

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 04194

(54) Procédé pour reproduire de la carboxyméthylcellulose fibreuse.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). D 01 F 2/28; C 08 B 11/12; D 01 F 11/02.

(22) Date de dépôt 12 mars 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Japon, 18 mars 1981, n° 38861/81.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 38 du 24-9-1982.

(71) Déposant : Société dite : KAO SOAP CO., LTD, résidant au Japon.

(72) Invention de : Mutsuo Nakayama, Hiromi Yamaguchi et Harumasa Yamasaki.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Lavoix,
2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

La présente invention concerne un procédé pour produire de la carboxyméthylcellulose fibreuse.

Plus particulièrement l'invention concerne un procédé pour produire des fibres de carboxyméthylcellulose ayant un degré uniforme arbitraire de substitution à partir de fibres de cellulose naturelle ou de fibres de cellulose régénérée.

Un éther de cellulose gonflant, en particulier la carboxycellulose, a des caractéristiques supérieures comme absorbant des liquides physiologiques, tels que l'urine, le sang et la sueur. Un tel éther trouve de nombreuses applications comme absorbant des liquides physiologiques dans de nombreux domaines et prend une importance croissante. On a à ce jour proposé divers procédés de production d'un tel éther.

Cependant, les procédés classiques connus ont de nombreux inconvénients. Le seul procédé de fabrication industriel connu à ce jour est décrit dans le brevet mis à l'inspection publique JA 54-163981 (1979). Actuellement il est difficile de dire que les autres procédés sont satisfaisants.

Par conséquent, la Demanderesse a effectué une série de recherches portant sur le solvant et le système réactionnel pour tenter de réaliser un procédé industriel de production d'une carboxyméthylcellulose ayant un degré uniforme arbitraire de substitution.

Le point critique des recherches est que la cellulose est manipulée sous forme de fibres ou de fils et que l'on ne peut donc ni la broyer ni l'agiter, que la surface de la cellulose participant à la réaction est faible, que la réaction d'hydrolyse qui accompagne la réaction d'un agent étherifiant avec la cellulose rend l'emploi de l'agent étherifiant moins efficace et qu'il est très difficile de rendre la réaction uniforme.

La demanderesse a donc conçu un circuit de circulation de liquide pour le système réactionnel après avoir es-

sayé divers solvants adaptés, et a effectué la carboxyméthylation des fibres de cellulose avec ce circuit de circulation. Après avoir examiné les résultats relatifs à l'uniformité de la réaction et à l'efficacité de l'agent éthérifiant, on a constaté que l'efficacité de l'agent éthérifiant était accrue et qu'il était plus facile de rendre la réaction uniforme lorsque la solution homogène du mélange réactionnel alcalin est mise en circulation en contact avec des fibres de cellulose ou des fibres de cellulose régénérée remplissant un récipient équipé d'un circuit de circulation à pompe. L'invention repose sur ces découvertes.

Selon l'invention l'agent éthérifiant que l'on préfère est l'acide monochloroacétique ou un de ses sels. Le débit de circulation du mélange réactionnel alcalin doit de préférence être supérieur à 10 l/min par kg de cellulose pour maintenir la réaction uniforme.

Le solvant homogène alcalin utilisé dans l'invention est constitué de tout solvant dissolvant de façon homogène une substance alcaline, tel que l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium, et on préfère les solvants contenant de l'éthanol. Entre autres on apprécie une solution aqueuse d'éthanol. La solution aqueuse d'éthanol à utiliser doit de préférence contenir environ 80 % en poids d'éthanol, mais des concentrations d'éthanol comprises dans la gamme de 60 à 90 % conviennent. La quantité de solvant utilisée doit de préférence être aussi faible que possible par unité de poids des fibres de cellulose pour des raisons liées à l'efficacité de l'agent éthérifiant, mais elle n'est pas limitée de façon spécifique.

L'invention est illustrée par les dessins annexés dans lesquels les figures 1 et 2 sont des coupes représentant chacune un exemple de l'appareil de fabrication utilisé dans le procédé de l'invention. Les légendes de ces figures sont les suivantes :

- 1 compartiment cylindrique poreux
2 pompe de circulation

3

3 tube poreux

4 serpentin

5 couvercle

6 canalisation de circulation

5 7, 9... fibres de cellulose

8 cylindre poreux

Un mode de réalisation de l'invention va être illustré en regard des figures annexées.

Comme le montre la figure 1, un compartiment cylindrique poreux 1 est rempli de fibres de cellulose 7 et dans le récipient 1 on introduit une solution aqueuse d'éthanol dans laquelle sont dissous de l'acide monochloroacétique et de l'hydroxyde de sodium. La solution réactionnelle est mise en contact avec les fibres de cellulose par circulation de l'intérieur vers l'extérieur ou de l'extérieur vers l'intérieur à travers les trous du tube poreux 3, par la pompe de circulation 2. Si les fibres de cellulose sont sous forme de fils, les fibres de cellulose 9 sont enroulées sur des cylindres poreux 8 comme si elles étaient enroulées sur des bobines et les cylindres sont placés dans le récipient comme le montre la figure 2. La solution réactionnelle est mise en contact avec les fibres de cellulose par circulation de l'intérieur vers l'extérieur ou de l'extérieur vers l'intérieur à travers les trous du cylindre 8.

La température de réaction est ajustée par chauffage ou refroidissement du serpentin 4. Tant que la température de réaction est inférieure au point d'ébullition du solvant, son élévation a un effet avantageux sur la vitesse de réaction et l'efficacité de l'acide monochloroacétique, mais son abaissement est avantageux du point de vue de l'uniformité de la réaction. Pour ces raisons on préfère une température de 60 à 70 °C et tout particulièrement une température voisine de 65 °C bien qu'il n'y ait pas de limitation particulière.

Il est avantageux du point de vue économique de maintenir à une valeur faible le débit de circulation de la

solution réactionnelle, mais pour l'uniformité de la réaction il doit de préférence être supérieur à 10 l/min par kg de fibres de cellulose.

L'éthanol utilisé peut contenir une petite quantité de modificateur ne gênant pas la réaction. Les quantités d'hydroxyde de sodium et d'acide monochloroacétique dissoutes dans la solution réactionnelle sont déterminées en fonction du degré de substitution désiré de la carboxyméthylcellulose. Lorsqu'on en ajoute une quantité supérieure à la solubilité dans la solution aqueuse d'éthanol, le monochloroacétate de sodium cristallise ce qui est défavorable en ce qui concerne l'efficacité de l'acide monochloroacétique et l'uniformité de la réaction.

On peut également, pour qu'il se produise une réaction de réticulation, ajouter une petite quantité d'un agent de réticulation lorsque l'on effectue la carboxyméthylation.

Après achèvement de la réaction, on neutralise avec un acide si nécessaire et on égoutte la solution réactionnelle. On lave plusieurs fois avec une solution aqueuse d'éthanol pour éliminer le sel formé comme sous-produit contenu dans les fibres. Par séchage on obtient des fibres de carboxyméthylcellulose.

Les avantages du procédé de l'invention figurent ci-dessous.

- Selon le procédé de l'invention on effectue simultanément en un seul stade la réaction d'alcalinisation et la réaction d'éthérification. On peut ainsi non seulement réduire le temps nécessaire à la réaction mais également simplifier dans une grande mesure le procédé.
- Comme on utilise comme solvant un solvant alcalin homogène, le système réactionnel est un système à deux phases solide-liquide. La vitesse élevée de circulation de la solution réactionnelle répartit les composés réagissants dans tous les coins et recoins des fibres de cellulose. On peut donc ainsi effectuer une réaction uniforme. De plus l'agent d'é-

thérisation est utilisée de façon efficace et la quantité de sel formé comme sous-produit est faible.

- 5 - Lorsqu'on utilise un solvant contenant une quantité importante d'eau, les fibres deviennent absorbantes au fur et à mesure de l'avancement de la carboxyméthylation et elles gonflent, ce qui pose un problème opératoire. Ce problème ne se pose pas dans le procédé de l'invention qui utilise un solvant organique.
- 10 - Par inversion du sens de circulation, on peut effectuer une étherification uniforme très poussée.
- On peut étherifier des quantités importantes de cellulose en disposant deux ou plusieurs appareils de l'invention en série ou en parallèle.
- 15 - En disposant un serpentin ou un échangeur de chaleur dans le circuit de circulation du liquide réactionnel, on peut facilement régler la température du système.
- Selon le procédé de l'invention on peut effectuer le séchage par circulation d'air chaud après lavage et égouttage. On peut également effectuer une série de stades d'étherification, de lavage et de séchage dans un seul appa-
20 reil. Le procédé est donc extrêmement simplifié.
- Comme le système réactionnel est uniforme, il n'est pas nécessaire de broyer et d'agiter la cellulose constituant la matière première. Donc la forme de la matière première n'
25 est pas altérée.

Comme précédemment indiqué, selon le procédé de l'invention on peut produire de façon efficace des fibres de carboxyméthylcellulose de qualité stable ayant un degré uniforme arbitraire d'étherification à partir de fibres de cel-
30 lulose.

Selon l'invention on utilise de préférence l'appareil de réaction suivant. L'appareil de réaction comprend un récipient, une pompe de circulation et des canalisations de circulation raccordées entre le récipient et ladite pompe.
35 Le récipient contient un compartiment ayant une paroi extérieure verticale percée de nombreuses ouvertures à travers

lesquelles la solution réactionnelle peut passer de l'extérieur vers l'intérieur ou de l'intérieur vers l'extérieur. Le compartiment est pourvu d'un tube cylindrique vertical disposé selon son axe. Le tube cylindrique a une paroi latérale percée de nombreuses petites ouvertures à travers lesquelles la solution réactionnelle peut passer dans la direction désirée. Les fibres ou cordons de cellulose de départ peuvent être placés entre la paroi extérieure du tube cylindrique et la paroi intérieure du compartiment. Les canalisations raccordées à la pompe, respectivement à son entrée et à sa sortie, sont d'une part raccordées à l'intérieur du tube cylindrique et d'autre part à une partie située entre la paroi extérieure du compartiment et la paroi intérieure du récipient.

On peut bien entendu dans l'invention utiliser un réacteur d'un autre type dans lequel la cellulose de départ est entassée et la solution réactionnelle peut passer uniformément à travers la cellulose entassée. Par exemple le réacteur peut avoir deux plaques de séparation munies d'ouvertures de façon à ce que la partie centrale étroite soit chargée de la cellulose de départ et que la solution réactionnelle passe d'une partie terminale à l'autre partie terminale en traversant la partie centrale et en venant en contact avec la cellulose de départ qui y est placée.

L'invention est illustrée de façon détaillée par les exemples suivants.

EXEMPLE 1

Comme le montre la figure 1, un compartiment cylindrique poreux 1 contenu dans un autre récipient cylindrique, ayant un diamètre intérieur d'environ 23 cm et une hauteur d'environ 30 cm, est rempli d'environ 900 g de fibres coupées de rayonne polynosique puis placé comme le montre la figure. Par le haut du réacteur, on introduit un mélange réagissant alcalin constitué d'environ 9 000 g d'une solution aqueuse d'éthanol à 80 % en poids dans laquelle environ 360g d'acide monochloroacétique et 342 g d'hydroxyde de sodium

sont dissous. Le mélange est mis en circulation par la pompe de circulation 2 et la canalisation de circulation 6.

Pendant la réaction, on maintient la température à 65 ± 1 °C et l'achèvement de la réaction nécessite environ 6 heures. Après achèvement de la réaction, on neutralise le liquide réactionnel et on l'égoutte, puis on lave deux fois avec une solution aqueuse d'éthanol et on sèche le produit réactionnel. On obtient ainsi des fibres de carboxyméthylcellulose. On détermine le degré de substitution selon la méthode à l'acide nitrique et au méthanol. Pour vérifier l'uniformité, on détermine le degré d'éthérisation en neuf points de A à I comme indiqué sur la figure et à partir de la valeur moyenne des mesures, on obtient l'efficacité de l'acide monochloroacétique. Les mesures du degré de substitution obtenu lorsque l'on fait varier le débit de circulation dans les conditions réactionnelles précitées, figurent dans le tableau 1.

TABLEAU 1

Débit de circulation	Degré de substitution			Efficacité de l'acide monochloroacétique
20 5 (ℓ/min)	A 0,33	B 0,36	C 0,34	46 %
	D 0,32	E 0,32	F 0,33	
	G 0,29	H 0,32	I 0,30	
25 18 (ℓ/min)	A 0,36	B 0,36	C 0,37	53 %
	D 0,37	E 0,36	F 0,37	
	G 0,37	H 0,36	I 0,36	
36 (ℓ/min)	A 0,39	B 0,39	C 0,38	57 %
	D 0,39	E 0,39	F 0,39	
	G 0,38	H 0,39	I 0,39	

30 EXEMPLE 2

Comme le montre la figure 2, on place dans un récipient cylindrique ayant un diamètre intérieur d'environ 13 cm et une hauteur d'environ 18 cm, environ 500 g de fil

de coton enroulé sur un cylindre poreux 8 comme un fil bobiné. Par l'entrée du réacteur, on introduit un mélange réagissant alcalin constitué d'environ 4 200 g d'une solution aqueuse à 80 % en poids d'éthanol, d'environ 200 g d'acide
 5 monochloroacétique et 190 g d'hydroxyde de sodium en solution. On fait circuler le mélange au moyen de la pompe de circulation 2 et de la canalisation de circulation 6.

Pendant la réaction on maintient la température à 65 ± 1 °C et l'achèvement de la réaction nécessite environ
 10 6 heures. Après achèvement de la réaction, on neutralise le liquide réactionnel et on l'égoutte, puis on lave deux fois avec une solution aqueuse d'éthanol et on sèche le produit réactionnel. On obtient ainsi une fibre de carboxyméthylcellulose. On détermine le degré de substitution selon la méthode à l'acide nitrique et au méthanol. Pour vérifier l'uniformité, on détermine le degré d'éthérification en neuf
 15 points de A à I comme indiqué sur la figure 2 et à partir de la valeur moyenne des mesures, on obtient l'efficacité de l'acide monochloroacétique. Les mesures du degré d'éthérification obtenu lorsque l'on fait varier le débit de circulation dans les conditions réactionnelles précitées figurent
 20 dans le tableau 2.

TABLEAU 2

25	Débit de circulation	Degré de substitution			Rendement de l'acide monochloroacétique
		A	B	C	
25	5 (ℓ/min)	A 0,31	B 0,28	C 0,30	42 %
		D 0,33	E 0,31	F 0,29	
		G 0,29	H 0,26	I 0,28	
30	10 (ℓ/min)	A 0,32	B 0,32	C 0,32	47 %
		D 0,32	E 0,33	F 0,32	
		G 0,32	H 0,32	I 0,31	
30	20 (ℓ/min)	A 0,33	B 0,34	C 0,34	49 %
		D 0,34	E 0,34	F 0,34	
		G 0,34	H 0,34	I 0,34	

EXEMPLE COMPARATIF 1

On effectue une expérience avec le même appareil, les mêmes conditions de réaction et la même charge que dans l'exemple 2 si ce n'est qu'au lieu de la solution aqueuse d'éthanol on utilise de l'eau pure comme solvant. Les mesures du degré de substitution figurent dans le tableau 3.

TABLEAU 3

Débit de circulation	Degré de substitution			Efficacité de l'acide monochloroacétique
10 (ℓ/min)	A 0,03	B 0,03	C 0,04	4,0 %
	D 0,03	E 0,03	F 0,03	
	G 0,03	H 0,04	I 0,03	

EXEMPLE COMPARATIF 2

On effectue une expérience avec le même appareil, les mêmes conditions de réaction et la même charge que dans l'exemple 2, si ce n'est que l'on utilise comme solvant au lieu de la solution aqueuse d'éthanol, une solution aqueuse à 87 % en poids d'isopropanol. Les mesures du degré de substitution figurent dans le tableau 4.

TABLEAU 4

Débit de circulation	Degré de substitution			Efficacité de l'acide monochloroacétique
10 (ℓ/min)	A 0,32	B 0,32	C 0,33	41 %
	D 0,24	E 0,26	F 0,26	
	G 0,26	H 0,25	I 0,27	

La solution d'isopropanol se sépare en deux couches, l'une d'eau et d'hydroxyde de sodium et l'autre d'isopropanol, d'eau et d'acide monochloroacétique. On n'obtient donc pas une étherification uniforme comme le montre les valeurs ci-dessus.

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

- 1 - Procédé pour produire une carboxyméthylcellu-
lose fibreuse par éthérification de fibres de cellulose par
réaction solide-liquide dans lequel on effectue une réaction
5 par contact entre les fibres de cellulose et un solvant homo-
gène alcalin contenant un agent d'éthérification, caractérisé
en ce que l'on fait circuler ladite solution homogène du mé-
lange réactionnel alcalin en contact avec des fibres de cel-
lulose naturelle ou des fibres de cellulose régénérée (7, 9)
10 placées dans un récipient muni d'un système de circulation
à pompe (2, 6).
- 2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel
l'agent d'éthérification est l'acide monochloroacétique ou
un de ses sels.
- 15 3 - Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2,
dans lequel le débit de circulation du mélange réactionnel
alcalin est supérieur à 10 l/min par kg de cellulose.
- 4 - Procédé selon l'une quelconque des revendica-
tions 1 à 3, dans lequel le solvant est un solvant éthanoli-
20 que.
- 5 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel
le récipient contient un compartiment poreux (1) rempli de
fibres (7) de cellulose et le mélange réactionnel alcalin
entre ou sort par le centre du récipient poreux.
- 25 6 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel
le récipient contient plusieurs cylindres poreux (8) sur les-
quels sont enroulées des fibres de cellulose (9) et le mélan-
ge réactionnel alcalin entre ou sort par le centre des cylin-
dres poreux.
- 30 7 - Procédé selon la revendication 5, dans lequel
le compartiment poreux (1) est un cylindre poreux.

Fig. 1

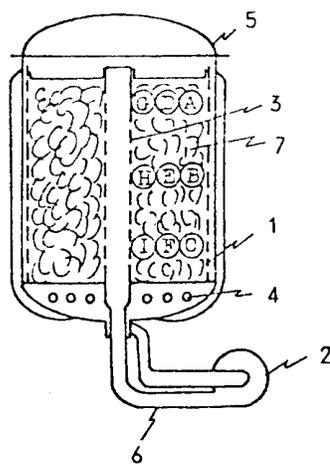


Fig. 2

