ou faiblement cristallisée. Elle est obtenue selon un procédé qui consiste à :

- activer une pâte de cellulose par traitement avec un agent d'activation,
- éliminer partiellement ledit agent d'activation pour obtenir une teneur résiduelle en agent d'activation inférieure à 10 % en poids,
- faire réagir ladite cellulose activée avec le composé organique de substitution,
- éventuellement, éliminer le reste d'agent d'activation et les sous produits de la réaction de substitution.



## CELLULOSE REACTIVE ET PROCEDE DE FABRICATION DE CETTE CELLULOSE

La présente invention concerne une cellulose modifiée avec un degré de substitution faible, et un procédé de fabrication de cette cellulose.

5 Elle concerne plus particulièrement une cellulose faiblement substituée présentant une réactivité améliorée et un degré de cristallisation faible.

La cellulose est un polymère naturel présent en quantité importante dans la nature, sous des formes très variées telles que végétales (bois, coton, lin etc...) ou même animales (mollusques ...). Ce polymère naturel a été utilisé depuis très longtemps  
10 notamment pour la fabrication de papier, fibres textiles, matières plastiques ou analogues.

Des formes modifiées telles que les esters de cellulose ou éthers de cellulose ont également été synthétisées. L'ester de cellulose le plus utilisé est l'acétate de cellulose utilisé comme matière plastique pour la fabrication de pièces moulées ou extrudées,  
15 sous forme de fibres ou fils pour le domaine du textile ou des filtres à cigarette, par exemple.

Les éthers de cellulose sont des dérivés de la cellulose généralement solubles dans un solvant tel que l'eau ou un solvant organique. Les éthers de cellulose sont utilisés notamment comme agents épaississants, agents de contrôle de la fluidité ou  
20 viscosité d'un milieu, agents dispersifs. Ils peuvent également être employés pour la formation de colloïdes, de cristaux liquides ou comme matrice pour la fabrication de films.

Les dérivés de cellulose présentant des propriétés très intéressantes sont, à l'exception de seulement quelques dérivés comme l'acétate ou la carboxyméthyl-cellulose, peu développés commercialement.  
25

En effet, les dérivés de cellulose sont obtenus par réaction d'un composé de substitution sur les fonctions hydroxyles de la structure de la cellulose. Pour obtenir un produit homogène et notamment soluble dans les solvants, il est nécessaire de substituer la totalité ou la grande majorité des groupes hydroxyles de la cellulose, et si  
30 une partie seulement de ces groupes doivent être substituée, la répartition des substituants devrait être homogène dans toute la cellulose.

Toutefois, la cellulose a une structure comprenant des parties cristallines et des parties amorphes. En conséquence sans traitement préalable de celle-ci, il est difficile de substituer les groupes hydroxyles présents dans les parties cristallines.

Pour cela, il a été proposé des procédés d'activation de la cellulose. Ces procédés ont pour but de casser les régions cristallines de la cellulose pour les rendre amorphes et accessibles aux composés de substitution et permettre de réaliser une substitution totale ou partielle mais répartie de manière homogène des groupes hydroxyles.

5 Les agents d'activation sont généralement utilisés simultanément avec les composés de substitution et sont des solutions d'hydroxydes tels que les hydroxydes métalliques comme la soude, l'ammoniaque, les amines, les diméthylformamides, les diméthylsulfoxydes, l'acide acétique, les hydroxydes d'ammonium quaternaire. L'agent d'activation le plus souvent utilisé est la soude qui peut également agir comme  
10 catalyseur dans les réactions d'éthérisation.

Pour obtenir une activation importante et donc une dislocation des parties cristallines la plus complète possible, les quantités utilisées d'agent d'activation sont importantes. En conséquence, ces procédés requièrent des étapes de purification des dérivés de cellulose qui pénalisent économiquement les procédés de préparation et qui  
15 peuvent partiellement expliquer le faible développement industriel et économique des dérivés de cellulose à l'exception de quelques uns d'entre eux.

Ainsi, la découverte de nouveaux procédés pour fabriquer ces dérivés de manière plus économique et avec un degré de pureté plus élevé pourrait permettre un développement économique de ces produits.

20 Un des buts de la présente invention est de remédier à ce problème en proposant une cellulose réactive, c'est-à-dire présentant notamment un degré de cristallinité très faible pouvant être obtenu avec un degré de pureté élevé. Cette nouvelle cellulose réactive trouve notamment une utilisation comme matière première dans la fabrication des éthers de cellulose.

25 A cet effet, l'invention propose une cellulose réactive substituée par des groupes organiques selon un degré de substitution DS inférieur à 0,2, avantageusement compris entre 0,04 et 0,2.

Le degré de substitution DS dans l'industrie de la cellulose est défini comme le nombre moyen de groupes hydroxyles substitués par unité d'anhydride glucose.

30 Comme chaque unité d'anhydride glucose comprend trois groupes hydroxyles accessibles, le degré de substitution DS maximal est égal à 3.

Selon une caractéristique préférentielle de l'invention, la cellulose de l'invention présente un degré de cristallinité inférieur à 10 %.

35 Ainsi, la cellulose de l'invention ne comprenant plus de parties cristallines, ou seulement une proportion très faible, permettra d'obtenir des dérivés de cellulose sans nécessiter une étape d'activation concomitant et polluante. Par ailleurs, les dérivés cellulosiques obtenus à partir de la cellulose réactive de l'invention présentent une meilleure répartition des substituants dans la cellulose, cette répartition plus homogène

se traduit par une solubilité améliorée des dérivés de cellulose pour un degré de substitution plus faible.

Selon une autre caractéristique préférentielle de l'invention, les groupes organiques substitués aux groupes hydroxyles sont notamment des groupes hydrocarbonés pouvant comprendre des hétéroatomes. Ainsi, on peut citer comme groupes organiques :

- les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés comprenant de 1 à 6 atomes de carbone,
- les radicaux ayles, alkylaryles, arylalkyles,
- les radicaux alkyles comprenant des fonctions polarisantes telles qu'une fonction carboxyle, nitrile, hydroxy.

A titre d'exemple, les groupes organiques convenables pour l'invention peuvent être :

- méthyle, éthyle, propyle, benzyle,
- hydroxyalkyle tel qu'hydroxypropyle, hydroxyéthyle,
- carboxyméthyle, cyanoéthyle, sulfoéthyle.

Bien entendu, les celluloses de l'invention peuvent comprendre des groupes organiques de substitution de différentes natures.

L'invention a également pour objet des procédés de fabrication des celluloses réactives décrites ci-dessus.

Ces procédés consistent à traiter une cellulose obtenue à partir de cellulose naturelle de sources végétales telles que le bois, le coton, le lin, la ramie, le jute, certaines algues, des déchets d'industrie agroalimentaire, ou de sources animale, bactérienne, fongique ou amibienne.

Ces sources cellulosiques naturelles sont traitées par des solutions concentrées basiques pour éliminer l'hémicellulose et récupérer une cellulose de pureté convenable.

Selon l'invention, la cellulose ainsi isolée est soumise à une étape d'activation par traitement avec un agent d'activation pour rendre accessible les groupes hydroxyles à substituer, puis à faire réagir sur cette cellulose activée au moins un agent de substitution, tel qu'un agent d'éthérisation ou estérification, et enfin récupérer la cellulose réactive modifiée.

Dans un premier mode de réalisation du procédé de l'invention, la cellulose activée est soumise à une étape d'élimination partielle de l'agent d'activation avant son mélange avec l'agent de substitution. Avantageusement, la teneur pondérale résiduelle en agent d'activation après cette étape d'élimination est inférieure à 10 %.

Cette élimination est réalisée soit par lavage, soit par évaporation de l'agent d'activation, soit par entraînement, par exemple par lavage avec un solvant de l'agent d'activation, dans lequel la cellulose n'est pas soluble.

Cette étape d'élimination de l'agent d'activation permet, notamment dans le cas où l'agent d'activation est une solution alcaline, d'éliminer une partie importante de cet agent et de produire une cellulose amorphe non polluée par ledit agent.

L'activation peut être réalisée par de l'ammoniac pur liquide mis en contact avec la cellulose à activer, sous une pression et une température élevées, puis activation de la cellulose soit par diminution brutale de la pression dans l'enceinte fermée contenant le mélange ammoniac/cellulose, soit par extraction ou soutirage de la cellulose imprégnée d'ammoniac et détente brutale au niveau de ladite cellulose. Ces deux procédés d'activation sont décrits respectivement dans les demandes de brevets DE 19511061 et WO 96/30411.

L'élimination de l'ammoniac dans la cellulose activée est réalisée avantageusement par évaporation pour obtenir une teneur résiduelle en  $\text{NH}_3$  inférieure à 2 %.

Cette activation peut également être réalisée par traitement de la cellulose par une solution alcaline telle que la soude selon un procédé connu sous le nom de "mercerisation".

Après activation, la cellulose est lavée par un solvant de la soude tel que le méthanol ou l'éthanol pour obtenir une concentration pondérale en soude inférieure à 10 %, avantageusement comprise entre 2 % et 10 %.

Ces celluloses activées pauvres en agent d'activation sont soumises à une réaction de substitution par addition d'un agent de substitution, selon des conditions opératoires variables en fonction de la nature de l'agent de substitution.

Généralement, la quantité d'agent de substitution ajoutée correspond à la quantité stoechiométrique nécessaire pour obtenir le degré de substitution (DS) désiré, avantageusement elle peut correspondre à un excès molaire inférieur à 150 % par rapport à ladite quantité stoechiométrique.

Cette réaction peut être conduite en présence de catalyseur ou non. Ainsi, dans les réactions d'estérification on utilisera les catalyseurs classiques d'estérification.

Les agents de substitution sont des composés comprenant le groupe organique de substitution défini précédemment, et une fonction qui réagit avec les groupes hydroxyles. Comme fonctions réactives utiles on peut citer à titre d'exemple, les fonctions carboxyliques, anhydrides d'acide, halogénures d'acide, époxy, isocyanate, halogène, liaison éthyléniques activées telles que les fonctions acrylonitrile, ou vinylsulfonate. On peut également utiliser comme agent de substitution le sulfure de carbone  $\text{CS}_2$  qui conduit à un xanthate de cellulose. Comme agents de substitution convenables pour l'invention, on peut citer :

- anhydride acétique (acétate de cellulose),
- chloroacétate de sodium (carboxyméthylcellulose),
- oxyde d'éthylène (hydroxyéthylcellulose),

- oxyde de propylène (hydroxypropylcellulose),
- halogénure d'alkyle (alkyl cellulose),
- halogénure de benzyle (benzyl cellulose),
- acrylonitrile (cyanoéthylcellulose),
- 5 - urée (carbamate),
- chloroéthanesulfonate de sodium (sulfoéthylcellulose).

Dans la variante d'activation de la cellulose par l'ammoniac, un traitement de la cellulose activée par une quantité stoechiométrique de soude correspondant au degré de substitution DS désiré est réalisé préalablement à la réaction avec l'agent de substitution, quand ce dernier comprend un atome d'halogénure dans la fonction devant réagir avec les groupes hydroxyles.

Avantageusement, la cellulose substituée obtenue après réaction avec un agent de substitution peut être soumise à une étape de purification telle que, par exemple à une étape de lavage par de l'eau. Cette étape n'est pas obligatoire et est mise en oeuvre uniquement si elle est nécessaire pour obtenir le degré de pureté désiré.

Ainsi, cette étape de purification sera souvent inutile dans le cas où la cellulose activée par l'ammoniac est directement mise en réaction avec un agent de substitution.

Dans un second mode de réalisation du procédé de fabrication des celluloses réactives de l'invention, l'agent de substitution est ajouté dans l'ammoniac avant l'étape d'activation.

Ce mode de réalisation est convenable pour les agents de substitution solubles dans l'ammoniac liquide pur, ou dispersable dans l'ammoniac liquide pur.

En outre cet agent de substitution doit être inerte chimiquement vis-à-vis de l'ammoniac.

Comme agent de substitution convenable pour ce second mode de réalisation du procédé de l'invention on peut citer en plus des agents de substitution déjà énumérés, l'oxazoline, par exemple.

Ainsi, l'agent de substitution est réparti dans la structure cellulosique de manière uniforme, la réaction entre cet agent et les groupes hydroxyles intervenant principalement après l'étape de diminution de la pression et évaporation de l'ammoniac. Pour cela, la cellulose imprégnée par l'agent de substitution est portée à des conditions de température et pression convenables pour réaliser la réaction de substitution.

Ce seconde mode de réalisation permet d'obtenir directement une cellulose réactive, sans étape de lavage intermédiaire et sans utilisation de soude.

Les celluloses réactives à faible taux de cristallinité conforme à l'invention sont des produits industriels stables qui sont des matières premières aisément exploitables dans les procédés de fabrication de dérivés cellulosiques tels que les éthers ou esters cellulosiques.

L'utilisation de ces celluloses à faible taux de cristallinité n'est pas limitée à celle décrite ci-dessus mais peut également comprendre une utilisation comme matrice polymérique pour la fabrication de compositions destinées à être mises en forme par les techniques classiques de moulage telles que l'injection, l'extrusion.

5 D'autres buts, avantages et détails de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre d'illustration, sans aspect limitatif et aux figures annexées dans lesquelles :

- les figures 1a, 1b, 1c représentent les diagrammes de diffraction des Rayons X de respectivement une cellulose non traitée, une cellulose activée par explosion à l'amoniac et une cellulose benzylée conforme à l'invention, et
- 10 - la figure 2 représente une image de la diffraction des rayons X obtenue avec la benzyl cellulose de l'exemple 5.

Les exemples ci-dessous décrivent la préparation de différentes celluloses réactives à faible taux de cristallinité selon les différentes variantes de procédé de fabrication de l'invention, et différents groupes organiques de substitution.

La réactivité des celluloses conformes à l'invention est démontrée par des tests de réaction de cette cellulose sur des agents de substitution déterminés tels que un agent silylant comme HMDZ.

20 Ces tests sont réalisés selon les modes opératoires suivants :

- **Test de silylation** : La réactivité des dérivés de cellulose est contrôlée par mélange de 0,5 g du dérivé à traiter avec 10 ml d'hexaméthylène disilazane et 1 ml de N méthyl pyrrolidone (NMP). Une quantité (100 mg) active de chlorure d'ammonium est ajoutée. Le mélange est chauffé à 80°C sous agitation. La masse réactionnelle gonfle lentement pour donner une masse visqueuse interdisant toute agitation, état indiquant la fin de la réaction de silylation. La réaction est toutefois interrompue après une durée de 4,5 heures si l'agitation est toujours possible. La réactivité est déterminée par observation de l'aspect de la solution avant l'arrêt de la réaction :

- +/- : de 10 à 50 % des fibres sont à l'état gonflé
- 30 + : moins de 10 % des fibres sont à l'état gonflé
- ++ : solution présentant une turbidité
- +++ : solution claire
- () : durée de la réaction si arrêt avant 4,5 heures

35 La réactivité des celluloses conformes à l'invention est généralement comparée à celle d'une cellulose non modifiée utilisée dans les procédés classiques de silylation.

**EXEMPLE 1 : Préparation d'une cellulose activée par de l'ammoniac**

800 g de cellulose chimique commerciale sous forme de feuille contenant environ 96 % d'alpha-cellulose et environ 8 % poids d'eau sont découpés en morceaux de dimensions 1,3 x 1,3 cm.

5 Ces morceaux sont introduits dans un autoclave à double paroi. De l'ammoniac liquide sous pression est introduit par une vanne dans l'autoclave.

Le système est chauffé à 70°C. La pression dans l'autoclave est d'environ 20 bar.

Le système est maintenu sous ces conditions pendant 60 secondes.

La cellulose est ensuite transférée dans un réacteur d'explosion par une vanne.

10 Dès l'ouverture de la vanne la pression d'ammoniac dans la cellulose chute rapidement provoquant une sorte d'explosion au niveau de la cellulose et une défibrillation de celle-ci.

La concentration en ammoniac dans la cellulose est abaissée à une valeur inférieure à 0,2 % en poids par rapport à la cellulose par application d'une pression

15 réduite.

**EXEMPLE 2 à 4 : Préparation d'une benzylcellulose**

La benzylcellulose est obtenue par réaction d'un chlorure de benzyle sur de la cellulose.

20 Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention, la cellulose activée par l'ammoniac obtenu à l'exemple 1 et présentant une concentration pondérale résiduelle en ammoniac représentée par  $[\text{NH}_3]$ , est dispersée dans une solution de soude de concentration pondérale représentée par  $[\text{Na}]_{\text{aq}}$  (400 ml de solution de soude pour 10g de cellulose).

25 Le milieu réactionnel est maintenu pendant 1 h à 20 - 25°C.

La cellulose modifiée est lavée par de l'éthanol après essorage pour éliminer la soude. La teneur pondérale de soude (NaOH) résiduelle dans 100g de cellulose exprimée en pourcentage est représentée par  $[\text{OH}^-]$  dans le tableau I suivant.

30 La cellulose activée et essorée est ajoutée en suspension dans un solvant organique (N-méthylpyrrolidone) contenant du chlorure de benzyltriméthylammonium dont la concentration pondérale est représentée par  $[\text{R}_4\text{N}]$ . La solution est mise sous une pression réduite de 20 mbar à 40°C pour provoquer l'élimination de l'alcool.

35 Après rétablissement de la pression atmosphérique, une solution de chlorure de benzyle dans la N-méthylpyrrolidone est ajoutée dans le milieu réactionnel maintenu sous une agitation vigoureuse.

Après 1 heure de réaction à 40°C, la cellulose obtenue est filtrée et lavée par de l'eau jusqu'à obtention d'un pH voisin de 7 des eaux de lavage.

La cellulose réactive est ensuite séchée à 80°C sous une pression réduite de 1 mm de Hg.

Des tests de silylation sont effectués pour contrôler la réactivité de la cellulose modifiée.

5 Les proportions et concentrations de chaque réactif ainsi que les résultats des tests sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Le degré de substitution (DS) est déterminé par analyse par infra-rouge.

Tableau I

10

Ex	Activation de la cellulose				Benzylation			Résultats	
	Activation par NH <sub>3</sub>	[NH <sub>3</sub> ] %	[Na] <sub>aq</sub> %	Taux de gonflement %	[OH <sup>-</sup> ] %	[R <sub>4</sub> N] %	Rapport molaire RX/cell.	DS	Silylation
2	oui	0,46	14	347	28,9	4,2	0,9:1	0,12	+++
3	oui	0,015	6	336	15,5	3,9	1:1	< 0,1	+++
4	oui	3,05	2	310	-	3,9	2:1	<0,1	++
5	oui	1,2	4	425	55	3,9	2:1	0,08	+++
6	oui	1,55	1	240	1,7	4,0	2:1	<0,1	+

15 La figure 1 annexée représente les graphiques de diffraction aux rayons X de la cellulose non traitée (Fig. 1a), de la cellulose activée par explosion à l'ammoniac telle que décrite à l'exemple 1 (Fig. 1b) et la cellulose benzylée de l'exemple 5. Ces figures montrent clairement le caractère totalement amorphe de la cellulose benzylée dont le degré de substitution est très faible. La figure 2 illustre le spectre de diffraction des rayons X obtenu avec le composé de l'exemple 5.

#### EXEMPLES 7 à 20C : Préparation d'une cyanéthylcellulose

20 La cyanéthylcellulose est obtenue par réaction de l'acrylonitrile sur la cellulose. Ce composé est obtenu selon le mode opératoire suivant :

De la cellulose activée de l'exemple 1 est dispersée dans une solution basique de soude ou ammoniacque. Ce mélange est maintenu pendant une heure à 5°C, puis agité pendant 15 à 30 minutes.

25 Des quantités déterminées d'acrylonitrile sont alors ajoutées dans le mélange pour obtenir un rapport molaire acrylonitrile/unité anhydride glucose (Ac/R<sub>cell</sub>) déterminé.

Le milieu réactionnel après agitation est maintenu pendant 1,5 à 3 heures à 45°C, puis stocké à basse température (environ 0°C) pendant environ 2 heures.

Le milieu est neutralisé par de l'acide acétique.

La cellulose modifiée est récupérée par filtration et lavée par de l'eau et de l'alcool.

La cellulose est ensuite séchée sous vide à 80°C. Sa réactivité est contrôlée par le test de silylation décrit précédemment.

- 5 Les différents rapports molaires et les résultats des tests de réactivité sont rassemblés dans le tableau II ci-dessous.

Tableau II

Ex	Activation par NH <sub>3</sub>	[NH <sub>3</sub> ] % poids	solvant	Rapport	Rapport	DS	Silylation
				pondéral Rcell./solvant	molaire ACN/Rcell.		
7	oui	0,13	NaOH-2 %	1:27	1:1	0,063	++ (2,5)
8	oui	~	NaOH-2 %	1:25	2:1	0,105	+++
9	oui	0,05	NaOH-1 %	1:25	0,2:1	0,024	++ (1,5)
10	oui	~	NaOH-1 %	1:39	4:1	0,18	+++
11	oui	0,1	NaOH-0,5 %	1:25	2:1	0,139	++
12	oui	0,1	NaOH-0,25 %	1:23	2:1	0,03	+++
13	oui	1	NaOH-0,5 %	1:20	2:1	0,066	+
14	oui	~	NaOH-5 %	1:17	4:1	0,0046	++
15	oui	8,1	H <sub>2</sub> O	1:20	2:1	<0,0035	++
16	oui	(1)	NaOH-0,5 %	1:10	2:1	0,284	+++
17	oui	(1)	NaOH-0,5 %	1:10	1:1	0,07	+++
18	oui	(1)	NaOH-0,5 %	1:10	0,5:1	0,02	+++
19*	oui	~	-	-	~1:1		++
20C	oui	-	NaOH-2 %	1:40	2:1	0,086	+

- 10 (1) la cellulose a été utilisée directement après l'activation à l'ammoniac sans prétraitement par une solution alcaline

\* L'acrylonitrile a été mélangée à la cellulose avant l'explosion par dissolution de l'acrylonitrile dans l'ammoniac liquide

~ Concentration en ammoniac négligeable

15 **EXEMPLES 21 et 22 : Préparation de benzoate de cellulose**

De manière analogue, de la cellulose activée par l'ammoniac préparée selon l'exemple 1 est mélangée avec une solution de soude pendant 1 heure à 20 - 25°C.

- 20 Après essorage pour éliminer l'excès de soude, la cellulose activée est mélangée avec un solvant (NMP). pour permettre l'échange entre le solvant et l'eau le mélange est stocké pendant 12 heures. La cellulose est à nouveau pressée pour éliminer le solvant NMP pollué. La cellulose est dissoute dans un solvant NMP pur.

Après refroidissement à 15°C, un sel de chlorure de benzyl triméthylammonium est ajouté.

Du chlorure de benzoyle en solution dans la N-méthylpyrrolidone est ajouté dans le milieu réactionnel.

- 5 Le milieu réactionnel est porté à 50°C pendant 3 heures. Puis, il est refroidi à température ambiante et stocké pendant 12 heures.

Le polymère obtenu est filtré et lavé par l'eau, puis après lavage avec de l'éthanol, il est séché sous vide à 80°C.

- 10 La réactivité de la cellulose substituée est contrôlée par le test de silylation décrit précédemment.

Les concentrations des différents réactifs et les résultats du test de silylation sont donnés dans le tableau III suivant :

Tableau III

Ex	Activation par NH <sub>3</sub>	[NH <sub>3</sub> ] %	[Na] <sub>aq</sub> %	[R <sub>4</sub> N] %	[OH <sup>-</sup> ] %	Rapport molaire RX/cell.	Silylation
21	oui	7,7	-	3,3	-	1:1	++(1,5)
22	oui	~	1	3,0	2,4	1:1	+++ (1)

## REVENDEICATIONS

1 - Cellulose caractérisée en ce qu'elle présente un degré de substitution (DS) des groupes hydroxyles par des groupes organiques inférieur à 0,2 .

5

2 - Cellulose selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle présente un taux de cristallinité inférieur à 10 %

3 - Cellulose selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que les radicaux organiques sont des restes de composés organiques comprenant des radicaux hydrocarbonés pouvant contenir des hétéroatomes.

4 - Cellulose selon la revendication 3, caractérisée en ce que le radical organique de substitution est choisi dans le groupe comprenant les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, les radicaux aryles, alkylaryles, arylalkyles, les radicaux alkyles comprenant des fonctions polarisantes telles qu'une fonction carboxyle, nitrile, hydroxy.

5 - Cellulose selon la revendication 4, caractérisée en ce que le radical organique de substitution est choisi dans le groupe comprenant les groupes méthyl, éthyl, propyl, benzyl, carboxyméthyle, cyanoéthyle, sulfoéthyle, hydroxyalkyle tel qu'hydroxypropyle, hydroxyéthyle.

6- Procédé de fabrication d'une cellulose selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il consiste à :

- activer une pâte de cellulose par traitement avec un agent d'activation,
- éliminer partiellement ledit agent d'activation pour obtenir une teneur résiduelle en agent d'activation inférieure à 10 % en poids,
- faire réagir ladite cellulose activée avec le composé organique de substitution,
- éventuellement, éliminer le reste d'agent d'activation et les sous produits de la réaction de substitution.

7- Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le composé organique de substitution est ajouté dans un rapport stoechiométrique par rapport aux groupes hydroxyles de la cellulose devant être substitués.

35

8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le composé organique de substitution est ajouté avec un excès molaire inférieur à 150 % par rapport à ladite quantité stoechiométrique.

5 9 - Procédé selon l'une des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que le composé organique de substitution est choisi dans le groupe des composés organiques comprenant un radical hydrocarboné pouvant comprendre des hétérotaomes et une fonction réagissant avec les groupes hydroxyles de la cellulose, ou le sulfure de carbone

10 10 - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la fonction réagissant avec les groupes hydroxyles est choisie dans le groupe comprenant les fonctions carboxylique, anhydride d'acide, halogénure d'acide, époxy, isocyanate, halogène, liaison éthylénique activée telles que les fonction acrylonitrile et vinyle sulfonate.

15 11 - Procédé selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce que le composé organique de substitution est choisi dans le groupe comprenant l'anhydride acétique, le chloroacétate de sodium, l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, les halogénures d'alkyle ou de benzyle, l'acrylonitrile, l'urée ou le chloroéthane sulfonate de sodium.

20 12 - Procédé selon l'une des revendications 6 à 11, caractérisé en ce que l'agent d'activation est choisi dans le groupe comprenant les hydroxydes alcalins, l'ammoniac.

13 - Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que les agents d'activation hydroxyde alcalins sont la soude ou l'ammoniaque.

25

14 - Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'agent d'activation est l'ammoniac pur liquide, la cellulose étant traitée sous pression par de l'ammoniac dans une enceinte confinée, puis soumise à une diminution brutale de pression d'ammoniac dans ladite enceinte.

30

15 - Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'agent d'activation est l'ammoniac pur liquide, la cellulose étant traitée sous pression par l'ammoniac dans une enceinte confinée, puis extraite de ladite enceinte et soumise à une diminution brutale de la pression.

16 - Procédé selon l'une des revendications 14 ou 15, caractérisé en ce que la cellulose activée par l'ammoniac est mise en réaction avec un composé de substitution choisi dans le groupe comprenant les composés isocyanates, l'urée, les composés comprenant une fonction nitrile, et les composés comprenant une liaison éthylénique activée.

17 - Procédé selon la revendication 16 caractérisé en ce que le composé de substitution est mis en contact avec la cellulose préalablement à l'étape d'activation.

18 - Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le composé d'activation est solubilisé ou dispersé dans l'ammoniac liquide

19 - Procédé selon l'une des revendications 14 ou 15, caractérisé en ce que la cellulose activée par l'ammoniac est traitée par une quantité d'hydroxyde égale à la quantité stoechiométrique des groupes hydroxyles de la cellulose à substituer pour obtenir le degré de substitution (DS) désiré ; puis la cellulose traitée par l'hydroxyde est mise en réaction avec un composé de substitution choisi dans le groupe comprenant les halogénures d'alkyles, le sulfure de carbone, les composés organiques comprenant des doubles liaisons polarisées, le produit obtenu étant éventuellement lavé pour éliminer les restes d'hydroxyde.

20 - Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que l'hydroxyde est de la soude.

21 - Procédé selon l'une des revendications 6 à 13, caractérisé en ce que la cellulose est soumise à une étape de mercerisation par un hydroxyde, puis à un lavage par un solvant de la soude pour obtenir une concentration en hydroxyde inférieure à 10 % en poids, ladite cellulose traitée est ensuite mise en réaction avec un composé de substitution choisi dans le groupe comprenant les halogénures d'alkyle, le sulfure de carbone, les composés organiques comprenant au moins une liaison insaturée polarisée, la cellulose substituée étant soumise à un lavage pour éliminer l'hydroxyde résiduel et les produits réactionnels en excès.

22 - Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que l'hydroxyde est la soude.

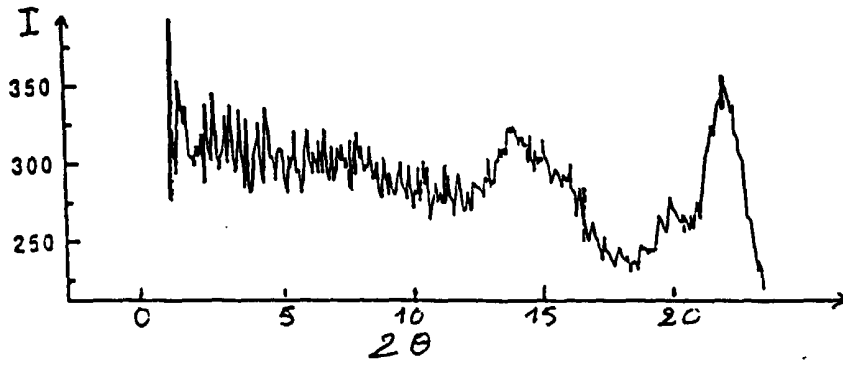


Fig. 1a

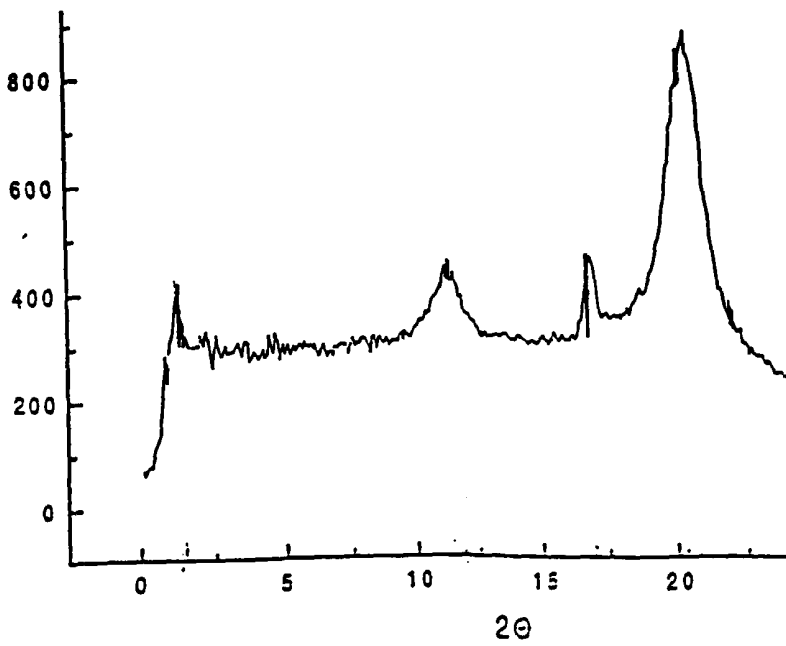


Fig. 1b

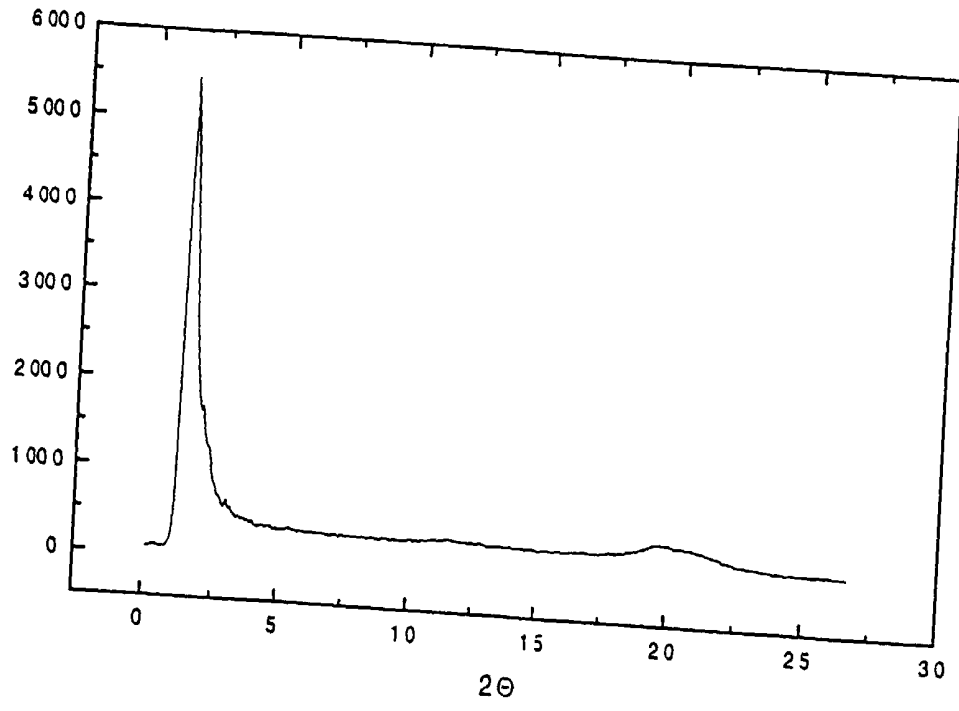


Fig. 1c

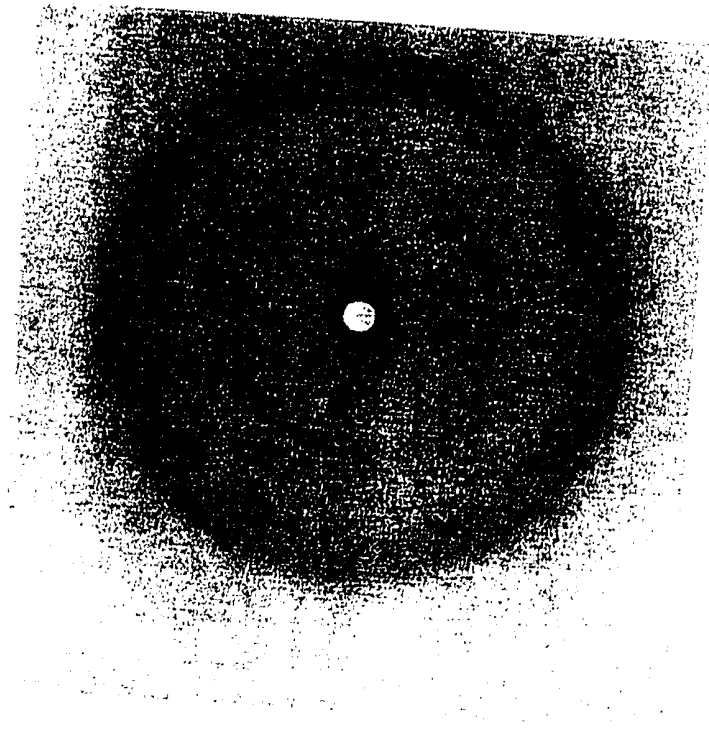


Fig. 2

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE**  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 544956  
FR 9705430

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	US 4 399 275 A (SEARS) 16 août 1983  * le document en entier * ---	1-6, 9-13,22
A	DE 43 29 937 A (RHÔNE POULENC RHODIA AG) 24 novembre 1994 * abrégé *  -----	12-15
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C08B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
13 janvier 1998		Mazet, J-F
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul                      Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie                      A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général                      O : divulgation non-écrite                      P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention                      E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.                      D : cité dans la demande                      L : cité pour d'autres raisons                      &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1503 03.82 (F04C13)