

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 14 décembre 1984.

30 Priorité :

43 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI E 84/123 n° 25 du 20 juin 1986.

60 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

71 Demandeur(s) : LA CELLULOSE DU PIN. — FR.

72 Inventeur(s) : Sylviane Armagnacq et Michel Bol.

73 Titulaire(s) :

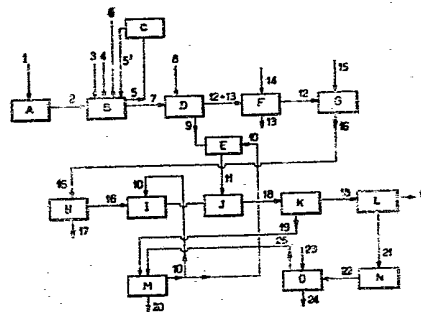
74 Mandataire(s) : Sabine Doumayrou, Saint-Gobain Re-
cherche.

54 Procédé de préparation de cellulose modifiée lui conférant des propriétés absorbantes améliorées.

57 L'invention est relative à un produit fibreux sec obtenu à partir de cellulose modifiée, qui présente des caractéristiques améliorées d'absorption et de rétention d'eau et de liquide physiologique, ainsi qu'à son procédé d'obtention.

Selon l'invention, on active la cellulose contenue dans une pâte cellulosique, on greffe de l'acrylonitrile sur la cellulose alors que sa siccité est suffisante pour obtenir un taux de greffage de l'ordre de 200 %, on hydrolyse la pâte cellulosique greffée avec un alcali, on lave le produit à l'eau jusqu'à obtention d'un état de gonflement maximum, on acidifie le produit à un pH lui donnant après élimination d'eau son état de gonflement minimum, on transforme le produit en sa forme sel en présence d'un liquide miscible à l'eau et sous une agitation suffisante pour éviter l'agglomération des fibres entre elles, et on le sèche.

Application à l'hygiène.



PROCEDE DE PREPARATION DE CELLULOSE MODIFIEE LUI CONFERANT
DES PROPRIETES ABSORBANTES AMELIOREES

10

La présente invention concerne la préparation de produits à base de dérivés de cellulose ayant des caractéristiques absorbantes améliorées aussi bien vis-à-vis de l'eau que vis-à-vis des liquides physiologiques, par exemple l'urine ou le sang.

Le marché des produits absorbants à jeter, comme par exemple les couches ou les pansements chirurgicaux, s'est rapidement développé au cours de ces dernières années. Pour répondre à une demande croissante et toujours plus exigeante, on a alors cherché à mettre au point des produits qui, sous une masse réduite, présentent une capacité d'absorption encore plus élevée.

Jusqu'à présent, les pâtes de bois classiques ont fourni une grande partie des matériaux absorbants, grâce à leur structure fibreuse dont la capacité et la rapidité d'absorption sont connues. Ces matériaux comme par exemple les pâtes fluff qui sont des pâtes cellulosiques, obtenues à partir du bois et blanchies puis conditionnées pour des usages sanitaires, ont une capacité d'absorption de l'ordre de 10 à 15 g d'eau par gramme de pâte.

Mais on cherche à obtenir des produits dont les capacités d'absorption sont encore meilleures.

On a déjà proposé, à cet effet, d'associer à une structure fibreuse cellulosique des polymères hydrophiles.

On sait par exemple préparer des matériaux composites formés de strates alternées de matelas fibreux cellulosiques et de couches de polymères, comme le polyacrylate de sodium, sous forme de poudre. On utilise généralement une couche de poudre entre deux matelas cellulosiques. Une telle structure présente des propriétés d'absorption et de rétention d'eau ou de liquide physiologiques

améliorées, mais la présence de poudre peut être considérée comme un inconvénient dans la manipulation du produit, surtout dans le domaine de l'hygiène.

On s'est alors orienté vers la préparation de dérivés de cellulose obtenus par greffage et polymérisation in situ de monomères sur les fibres cellulosiques d'une pâte dérivée du bois ou d'un autre matériau cellulosique, de façon à disposer d'un matériau présentant des capacités d'absorption et de rétention améliorées tout en étant facilement manipulable.

Des matériaux cellulosiques modifiés par des polymères contenant des groupements carboxyliques ou des groupements fonctionnels hydrolysables sont maintenant connus dans la technique. Un mode opératoire de greffage d'un monomère à insaturation oléfinique, contenant des groupements carboxyliques (par exemple un acide ou un sel acrylique) ou des groupements fonctionnels hydrolysables, par exemple l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle ou l'acrylonitrile, et de polymérisation in situ, est décrit par exemple dans le brevet US 3 194 724. Par ailleurs, la publication de brevet française FR 2 276 423 décrit un mode opératoire de préparation d'une pâte de bois modifiée par greffage, notamment de polyacrylonitrile et ayant des propriétés d'absorption d'eau. Selon le procédé décrit, le greffage proprement dit est suivi d'une hydrolyse des fibres greffées, d'un lavage ultérieur à l'eau, ce qui donne au produit son état de gonflement maximum, d'une acidification à un pH donnant au produit son état de gonflement minimum, de la transformation du produit dans sa forme sel, par addition de soude en présence d'un mélange eau-méthanol, suivi d'un lavage à l'alcool pur pour éliminer la soude résiduelle, et d'un séchage. Le matériau cellulosique sec est alors utilisé sous forme de feuilles pour constituer un produit absorbant.

Mais les conditions indiquées dans le document FR 2 276 423 présentent un certain nombre d'inconvénients pour la fabrication industrielle de matériaux présentant des capacités d'absorption et de rétention améliorées vis-à-vis de l'eau ou de liquides physiologiques.

Suivant les applications données à la feuille absorbante de cellulose modifiée obtenue, il convient qu'elle présente ou non des caractéristiques spécifiques.

On peut par exemple envisager d'utiliser la feuille telle quelle, en lui faisant conserver sa structure fibreuse.

On peut encore envisager la préparation d'un produit absor-

tant composé d'un mélange d'un produit fluff classique et d'une certaine quantité de cellulose absorbante modifiée qui a été défibrée pour mieux se prêter au mélange. Dans cette application, il est nécessaire que la feuille puisse se défibrer facilement, en donnant des fibres
5 cellulosiques de longueur convenable de façon à ne pas abaisser les caractéristiques d'absorption du produit.

Or on a constaté que les feuilles de cellulose obtenues par la mise en oeuvre du procédé décrit dans la publication française de brevet FP 2 276 423, si elles présentent des capacités d'absorption
10 d'eau ou de liquide physiologique convenables, sous forme de feuilles, ont par ailleurs un aspect dur et cassant : elles tendent, au cours de l'étape de défibrage, à fournir des fibres trop courtes. Du fait de cette courte longueur de fibres, la capacité d'absorption par capillarité est abaissée, ce qui, tout en ne modifiant pas la capacité
15 d'absorption par gonflement, abaisse la capacité d'absorption totale. On est alors contraint de limiter l'utilisation d'un tel produit à une application sous forme de feuille non défibrée.

Par ailleurs, le procédé indiqué par le document de brevet précité impose une étape de lavage consécutive à l'étape de transformation du produit en sa forme sel. Une telle étape, imposée uniquement
20 par la soude utilisée pour la transformation du produit en sa forme sel, allonge le procédé.

L'invention vise à fournir un produit à base de cellulose modifiée, obtenu par greffage sur un matériau cellulosique d'un groupement hydrolysable et qui ne présente pas ces inconvénients.
25

Plus précisément, elle vise à fournir des produits cellulosiques secs, ayant une capacité d'absorption, et de rétention d'eau ou de liquide physiologique améliorées par rapport aux matériaux connus, qui conservent leur structure fibreuse tout en étant facilement
30 défibrables, et conditionnées sous forme de feuilles continues ou discontinues, ou encore en balles.

Les produits fibreux conformes à l'invention présentent une capacité d'absorption d'eau mesurée sous une pression de 25 mbars, supérieure à environ 40 g par gramme de feuille et une capacité
35 d'absorption de liquide physiologique, mesurée sous une pression de 25 mbars, représenté par une solution de 1 % de NaCl, supérieure à environ 15 g par gramme de produit ainsi qu'une vitesse d'absorption, mesurable en même temps que la capacité d'absorption, supérieure à environ 15 g par minute et par gramme de produit pour la solution saline. Ils pré-

sentent également une bonne aptitude au défibrage.

L'invention concerne également des produits d'hygiène absorbants qui comprennent des produits cellulosiques, notamment des feuilles cellulosiques selon l'invention.

5 L'invention concerne également un procédé pour la préparation des produits cellulosiques selon l'invention, par greffage d'un monomère polymérisable à insaturation oléfinique ayant des groupements fonctionnels hydrolysables, sur un matériau fibreux cellulosique, notamment une pâte cellulosique, qui constitue un perfectionnement des procédés
10 connus.

Conformément à l'invention, on fournit un procédé comprenant la succession d'étapes suivantes : on active la cellulose contenue dans la pâte cellulosique, on greffe le monomère polymérisable à insaturation oléfinique ayant des groupements fonctionnels hydrolysables sur la
15 cellulose, on hydrolyse la pâte cellulosique greffée avec un alcali, on lave le produit à l'eau jusqu'à obtention d'un état de gonflement maximum, on acidifie le produit à un pH tel qu'après élimination d'eau, il se trouve dans son état de gonflement minimum, on transforme le produit en sa forme sel, en présence d'un liquide miscible à l'eau, et on
20 le sèche, le procédé ainsi décrit étant remarquable en ce que la siccité initiale de la cellulose lors du greffage est suffisante pour obtenir un taux de greffage de l'ordre de 200 % et la transformation du produit en sa forme sel est conduite sous une agitation suffisante pour éviter l'agglomération des fibres entre elles.

25 Suivant une caractéristique avantageuse de l'invention, la transformation du produit en sa forme sel, en présence d'un liquide miscible à l'eau se fait avec de l'ammoniaque.

L'utilisation d'ammoniaque présente l'avantage, dans la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, d'éviter une étape postérieure
30 de lavage, qui serait nécessaire pour éliminer les quantités de réactif en excès. L'ammoniaque peut en effet être directement éliminé lors du séchage, grâce à sa nature très volatile, ce qui n'est pas le cas de la soude, qui a déjà été proposée pour réaliser cette étape dans le brevet cité ci-dessus.

35 Avantageusement, l'ammoniaque nécessaire à cette étape provient d'une étape antérieure du procédé, ce qui évite tout apport supplémentaire de réactif. En effet, l'hydrolyse des fibres greffées et éventuellement de l'homopolymère également formé, conduit à l'obtention d'un grand excès d'ammoniaque, et la quantité dégagée mise en solution

dans l'alcool est suffisante pour transformer par la suite le produit fibreux en sa forme sel.

Sous un de ses aspects, le procédé selon l'invention comprend la succession d'étapes suivantes : on active la cellulose contenue dans un matériau cellulosique fibreux, on greffe de l'acrylonitrile sur le-
5 dit matériau, alors que la siccité de la cellulose au début du greffage est de 25 % environ, avant l'introduction de monomère acrylonitrile, on hydrolyse le matériau cellulosique greffé avec un alcali, on lave le produit à l'eau jusqu'à un état de gonflement correspondant à une sic-
10 cité de l'ordre de 2,5 %, on acidifie le produit à un pH de l'ordre de 3, on essore le produit acidifié de sorte que la siccité est de l'ordre de 20 à 25 %, on ajoute un liquide miscible à l'eau, ne permettant pas le gonflement, jusqu'à obtention d'une concentration en matériau cellu-
losique modifié, comprise entre 5 et 15 % environ en poids du mélange,
15 on agite la suspension, on introduit de l'ammoniaque et on sèche.

Le liquide miscible à l'eau joue un rôle de dispersant pour éviter un regroupement des fibres. Ce peut être par exemple un alcool comme le méthanol, l'éthanol ou l'isopropanol.

Le matériau cellulosique de départ utilisé peut être de la
20 pâte de bois, de préférence de la pâte chimique blanchie, de la pâte de bois hydrolysée ou de la rayonne, ou encore du coton.

Les monomères polymérisables à insaturation oléfinique qui ont des groupements fonctionnels hydrolysables peuvent être tous les monomères connus pour leur aptitude au greffage sur de la cellulose et
25 présentant une meilleure aptitude au greffage sur la cellulose qu'à la formation d'homopolymère dans le milieu considéré. Ils comprennent essentiellement les monomères vinyliques et acryliques et leurs dérivés insolubles ou très peu solubles dans l'eau. On peut citer par exemple l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile ...

30 Pour obtenir des taux de greffage du monomère polymérisable de l'ordre de 200 %, désirables pour l'obtention de produits conformes à l'invention, une siccité initiale de la cellulose au début du greffa-
ge, avant introduction du monomère polymérisable, de l'ordre de 20 % au moins convient. Avec cette condition réalisée conjointement à une agi-
35 tation convenable de la suspension de fibres au cours de la transforma-
tion des groupements greffés sur les fibres cellulosiques en leur forme sel, le produit final peut être facilement défibré lorsque cela s'avère nécessaire ou utile.

La réaction de greffage peut être effectuée à une température

aux alentours de la température de reflux de l'azéotrope eau-acrylonitrile, c'est-à-dire à une température de l'ordre de 70°C.

On peut théoriquement utiliser tout procédé de greffage, utilisant des initiateurs chimiques ou à rayonnement.

5 On a toutefois constaté qu'un initiateur chimique d'un type particulier présentait à la fois des modalités d'utilisation simples et un prix de revient modéré. Selon cet aspect de l'invention, la cellulose est activée à l'aide d'un oxydant décomposable à la chaleur et introduit en une seule étape dans la pâte cellulosique à activer. Un tel
10 initiateur est par exemple le persulfate d'ammonium, de potassium ou de sodium. L'utilisation d'un tel initiateur de polymérisation présente l'avantage supplémentaire de fournir un produit blanc, dont la teinte ne s'altère pas au cours du temps. On a constaté en outre que la blancheur du produit fini pouvait être améliorée en détruisant le persulfate en excès à la fin du greffage par un réducteur, par exemple le
15 bisulfite de sodium. C'est pourquoi, suivant une caractéristique supplémentaire de l'invention, on introduit un tel réducteur après le greffage et avant l'hydrolyse.

L'hydrolyse qui fait suite au greffage peut être faite avec
20 NaOH, KOH, LiOH, et de façon générale, avec une quelconque base forte. La concentration en base est de l'ordre de 3 % en équivalent NaOH pour éviter une éventuelle dégradation du squelette cellulosique.

Les températures d'hydrolyse peuvent être comprises entre la température ambiante et la température d'ébullition de l'eau, et la durée peut varier de quelques minutes à plusieurs jours. Ainsi à 100°C,
25 la réaction d'hydrolyse dure environ 1 heure.

Pour sécher le superabsorbant, alors que les groupements greffés se trouvent sous leur forme sel, on peut procéder de deux façons distinctes suivant la forme sous laquelle on souhaite conditionner le produit. En vue d'un conditionnement en bobine, c'est-à-dire
30 sous forme de feuilles continues, on met le produit en feuille dès qu'il a été transformé en sa forme sel. La mise en feuille est suivie d'un séchage sur une machine du type machine à papier, le séchage s'accompagnant d'une évaporation du liquide miscible à l'eau contenu dans
35 le mélange réactionnel et de sa récupération. En vue d'un conditionnement en balles, on essore le produit tout de suite après l'obtention de la forme sel, de préférence jusqu'à atteindre une siccité de l'ordre de 15 % à 25 %, puis on sèche le produit obtenu en utilisant par exemple la technique dite du flash drying.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront au cours de la description suivante d'un exemple détaillé de mise en oeuvre de l'invention.

On décrira ci-après un exemple de réalisation de l'invention dans lequel le monomère greffé est l'acrylonitrile. La description sera faite en relation avec la figure 1 qui représente la succession des étapes du procédé.

Les quantités indiquées conduisent à l'obtention d'une tonne de superabsorbant "bone dry", c'est à dire sec à 100 %. Les concentrations sont exprimées en siccité, la siccité désignant le pourcentage en poids du produit sec par rapport à un produit brut, lorsque le produit brut contient un composé volatil.

Les différentes étapes du procédé sont matérialisées par des lettres.

15 EXEMPLE UNIQUE

Préparation de feuilles continues de superabsorbant par greffage de polyacrylonitrile.

On amène 0,34 tonne air dry de pâte chimique blanchie de type fluff en A, où la pâte est défibrée. La pâte cellulosique défibrée 2 est amenée en B, dans un réacteur maintenu sous agitation. En même temps que la pâte cellulosique défibrée, on introduit en B 5 kg de persulfate d'ammonium 3, dilué dans 0,9 m³ d'eau et 730 kg de monomère acrylonitrile 4, nécessaires au greffage du polymère acrylonitrile sur les fibres celluloses, si bien qu'au début du greffage, après introduction de l'acrylonitrile, la siccité est de l'ordre de 15 %. Le réacteur B est porté en 5 minutes environ à une température correspondant à la température d'ébullition de l'azéotrope eau-acrylonitrile, soit environ 70°C. L'azéotrope 5 qui se dégage est condensé en C puis réintroduit sous forme liquide 5' en B. Au bout de 45 minutes environ, on arrête l'introduction de l'azéotrope liquide dans le réacteur B pour le stocker. La quantité stockée sera introduite ultérieurement en B pour la fabrication d'une nouvelle quantité de superabsorbant. Après élimination de l'acrylonitrile en excès, on ajoute 8 m³ d'une solution 6 de bisulfite de sodium à 0,38 % de matière sèche. On laisse réagir pendant 10 minutes. La pâte greffée 7 est introduite en case D dans un second réacteur pour l'opération d'hydrolyse. Simultanément, on introduit 15 m³ d'une solution alcaline à 45 g par litre de NaOH 8. La réaction d'hydrolyse s'effectue à 100°C pendant 30 minutes. Au cours de la réaction, de l'ammoniaque 9 se dégage et est absorbé en case E sur une

colonne par de l'éthanol à 95 % 10. La solution eau-alcool-ammoniaque 11 produite est utilisée ultérieurement en case J pour la neutralisation de la forme acide du produit absorbant 16. Après la réaction d'hydrolyse, on effectue en F une séparation et un lavage de la phase
5 fibreuse absorbante produite 12 pour éliminer les jus basiques et toutes les molécules non greffées ou dissoutes 13. Pour ce lavage, on introduit en case F les quantités d'eau nécessaires 14 pour obtenir le produit fibreux dans sa phase de gonflement maximal 12, correspondant à une siccité de l'ordre de 2,5%, les jus produits 13 étant éliminés. Le
10 produit fibreux 12 est introduit en case G pour une acidification à pH3 conduisant à sa transformation sous forme acide 16 dans son état de gonflement minimal. On introduit donc en case G 8 m³ d'eau acidifiée à 35 g/l de H₂SO₄ 15. Le produit obtenu 16 est épaissi à 20 % de siccité environ en case H, avec rejet de l'eau et des résidus tels que H₂SO₄ et
15 Na₂SO₄ 17. Au produit 16, on ajoute 6 m³ environ d'éthanol à 95 % 10 en case I.

Le superabsorbant sous forme acide 16 dans un milieu alcoolique est neutralisé en J, où il est transformé en sa forme sel, par un apport du mélange alcool à 95 % et ammoniaque 11 provenant de la case
20 E. La neutralisation se fait sous une agitation suffisante pour éviter l'agglomération des fibres superabsorbantes entre elles.

Le superabsorbant neutralisé 18 est épaissi en case K à une siccité de l'ordre de 20 %, pour être séché ensuite en case L par la technique du flash drying. L'ammoniaque est directement éliminé lors du séchage, sans qu'il soit nécessaire de procéder à une étape de lavage
25 supplémentaire. L'alcool récupéré 19 en case K est recyclé vers la colonne de distillation en case M. Le résidu 20 qui contient essentiellement de l'eau, des traces d'alcool, du Na₂SO₄, du (NH₄)₂SO₄ soluble dans l'eau, et des traces de H₂SO₄ est rejeté. Les vapeurs 21 dues au séchage en case L sont condensées en case N. Le liquide produit 22 est
30 neutralisé en O par ajout d'acide sulfurique 23 et conduit à la précipitation de (NH₄)₂SO₄ 24, qui est éliminé du circuit. L'alcool et l'eau résiduelle 25 sont envoyés en case M pour l'opération de distillation.

35 L'alcool 10 récupéré après l'opération de distillation en case M est recyclé en partie vers la colonne d'absorption E. Une autre partie est ajoutée en case I comme indiqué précédemment.

On obtient ainsi une tonne de superabsorbant 18 sec sous forme fibreuse qui peut être utilisée pour la fabrication de produits

d'hygiène.

CARACTERISTIQUES DU PRODUIT OBTENU :

Le produit obtenu est caractérisé par une valeur de rétention en eau (VRE) et une valeur de rétention en sel (VRS). Ces valeurs sont
5 obtenues de la manière suivante : le produit superabsorbant est gonflé dans l'eau ou la solution saline, il est ensuite centrifugé pendant 1 minute et demie à 1250 g. La quantité d'eau ou de solution saline res-
tant dans le superabsorbant est déterminée par séchage à 105°C jusqu'à
10 poids constant. Le produit obtenu présente une VRE de 45 g par g de fibres et une VRS de 20 g par g de fibres.

Le produit peut également être caractérisé par sa capacité d'absorption d'eau ou de liquide physiologique. La méthode de détermi-
nation de la capacité d'absorption présente l'avantage d'indiquer si-
multanément la vitesse d'absorption du liquide. Une vitesse
15 d'absorption élevée est fortement souhaitable pour des applications à l'hygiène. On obtient la capacité d'absorption de la façon suivante : on place une petite quantité de produit superabsorbant sur une pièce cylindrique dont le fond est recouvert d'une toile métallique. On pose
sur le produit un poids de façon à exercer une pression constante de
20 25 mbars. La pièce cylindrique est reliée par l'intermédiaire d'un tuyau souple à une burette graduée contenant le liquide, eau ou solu-
tion saline à 1 % de NaCl. La toile est en contact permanent avec le liquide. On ouvre la burette jusqu'à ce que le niveau soit stable, ce
qui correspond à l'absorption maximale de liquide par le produit. Le
25 produit présente une capacité d'absorption du même ordre de grandeur que les valeurs de rétention. Ainsi, il présente une capacité
d'absorption d'eau de 45 g par gramme de produit et une capacité
d'absorption de la solution saline de 20 g par gramme de produit. En
mesurant toutes les 15 secondes la quantité de liquide absorbée, on dé-
30 termine la vitesse d'absorption. Pour la solution saline, elle est de
18 g par minute et par gramme de produit.

Outre ses propriétés d'absorption et de rétention, le produit présente une bonne aptitude au défibrage.

REVENDICATIONS

1. Produit fibreux sec à base de cellulose modifiée, conditionné notamment sous forme de feuilles ou de balles, comprenant des fibres de cellulose sur lesquelles est chimiquement lié un polymère
5 sous forme d'un sel de métal alcalin provenant d'un monomère polymérisable à insaturation oléfinique, ayant des groupements fonctionnels hydrolysables, caractérisé en ce qu'il présente une capacité d'absorption d'eau sous une pression de 25 mbars, supérieure à 35 g environ par g de produit, une capacité d'absorption d'une solution saline
10 à 1 % de NaCl, sous une pression de 25 mbars, supérieure à environ 15 g par g de produit, une vitesse d'absorption de la solution saline supérieure à 15 g par minute et par g de produit, et en ce qu'il est facilement défibrable.

2. Procédé de préparation d'une feuille de cellulose modifiée
15 selon la revendication 1, ayant une rétention d'eau et une rétention de liquide physiologique améliorées par greffage sur une pâte cellulosique d'un monomère polymérisable à insaturation oléfinique, ayant des groupements fonctionnels hydrolysables, selon lequel on active la cellulose contenue dans la pâte cellulosique, on greffe le monomère sur la
20 cellulose, on hydrolyse la pâte cellulosique greffée avec un alcali, on lave le produit à l'eau jusqu'à obtention d'un état de gonflement maximum, on acidifie le produit à un pH lui donnant après élimination d'eau, son état de gonflement minimum, on transforme le produit en sa
25 forme sel en présence d'un liquide miscible à l'eau et on le sèche, caractérisé en ce que la siccité de la cellulose lors du greffage est suffisante pour obtenir un taux de greffage de l'ordre de 200 %, et la transformation du produit en sa forme sel est conduite sous une agitation suffisante pour éviter l'agglomération des fibres entre elles.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le
30 monomère polymérisable est choisi parmi les monomères aptes au greffage sur de la cellulose et présentant une meilleure aptitude au greffage sur la cellulose qu'à la formation d'homopolymère dans le milieu considéré.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le
35 monomère polymérisable est l'acrylonitrile.

5. Procédé selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que la siccité initiale de la cellulose au début du greffage, avant introduction du monomère polymérisable, est de 20 % au moins.

6. Procédé selon l'une des revendications 2 à 5, caractérisé

en ce que on active la cellulose avec un oxydant décomposable à la chaleur.

5 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'oxydant utilisé est le persulfate de sodium, d'ammonium ou de potassium.

8. Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que on élimine l'oxydant décomposable à la chaleur après l'étape de greffage et avant l'étape d'hydrolyse.

10 9. Procédé selon l'une des revendications 2 à 8, caractérisé en ce que la transformation du produit en sa forme sel se fait avec de l'ammoniaque.

15 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que on récupère l'ammoniaque dégagé lors de l'hydrolyse de la pâte cellulosique greffée, on l'utilise pour transformer le produit en sa forme sel et on l'élimine au cours du séchage.

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on essore le produit acidifié jusqu'à atteindre 20 à 25 % de siccité, on ajoute un liquide miscible à l'eau, et on procède à la transformation du produit en sa forme sel.

20 12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le liquide miscible à l'eau est un alcool choisi parmi les alcools méthylique, éthylique, isopropylique.

25 13. Procédé de préparation d'un produit sec à base de cellulose modifiée selon la revendication 1 par greffage sur une pâte cellulosique d'un monomère polymérisable à insaturation oléfinique, ayant des groupements fonctionnels hydrolysables, dans lequel on active une pâte cellulosique avec du persulfate d'ammonium, on greffe de l'acrylonitrile sur la cellulose alors qu'elle présente une siccité de 20 %, on hydrolyse la pâte cellulosique greffée avec de la soude, on lave les fibres greffées et hydrolysées à l'eau jusqu'à obtention d'une siccité 30 de 2,5 %, on acidifie le produit à un pH 3, on essore les fibres acidifiées jusqu'à atteindre une siccité de 25 %, on déplace l'eau acidifiée par de l'éthanol, on agite la suspension de fibres, on neutralise par introduction d'ammoniaque, on concentre et on sèche.

35 14. Produit d'hygiène absorbant caractérisé en ce qu'il comprend un produit fibreux selon la revendication 1, ou obtenu selon l'une quelconque des revendications 2 à 13.

