

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑪ **N° 81 01336**

⑤④ Procédé pour la préparation de produits moulés, en particulier de fibres, en cellulose régénérée.

⑤① Classification internationale (Int. Cl. 3). D 01 F 2/02; C 08 B 16/00; D 01 F 11/02; D 06 M 1/00.

②② Date de dépôt..... 23 janvier 1981.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : Autriche, 24 janvier 1980, n° A 367/80.

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 31 du 31-7-1981.

⑦① Déposant : Société dite : CHEMIEFASER LENZING AG, résidant en Autriche.

⑦② Invention de : Ingo Marini et Dietmar Korger.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention concerne un procédé pour la préparation de produits moulés, en particulier de fibres, en cellulose régénérée, dans lequel on met en solution la cellulose dans un mélange de diméthylsulfoxyde DMSO et de formaldéhyde, de préférence de paraformaldéhyde, et on exprime la solution dans un bain coagulant.

On sait déjà dissoudre la cellulose dans le DMSO contenant du formaldéhyde avec formation de 6-hydroxyméthylcellulose et à régénérer la cellulose à partir des solutions sous l'action de bains appropriés ou par évaporation du solvant.

On prépare ainsi, selon la demande de brevet de la République Fédérale d'Allemagne DE-OS 26 21 166, des solutions DMSO-paraformaldéhyde ayant une teneur en cellulose de 2-6 % en masse. On utilise comme milieux de régénération des bains aqueux à un pH de plus de 7, qui contiennent des substances nucléophiles solubles dans l'eau, en particulier des sels d'ammonium, des amines et des sels de composés soufrés dans lesquels le soufre possède une valence inférieure à 6.

Dans le brevet autrichien AT-PS 344 867, on décrit la préparation de fibres ou de films à partir de solutions concentrées de cellulose dans un système solvant, dans laquelle on utilise une cellulose d'un certain degré de polymérisation et on la dissout dans un certain domaine de températures. La régénération s'effectue dans des bains de filage ou de précipitation aqueux acides ou alcalins.

Plusieurs des agents précipitants utilisés jusqu'à présent sont gênants par leur odeur et nuisibles pour la santé. La récupération du formaldéhyde qui s'enrichit dans les bains coagulants est difficile ou bien n'est possible qu'avec une dépense élevée, car il se forme, par exemple avec l'ammoniac ou les amines, des composés d'addition relativement stables. La sécurité de filage de ces bains est moyenne. Sous l'action des acides, les acétals de même que la 6-hydroxyméthylcellulose sont dissociés plus rapidement qu'en conditions basiques. Mais une coagulation rapide n'est pas fréquemment souhaitée car on peut, dans une coagulation plus lente, commander la régénération de la cellulose de telle sorte qu'elle ne soit complète

qu'à un instant où, par exemple, les fibres cellulosiques préparées ont été amenées à leur forme et leur finesse finales.

L'invention a pour objet d'éviter les difficultés indiquées dans les bains de composition connue et se pose le problème de mettre au point un procédé pour la préparation de produits moulés en cellulose régénérée, dans lequel on utilise un bain coagulant contenant un agent précipitant, qui est approprié pour décomposer de manière sûre le dérivé de cellulose et éliminer le DMSO, par exemple, des fibres fraîchement filées, de sorte que les forces produites dans l'étirage des fibres ne provoquent pas le déchirement des fibres et que l'on obtienne des produits qui soient au moins de mêmes valeurs que ceux obtenus par le procédé dit "à la viscose".

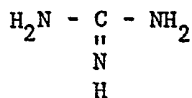
Le problème posé est résolu par un procédé du type indiqué précédemment dans lequel on utilise un bain coagulant aqueux contenant un sel basique d'une amidine et on étire éventuellement et on soumet à un post-traitement les produits régénérés, en particulier les fibres.

Selon un mode de mise en oeuvre préféré du procédé selon l'invention, le bain coagulant est traité à la vapeur d'eau pour entraîner le formaldéhyde, de sorte que les produits d'addition du formaldéhyde et du sel basique d'une amidine sont dissociés et on récupère le formaldéhyde sous forme de solution aqueuse pour une nouvelle utilisation.

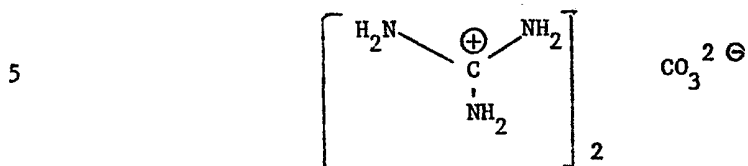
Selon une autre forme d'exécution avantageuse du procédé selon l'invention, on chauffe à l'ébullition le bain coagulant pour éliminer le formaldéhyde avec barbotage d'un gaz inerte, par exemple l'azote, de sorte que l'on récupère le formaldéhyde sous forme de solution aqueuse pour une nouvelle utilisation.

On utilise de préférence comme sels basiques d'une amidine le carbonate de guanidinium. Le bain de coagulation ou de filage consiste alors en une solution aqueuse à au moins 1 g de carbonate de guanidinium par litre.

La guanidine de formule



appartient à la classe des amidines. Elle peut être considérée comme imine de l'urée et c'est une base forte. Le sel correspondant de l'acide carbonique, le carbonate basique de guanidinium de formule,



contient un cation très fortement stabilisé par les mésoméries, qui a un pH de plus de 7, est responsable des propriétés dominantes du
10 bain de filage décrites encore dans ce qui suit.

Le formaldéhyde formé dans l'hydrolyse alcaline du dérivé de cellulose est additionné de manière réversible sur l'ion guanidinium. La liaison est, d'une part, assez stable pour maintenir le formaldéhyde sous forme liée dans les conditions de
15 coagulation précédemment indiquées, d'autre part la récupération complète déjà mentionnée du formaldéhyde entraîné sous forme de solution aqueuse de formaldéhyde directement à partir du bain coagulant est possible par entraînement à la vapeur ou par passage
d'un gaz inerte dans le bain coagulant chauffé à l'ébullition.

20 La très faible concentration nécessaire de 1 à 6 g de carbonate de guanidinium par litre du bain coagulant ou de filage offre en outre de meilleures conditions pour l'élimination totale du diméthylsulfoxyde des produits fraîchement obtenus.

On peut ainsi, par exemple, filer pendant plusieurs
25 heures sans odeur gênante, tandis que les bains de filage, par exemple ammoniacaux, nécessitent des systèmes coûteux de ventilation pour des raisons tenant à la protection des travailleurs.

Il est en outre avantageux d'effectuer un étirage et un post-traitement des produits dans des bains qui contiennent
30 éventuellement un sel basique d'une amidine, de préférence le carbonate de guanidinium, et éventuellement du DMSO.

On peut utiliser en particulier comme produit de départ une cellulose ayant un degré de polymérisation (DP) d'au
moins 400 et la dissoudre jusqu'à une concentration comprise entre
35 4 et 20 %, de préférence entre 6 et 10 % en masse.

Il est également avantageux d'ajuster dans la solution finale de cellulose un rapport en masse du formaldéhyde à la cellulose compris entre 0,2 et 0,9, de préférence entre 0,5 et 0,6, et de maintenir la température de la solution de cellulose avant le pressage dans le bain coagulant à 20-130°C, de préférence à 60-80°C.

Pour pouvoir préparer des fibres ou d'autres articles moulés en cellulose à partir de solutions de cellulose dans le DMSO contenant du formaldéhyde, il est d'abord nécessaire également, chaque fois selon les conditions de coagulation utilisées, d'éliminer de la solution jusqu'à 80 % du formaldéhyde utilisé avant le pressage dans un bain coagulant. Mais on n'a traité nulle part jusqu'à présent d'une utilisation ultérieure des produits chimiques entraînés. Le DMSO évaporé et le formaldéhyde peuvent être récupérés de manière particulièrement économique.

La demanderesse a découvert selon l'invention que les solutions se formant dans l'extraction du formaldéhyde en excès peuvent être envoyées dans le DMSO. De cette manière, on récupère sous forme de paraformaldéhyde jusqu'à 90 % du formaldéhyde extrait. La longueur de chaîne du paraformaldéhyde formé dépend alors essentiellement de la teneur en eau du diméthylsulfoxyde utilisé comme milieu d'absorption, dans la mesure où une faible teneur en eau conduit à la formation d'un paraformaldéhyde de haut poids moléculaire et inversement.

Les exemples suivants illustrent le procédé selon l'invention, y compris la récupération du formaldéhyde.

EXEMPLE 1

On chauffe à 90°C en agitant, dans un autoclave muni d'un tube de sortie de gaz, 320 g de cellulose sulfitique de hêtre pour soie artificielle absolument sèche et effilochée ayant un DP d'environ 400 avec 200 g de paraformaldéhyde à 97 % et 3000 ml de DMSO ayant une teneur en eau de 0,5 %. On ajoute ensuite encore 184 g de paraformaldéhyde à 97 % de sorte que le rapport molaire formaldéhyde/motif anhydroglucose de la cellulose atteint finalement 6,5/1. On agite pendant 5 h à 90°C, on refroidit à 60°C et on filtre à travers un filtre-pressé "Molino" avec une surpression de 2 bars. Une étude microscopique montre que la

solution, qui a une teneur en cellulose de 8,4 % et une teneur en formaldéhyde de 7,4 %, est exempte de particules de cellulose indissoutes.

On exprime la solution de cellulose à une température de 23°C en utilisant une pompe à engrenages à travers une filière métallique à 468 trous d'un diamètre de trou de 0,06 mm dans un bain de filage aqueux qui contient 6 g de carbonate de guanidinium par litre et qui a également une température de 23°C. On prélève le faisceau de fibres du bain de filage au moyen d'une première galette et on le fait passer avec une seconde galette dans un second bain et avec une troisième galette dans un troisième bain. On peut fixer la vitesse de rotation de toutes les galettes indépendamment l'une des autres selon la déformation désirée dans le bain de filage ou selon l'étirage désiré dans les bains de post-traitement. On utilise comme second bain une solution aqueuse de 200 g de Na_2CO_3 /l à une température de 30°C et comme troisième bain de l'eau pure à une température de 60°C. Le trajet immergé atteint une longueur de 40 cm dans tous les bains.

On traite ensuite les fibres par l'acide acétique à 5 % à 20°C, par l'eau chaude à 80°C et enfin par l'eau froide à 10°C. La durée de passage est chaque fois de 5 min. On avive ensuite les fibres et on les sèche à environ 80°C.

Après le processus de filage, le bain de filage contient 150 g de diméthylsulfoxyde, 5 g de carbonate de guanidinium et 3,96 g de formaldéhyde par litre. On soumet à un entraînement à la vapeur 100 ml de ce bain de filage, et l'on obtient en tête 100 ml d'une solution de formaldéhyde ayant une teneur de 2,96 g de formaldéhyde par litre, ce qui correspond à une récupération du formaldéhyde de 75 %.

Au lieu de l'entraînement à la vapeur, on peut aussi envoyer un courant d'azote dans le bain de filage à l'ébullition.

Les conditions de filage, ainsi que les données concernant les fibres obtenues chaque fois, sont rassemblées dans le tableau I ci-après.

EXEMPLE 2

On introduit dans un autoclave muni d'un tube de sortie de gaz et on mélange 320 g de cellulose sulfitique de hêtre pour soie artificielle absolument sèche et effilochée ayant un DP d'environ 400 avec 320 g de paraformaldéhyde à 97 %. On ajoute 3000 ml de DMSO ayant une teneur en eau de 0,3 % et on chauffe à 95°C pendant 2 h en agitant pendant le système fermé. La solution résultante est exempte de portions indissoutes. On ouvre ensuite le système par le tube de sortie de gaz et on le relie à deux flacons laveurs placés l'un à la suite de l'autre, qui sont remplis de DMSO (teneur en eau 0,5 %). On absorbe de cette manière dans le DMSO en deux stades les solutions formées par extraction du formaldéhyde en excès. On trouve ainsi que l'on peut récupérer de cette manière environ 90 % du formaldéhyde extrait sous forme d'une suspension de paraformaldéhyde dans le DMSO : dans le premier stade, on absorbe jusqu'à 130 g de paraformaldéhyde par litre de DMSO, dans le second stade jusqu'à 50 g de paraformaldéhyde par litre de DMSO. Ces suspensions peuvent être utilisées directement pour la préparation de nouvelles solutions de cellulose dans le DMSO et le paraformaldéhyde.

Après l'extraction du formaldéhyde en excès, on refroidit la solution à environ 70°C et on filtre à travers un tamis de 40 μ sous une surpression de 2 bars. La solution de filage ainsi obtenue a une teneur en cellulose de 7,8 % et une teneur en formaldéhyde de 4,4 %.

On exprime la solution de cellulose à une température de 20°C en utilisant une pompe à engrenages à travers une filière métallique à 200 trous ainsi qu'une filière en verre à 200 trous de chaque fois 0,06 mm de diamètre de trou dans un bain de filage qui contient 6 g de carbonate de guanidinium par litre et qui est à une température de 19°C. On prélève le faisceau de fibres sur une première galette et on envoie à travers trois autres bains avec chaque fois une galette réceptrice. On utilise comme second bain de l'eau à 16°C, comme troisième bain une solution aqueuse à 6 g de carbonate de guanidinium par litre à 20°C et comme quatrième bain à nouveau de l'eau à 16°C. La longueur du trajet immergé est dans tous les bains de 150 cm.

Le traitement ultérieur des fibres s'effectue comme à l'exemple 1.

Les conditions de filage ainsi que les données concernant les fibres correspondantes sont rassemblées dans le
5 tableau II ci-après.

EXEMPLE 3

On introduit et on mélange dans un autoclave 320 g de cellulose sulfite de hêtre pour soie artificielle absolument sèche et effilochée ayant un DP d'environ 600 avec 320 g
10 de paraformaldéhyde à 97 %. On ajoute 3000 ml de diméthylsulfoxyde ayant une teneur en eau de 0,30 % et on chauffe en agitant dans le système fermé pendant 2 h à 95°C. La solution résultante est exempte de portions indissoutes. Après l'extraction du formaldéhyde en excès,
15 on refroidit la solution à environ 70°C et on la filtre à travers un tamis de 40 μ sous une surpression de 2 bars.

On exprime la solution de cellulose à une température de 80°C à travers une filière métallique à 468 trous ainsi qu'une filière à 1000 trous de chaque fois 0,06 mm de diamètre de trou dans des bains de filage qui contiennent entre 1 et 5 g de carbonate de guanidinium par litre et qui ont chaque fois une température de 15°C. On prélève le faisceau de fibres sur une première galette et on envoie à travers trois autres bains avec chaque fois une galette réceptrice. On utilise comme second bain une solution aqueuse à 6 g de carbonate de guanidinium par litre dans un domaine de température
20 entre 12 et 15°C, comme troisième et quatrième bain de l'eau à une température de 11 et 16°C. La longueur du trajet immergé est dans tous les bains de 150 cm.

Le post-traitement des fibres s'effectue comme à l'exemple 1.

30 Les concentrations trouvées en cellulose et formaldéhyde dans les charges individuelles de la solution de filage, les conditions de filage, la composition des bains de filage et les données concernant les fibres correspondantes sont rassemblées dans le tableau III ci-après.

35 Les fibres non blanchies présentent déjà un degré de blancheur de 37 (BE).

TABLEAU I

Vitesse de pressage de la solution de filage (cm ³ /min)	lère galette (m/min)	Déformation	2e galette (m/min)	3e galette (m/min)	Etirage total (%)	Titre (dtex)	Fibres conditionnées		Fibres humides	
							Résistance (cN/tex)	Allongement (%)	Résistance (cN/tex)	Allongement (%)
7,5	7,46	1,32	10,60	10,20	37	2,30	18,0	10,0	10,0	13,1
7,5	6,48	1,14	11,19	10,20	57	2,72	19,0	9,2	11,0	11,7
7,8	8,64	1,96	10,80	14,13	63	1,73	18,4	9,0	10,6	11,8

TABLEAU II

	Type de filière	
	En métal	En verre
Vitesse de pressage de la solution de filage (cm ³ /min)	8	8
1ère galette (m/min)	12,5	12,5
Déformation	0,88	0,88
2e galette (m/min)	13,7	13,6
3e galette (m/min)	13,3	13,3
4e galette (m/min)	20,0	20,0
Etirage total (%)	60	60
Titre (dtex)	3,35	3,10
Résistance cond. (cN/tex)	14,5	14,9
Allongement cond. (%)	14,5	13,6

TABLEAU III

	Concentration du carbonate de guanidinium dans le bain de filage (g/l)		
	1	2	3
Concentration en cellulose dans la solution de filage (% en masse)	7,9	8,3	8,4
Concentration en HCHO dans la solution de filage (% en masse)	4,7	4,8	4,6
Nombre de trous de la filière	1000	468	468
lère galette (m/min)	13,4	8,7	20,0
Déformation	1,90	0,67	1,55
4e galette (m/min)	23,8	20,0	22,2
Etirage total (%)	78	130	11
Titre (dtex)	2,53	2,64	2,92
Résistance cond. (cN/tex)	19,1	22,3	19,3
Allongement cond. (%)	11,4	9,5	16,4
Résistance hum. (cN/tex)	-	14,3	12,6
Allongement hum. (%)	-	10,0	17,2

R E V E N D I C A T I O N S

1. Procédé pour la préparation de produits moulés, en particulier de fibres, en cellulose régénérée dans lequel on met en solution la cellulose dans un mélange de diméthylsulfoxyde (DMSO) et de formaldéhyde, de préférence de paraformaldéhyde, et on exprime la solution dans un bain coagulant, caractérisé en ce que l'on utilise un bain coagulant aqueux contenant un sel basique d'une amidine et on étire éventuellement et on soumet à un post-traitement les produits régénérés, en particulier les fibres.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le bain coagulant est traité par la vapeur d'eau pour l'extraction de formaldéhyde, les composés d'addition du formaldéhyde et du sel basique d'une amidine étant dissociés et le formaldéhyde étant récupéré sous forme d'une solution aqueuse pour une nouvelle utilisation.
- 15 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on chauffe le bain coagulant pour l'extraction du formaldéhyde avec passage d'un gaz inerte, de préférence l'azote, le formaldéhyde étant récupéré sous forme de solution aqueuse pour une nouvelle utilisation.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, 20 caractérisé en ce que l'on utilise comme sel basique d'une amidine le carbonate de guanidinium.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on effectue un étirage et un post-traitement des produits dans des bains qui contiennent éventuellement un sel basique d'une amidine, de 25 préférence le carbonate de guanidinium, et éventuellement du DMSO.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise une cellulose ayant un degré de polymérisation d'au moins 400.
7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on 30 ajuste une concentration de cellulose dans la solution entre 4 et 20 %, de préférence entre 6 et 10 %.
8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on maintient dans la solution finale de cellulose un rapport en masse entre le formaldéhyde et la cellulose entre 0,2 et 0,9, de préférence 35 entre 0,5 et 0,6.

9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on maintient la température de la solution de cellulose avant sa sortie dans le bain coagulant à 20-130°C, de préférence 60-80°C.