

①2

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 Date de dépôt : 27.01.93.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 29.07.94 Bulletin 94/30.

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) : MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE Société Anonyme — CH.

⑦2 Inventeur(s) : Meraldi Jean-Paul, Cizek Vlastimil et Huston Rima.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Doussaint Jean-Marie Michelin & Cie.

⑤4 Composition, susceptible de donner des fibres ou des films, à base de formiate de cellulose.

⑤7 Composition, susceptible de donner des fibres ou des films, à base de formiate de cellulose, comportant comme solvant un ou plusieurs composés choisis dans le groupe constitué par les alkylsulfoxydes, les lactames N-substitués, les amides acycliques, les dérivés cycliques de l'urée.

Procédés pour obtenir ces fibres et ces films. Fibre en cellulose régénérée dont le degré de substitution en groupes formiate est inférieur à 2 %, cette fibre étant pratiquement dépourvue de fibrillation.

Cette fibre peut être utilisée pour renforcer des enveloppes de pneumatiques.

**FR 2 700 772 - A1**





L'invention concerne les compositions pour obtenir des fibres ou des films celluloses ainsi que les procédés pour obtenir ces fibres et ces films, et les fibres celluloses elles-mêmes.

La réalisation de viscose et de rayonne est connue depuis très longtemps. Le procédé pour obtenir ces fibres est un procédé au mouiller qui conduit à des vitesses de filage faibles. D'autre part ce procédé a des caractéristiques importantes de pollution.

Divers procédés ont été décrits pour tenter de remédier à certains de ces inconvénients et nous les résumons ci-dessous.

On a proposé de dissoudre directement la cellulose dans des amines tertiaires N-oxydes, notamment le N-oxyde de N-méthylmorpholine, comme décrit par exemple dans US-A 4 416 698, US A-4 734 239, DD 298 653. Ces solvants ont la caractéristique de se décomposer facilement en donnant des peroxydes qui peuvent conduire à des explosions et provoquer la dégradation de la cellulose. Ces inconvénients peuvent être évités par l'utilisation d'additifs, par exemple l'acide oxalique, l'acide pyrogallique, le phosphate disodique, comme décrit par exemple dans US-A-4 581 072, mais ces additifs ne sont efficaces que dans la mesure où la température de la solution est relativement faible, inférieure environ à 110°C, ce qui limite la concentration en cellulose de la solution.

Il est connu de préparer des fibres de cellulose par dissolution de cellulose dans un mélange de diméthylacétamide (DMAC) et de LiCl comme décrit par exemple dans US-A-4 302 252 et dans EP-A-178 293, mais le DMAC est un

...

produit toxique.

Les demandes de brevets japonais JP-A-60-199 912 et JP-A-60-209 006 décrivent la réalisation de fibres en utilisant des solutions de cellulose dans des solvants organiques contenant des composés tétra-alkylammonium. Ce procédé ne permet pas de dépasser une concentration en poids de 6 % en cellulose dissoute, ce qui limite fortement les propriétés mécaniques des fibres obtenues, notamment pour les applications techniques.

La demande WO 85/05115 décrit la réalisation de fibres en formiate de cellulose à partir de solutions anisotropes de formiate de cellulose dans de l'acide formique et de l'acide phosphorique, ces fibres pouvant être régénérées. Le procédé pour l'obtention de ces fibres n'est pas polluant, et les fibres en cellulose régénérée ainsi obtenues se caractérisent par des propriétés mécaniques très élevées, en particulier le module initial et la ténacité ont des valeurs importantes. Cependant, les fibres obtenues ont une tendance marquée à la fibrillation, ce qui interdit leur emploi dans certaines utilisations, et leur réalisation nécessite l'emploi d'un bain de coagulation à base d'acétone, ce qui pose des problèmes de sécurité.

L'invention a pour but de remédier aux inconvénients précités ou de limiter ces inconvénients, en proposant une composition susceptible de donner des fibres ou des films, un procédé pour obtenir des fibres ou des films en cellulose régénérée, et une fibre en cellulose régénérée.

La composition conforme à l'invention, susceptible de donner des fibres ou des films, à base de formiate de cellulose, est caractérisée par les points suivants :

...

- a) la composition est une solution isotrope à une température supérieure à 40°C ;
- b) la concentration en formiate de cellulose dans la composition est au moins égale à 8 % en poids ;
- c) le degré de polymérisation (DP) de la cellulose dans le formiate de cellulose est supérieur à 400, et le degré de substitution (DS) de la cellulose en groupes formiate est supérieur à 20 % ;
- d) la composition comporte comme solvant un ou plusieurs composés choisis dans le groupe constitué par les alkylsulfoxydes, les lactames N-substitués, les amides acycliques, les dérivés cycliques de l'urée.

Le procédé conforme à l'invention pour obtenir la fibre en cellulose régénérée comporte les points suivants :

- a) on file la composition précédemment définie, celle-ci étant une solution isotrope lors du filage, en utilisant une couche de fluide non coagulante en sortie de filière ;
- b) on coagule la fibre obtenue dans de l'eau ou dans un liquide constitué essentiellement d'eau ;
- c) on régénère la fibre dans une solution aqueuse alcaline ;
- d) on sèche la fibre ainsi obtenue.

La fibre en cellulose régénérée conforme à l'invention est caractérisée par les points suivants :

...

- 4 -

- a) le degré de substitution (DS) de la cellulose en groupes formiate est inférieur à 2 % ;
- b) la fibre a, en section transversale, une morphologie pratiquement continue de la périphérie jusqu'au centre, et elle est pratiquement dépourvue de fibrillation ;
- c) le degré de polymérisation (DP) de la cellulose est supérieur à 400 ;
- d) les caractéristiques mécaniques de la fibre conditionnée sont les suivantes :

$T \geq 20$  cN/tex ;  $M_i \geq 1000$  cN/tex ; T étant la ténacité et  $M_i$  étant le module initial.

De préférence, la composition contient un ou plusieurs composés choisis dans le groupe constitué par les halogénures de métaux alcalins, les halogénures de métaux alcalino-terreux, les halogénures de tétra-alkylammonium, notamment le chlorure de calcium et/ou le chlorure de lithium.

L'invention concerne également les fibres obtenues avec le procédé conforme à l'invention, ainsi que les assemblages comportant au moins une fibre conforme à l'invention.

L'invention concerne également les procédés pour obtenir des films à partir de la composition conforme à l'invention, par exemple par la technique de coulée, ainsi que les films obtenus par ces procédés.

Les fibres et assemblages conformes à l'invention peuvent être utilisés notamment dans l'industrie textile, ou comme

...

renforts, par exemple pour renforcer des articles en caoutchouc ou en matières plastiques, en particulier des courroies, des tuyaux, des enveloppes de pneumatiques, l'invention concernant également ces articles.

L'invention sera aisément comprise à l'aide des exemples non limitatifs qui suivent.

## I - Mesures et tests utilisés

### 1. Mesures effectuées sur la cellulose de départ et sur la composition de filage

#### 1.1. Degré de polymérisation (DP) de la cellulose

On détermine la viscosité inhérente IV de la matière cellulosique selon la norme suisse SNV 195 598 de 1970, mais à différentes concentrations qui varient entre 0,5 et 0,05 g/dl. La viscosité inhérente est définie par l'équation

$$IV = \frac{1}{C} \ln \frac{t}{t_0}$$

dans laquelle C représente la concentration en matière cellulosique sèche, "t" représente la durée d'écoulement de la solution diluée de polymère,  $t_0$  représente la durée d'écoulement du solvant pur, dans un viscosimètre type Ubbelohde, et Ln représente le logarithme népérien, les mesures étant réalisées à 20°C.

La viscosité intrinsèque  $[\eta]$  est donnée par extrapolation à concentration nulle de la

...

viscosité inhérente IV.

La masse moléculaire moyenne en poids  $\bar{M}_W$  est donnée par la relation de Mark-Houwink :  $[\eta] = K \bar{M}_W^\alpha$  où les constantes K et  $\alpha$  sont respectivement :  $K = 5,31 \times 10^{-4}$  ;  $\alpha = 0,78$ , ces constantes correspondant au système de solvant utilisé pour la détermination de la viscosité inhérente.

Ces valeurs sont données par L. Valtasaari, dans le document Tappi 48, 627 (1965).

Le degré de polymérisation (DP) est défini par la formule

$$DP = \frac{\bar{M}_W}{162}$$

162 étant la masse moléculaire du motif élémentaire de la cellulose.

- 1.2. Degré de substitution (DS) de la cellulose, sous forme de formiate, dans la composition (degré de formylation)
- 

On coagule dans de l'eau la composition de filage dans un appareil à disperser. Après filtration, on obtient une poudre qui est séchée à l'air à 50°C pendant au moins 30 minutes.

On pèse avec précision 400 mg de dérivé de la cellulose ainsi obtenu, on les introduit dans un erlenmeyer contenant 70 ml d'eau et 4 ml de soude

...

- 7 -

normale (NaOH 1N). On chauffe à 100°C à reflux pendant 1/2 heure sous azote, on régénère ainsi la cellulose du formiate. Après refroidissement, la soude en excès est titrée en retour avec une solution d'acide chlorhydrique décimale (HCl 0,1 N).

Le DS total déterminé par cette méthode donne le pourcentage total du nombre de fonctions alcool de la cellulose qui ont été estérifiées, c'est-à-dire que DS = 100 % lorsque les trois fonctions alcool du motif de la cellulose sont estérifiées, et DS = 20 % lorsque 0,6 fonction alcool est estérifiée.

Le DS ainsi déterminé donne donc directement le pourcentage de fonctions alcool de la cellulose qui ont été transformées en groupes formiate.

### 1.3. Degré de polymérisation (DP) de la cellulose sous forme de formiate dans la composition.

---

On isole le dérivé cellulosique et on régénère ensuite la cellulose de ce dérivé en traitant ce dérivé à reflux avec de la soude normale. On lave à l'eau la cellulose obtenue, on la sèche et on mesure le DP comme décrit précédemment au § 1.1.

## 2 - Mesures effectuées sur les fibres

### 2.1. Propriétés mécaniques des fibres

Par "conditionnement", on entend dans ce paragraphe, le traitement des fibres selon la norme d'Allemagne

...

Fédérale DIN 53802-20/65 de juillet 1979.

Le titre des fibres est déterminé selon la norme d'Allemagne Fédérale DIN 53830 de juin 1965, les fibres étant conditionnées au préalable. La mesure est opérée sur au moins trois échantillons, chacun correspondant à une longueur de 50 m, par pesée de cette longueur de fibre. Le titre est donné en tex.

Les propriétés mécaniques des fibres (ténacité, module initial et allongement à la rupture) sont mesurées à l'aide d'une machine de traction ZWICK GmbH & Co (RFA) de type 1435 ou de type 1445, correspondant aux normes d'Allemagne Fédérale DIN 51220 d'octobre 1976, 51221 d'août 1976 et 51223 de décembre 1977, selon le mode opératoire décrit dans la norme d'Allemagne Fédérale DIN 53834 de janvier 1979. Les fibres obtenues après filage (filés) reçoivent pour la mesure une torsion de protection préalable et elles subissent une traction sur une longueur initiale de 400 mm. Tous les résultats sont obtenus avec une moyenne de 10 mesures.

La ténacité ( $T$ ) et le module initial ( $M_i$ ) sont indiqués en cN par tex (contineuton par tex). L'allongement à la rupture ( $A_r$ ) est indiqué en pourcentage. Le module initial ( $M_i$ ) est défini comme la pente de la partie linéaire de la courbe force - allongement, qui intervient juste après la prétension standard de 0,5 cN/tex.  $T$ ,  $M_i$  et  $A_r$  sont mesurés sur des fibres conditionnées.

...

## 2.2. Caractéristiques chimiques des fibres régénérées

Degré de substitution (DS) et degré de polymérisation (DP)

La fibre est conditionnée à la température ambiante (par exemple environ 22°C) et à l'humidité ambiante de la pièce où les déterminations de DS et de DP sont effectuées (conditionnement différent de celui du § 2.1.).

Le degré de polymérisation (DP) de la cellulose s'effectue comme au § 1.1.

La détermination du degré de substitution DS des fibres régénérés est effectuée de la façon suivante :

Environ 400 mg de fibre sont coupés en morceaux de 2-3 cm et introduits dans un erlenmeyer de 100 ml contenant 50 ml d'eau. On ajoute 1 ml de soude normale (NaOH 1N). La matière est mélangée à température ambiante, pendant 15 minutes. La soude en excès est titrée avec une solution d'acide chlorhydrique décimolaire (HCl 0,1 N). La valeur de DS, calculée comme au § 1.2., donne le pourcentage de fonctions alcool de la cellulose qui ont été transformées en groupes formiate.

...

## II - Réalisation des fibres

### 1. Réalisation du formiate de cellulose

Le formiate de cellulose est préparé par exemple conformément à la demande WO 85/05115 précitée à partir de cellulose, d'acide formique et d'acide orthophosphorique.

Pour réaliser du formiate de cellulose on utilise à titre d'exemple le mode opératoire suivant. On introduit dans un malaxeur à double enveloppe, comportant des bras en Z, de la poudre de cellulose (dont l'humidité est en équilibre avec l'humidité ambiante de l'air). On ajoute ensuite un mélange d'acide orthophosphorique et d'acide formique. Les trois composants se trouvent par exemple dans les proportions : cellulose 16 %, acide orthophosphorique 46 %, acide formique 38 % (% en poids). Le tout est mélangé pendant 1 h, la température du mélange étant maintenue entre 10 et 15°C. Dans ces circonstances par exemple le DP subit une dégradation de 400 unités si le DP de départ est 1400. La variation de la proportion relative d'acide formique permet de faire varier le degré d'estérification (DS). Dans les circonstances décrites dans les exemples qui suivent le DS varie de 31 % à 44 %.

La solution de formiate de cellulose ainsi obtenue est extrudée hors du mélangeur comportant des bras en Z par une vis d'extrusion sous forme de joncs d'environ 0,5 mm de diamètre que l'on plonge dans l'eau à température ambiante. On obtient ainsi, par

...

coagulation et lavage neutre, des joncs de formiate de cellulose que l'on sèche avec de l'air chaud ayant une température d'environ 120°C. Il va de soi que cette méthode n'est citée qu'à titre d'exemple. La réalisation de films minces par exemple en extrudant la solution sur les cylindres d'une calandre est tout à fait possible.

## 2 - Réalisation des compositions de filage

Les compositions de formiate de cellulose conformes à l'invention sont obtenues en dissolvant ces joncs de formiate de cellulose sec dans les solvants étudiés. On utilise à titre d'exemple le mode opératoire suivant. Les joncs sont mis à imprégner dans le solvant à température ambiante pendant une période de temps variable pouvant aller de 1 h à plusieurs heures. La présolution est alors introduite dans un mélangeur à double enveloppe comportant des bras en Z. Le tout est malaxé pendant environ 15 h, la température de la solution étant maintenue à 20 - 25°C. Des additifs éventuels (sels minéraux ou organiques) peuvent être ajoutés pendant le malaxage. Pendant la dernière heure de malaxage, un vide de 8 mbar est appliqué pour dégazer la solution. La solution est alors extrudée à l'aide d'une vis d'extrusion dans un réservoir muni d'un piston. Le vide de 8 mbar est maintenu pendant l'étape d'extrusion. Une variante plus rapide consiste à maintenir la solution dans le malaxeur à 75°C pendant 2 h et à procéder ensuite à l'étape de dégazage pendant 1 h à 20°C.

### 3 - Filage de la composition

Le filage est effectué selon la technique dite "avec couche non coagulante de fluide" (dry jet wet), la veine qui sort de la filière traversant une couche non coagulante de fluide, par exemple de l'air, avant de pénétrer dans le bain de coagulation.

La solution, qui est à température ambiante, est extrudée du réservoir de stockage par un piston dans une pompe d'extraction, qui à son tour pousse la solution successivement à travers un filtre fin à cartouche et le bloc de filage jusque dans la pompe de filature. A partir de la pompe, on extrude la solution à travers une filière, précédée d'un filtre, comportant 250 orifices ayant chacun 65 ou 50 micromètres de diamètre. Ainsi, la solution qui jaillit de chaque orifice acquiert une vitesse de sortie de filière notée  $V_F$  dans le tableau 1 qui suit. Au cours du cheminement du réservoir à la filière, la solution est progressivement amenée à la température de filage voulue. La filière est située à quelques mm au-dessus du bain de coagulation. Avant d'entrer dans le bain de coagulation, la veine qui sort de la filière est étirée dans la couche d'air. Dans le bain de coagulation, la fibre en dérivé cellulosique se forme. De préférence, le bain de coagulation est à base d'eau dans une gamme de température qui peut varier en fonction du type de fibre recherché. En sortie du bain de coagulation, la fibre constituée passe dans une succession de bains de lavage à base d'eau pour être finalement reprise sur un dispositif d'entraînement avec une vitesse d'appel notée  $V_{a1}$  dans le tableau 1. La température des bains de lavage est généralement supérieure à celle du bain de coagulation, mais pas

...

obligatoirement. Pendant l'étape de lavage, la fibre peut subir un deuxième étirage ou une relaxation par l'utilisation d'un deuxième dispositif d'entraînement approprié qui confère une vitesse notée  $V_{a2}$  dans le tableau 1. Le rapport ( $V_{a2}/V_F$ ) entre la dernière vitesse d'appel et la vitesse de sortie de filière définit le facteur d'étirage au filage total, noté FEF dans le tableau 1.

#### 4 - Régénération de la cellulose

En sortie du dernier dispositif d'entraînement, la fibre de formiate de cellulose mouillée passe pendant quelques secondes dans un bain de régénération généralement à température ambiante, en ligne avec l'étape de filage, constitué d'une solution aqueuse de soude, généralement à 5 % en poids, mais qui peut varier selon les besoins, pour régénérer la cellulose. La fibre régénérée est ensuite lavée à l'eau, puis séchée sur des rouleaux chauffants avant d'être bobinée.

#### 5 - Exemples

On réalise 23 essais de préparation de fibres en suivant les étapes 1 à 4 précédentes. Les conditions de ces essais sont données dans le tableau 1, et les caractéristiques des fibres obtenues (filés contenant chacun 250 filaments élémentaires) sont données dans le tableau 2. Tous ces essais sont conformes à l'invention.

Dans toutes les compositions, la teneur en eau est inférieure à 3 % en poids. Tous les pourcentages du tableau 1 concernant la formulation de la composition

...

- 14 -

(solvant, additif, formiate) sont des pourcentages en poids.

Les abréviations utilisées pour les solvants et pour les additifs sont les suivantes : NMP : N-méthyl pyrrolidone ; DMSO : diméthylsulfoxyde ; DMF : diméthylformamide ; TBAB : bromure de tétrabutylammonium.

...

Tableau 1: conditions des essais

Filière: 250 trous de 65  $\mu$ m de diamètre (sauf pour l'essai 12) Couche non coagulante: 5-6 mm  
 Bain de coagulation: eau contenant quelques % des composants du système solvant  
 Régénération: 5% NaOH Séchage: 120°C

DP<sub>c</sub> : DP de la cellulose de départ DP<sub>f</sub> : DP du formiate de cellulose  
 T<sub>f</sub> : température de filage DS<sub>f</sub> : degré de formylation  
 T<sub>c</sub> : température du bain de coagulation V<sub>f</sub> : vitesse de sortie de filière  
 V<sub>a1</sub> : deuxième vitesse d'appel V<sub>a2</sub> : première vitesse d'appel  
 T<sub>l</sub> : température de lavage FEF : facteur d'étirage au filage (total)

essai No	composition de filage						filage						
	DP <sub>c</sub>	DP <sub>f</sub>	DS (%)	solvant type/(%)	additif type/(%)	formiate de cell.	T <sub>f</sub> (°C)	V <sub>f</sub> (m/min)	T <sub>c</sub> (°C)	V <sub>a1</sub> (m/min)	V <sub>a2</sub> (m/min)	FEF total	T <sub>l</sub> (°C)
1	1400	920	42	NMP/70	CaCl <sub>2</sub> /8	22 (%)	69	43,8	4	124	135	3,08	13
2	1400	930	38	NMP/76	CaCl <sub>2</sub> /7	17 (%)	73	51,0	6	128	130	2,54	50
3	1400	930	38	NMP/76	CaCl <sub>2</sub> /7	17 (%)	53	58,3	48	128	130	2,23	50
4	1400	910	36	NMP/78	CaCl <sub>2</sub> /8	14 (%)	51	43,3	8	80	82	1,89	11
5	1200	870	35	NMP/79	CaCl <sub>2</sub> /9	12 (%)	60	60,5	8	128	130	2,14	50
6	550	480	42	NMP/63	CaCl <sub>2</sub> /7	30 (%)	81	21,4	2	80	82	3,82	11
7	1400	850	36	NMP/65	CaCl <sub>2</sub> /10	25 (%)	99	19,4	3	80	82	4,22	50
8	1400	960	40	NMP/69	CaCl <sub>2</sub> /11	20 (%)	115	59,6	4	200	204	3,41	10
9	1400	610	37	NMP/66	CaCl <sub>2</sub> /12	22 (%)	84	37,4	3	200	200	5,35	10
10 <sup>a)</sup>	1400	610	37	NMP/66	CaCl <sub>2</sub> /12	22 (%)	85	43,2	-4	200	200	4,63	10
11	1400	690	35	NMP/65	CaCl <sub>2</sub> /12	23 (%)	94	31,1	2	160	160	5,13	10
12 <sup>b)</sup>	1200	820	35	NMP/68	CaCl <sub>2</sub> /11	21 (%)	91	35,6	2	160	160	4,49	50
13	1200	850	37	NMP/67	LiCl /8	25 (%)	104	51,5	2	120	120	2,33	50
14 <sup>c)</sup>	1200	810	40	NMP/68	CaCl <sub>2</sub> /6,5 LiCl /2,5	23 (%)	103	48,9	0	180	180	3,68	50

a) 8,6% de CaCl<sub>2</sub> dans le bain de coagulation b) diamètre des trous de filière: 50 $\mu$ m  
 c) 24% de NMP dans le bain de coagulation

Tableau 1: (suite)

essai No	composition de filage										filage				
	DP <sub>c</sub>	DP <sub>f</sub>	DS <sub>f</sub> (%)	solvant type/(%)	additif type/(%)	formiate de cell.	T <sub>f</sub> (°C)	V <sub>f</sub> (m/min)	T <sub>c</sub> (°C)	V <sub>al</sub> (m/min)	V <sub>no<sub>2</sub></sub> (m/min)	FEF total	T <sub>f</sub> (°C)		
15	1400	840	37	NMP/64	DMSO /12	24 (%)	49	28,9	0	140	140	4,84	50		
16	1400	780	41	NMP/73	--	27 (%)	44	18,4	0	80	80	4,34	50		
17	1400	1110	44	DMSO/76	--	24 (%)	58	30,7	14	140	140	4,55	50		
18	1400	1110	42	NMP /38	DMSO /38	24 (%)	58	37,9	0	150	150	3,95	50		
19	1400	1100	42	NMP/45,2	DMSO/45,2	9,6(%)	74	133,6	0	160	160	1,19	50		
20	1400	1080	42	DMF/68,4	LiCl /7,6	24 (%)	95	40,1	0	160	160	3,98	10		
21	1400	1150	42	DMF/80,8	LiCl /9,6	9,6(%)	43	120,9	1	100	100	0,82	10		
22	1400	970	31	NMP/80,8	LiCl /9,6	9,6(%)	64	128,5	2	190	190	1,47	10		
23	1400	1070	43	DMSO/66	TBAB /10	24 (%)	57	34,0	5	200	200	5,88	50		

Tableau 2: Caractéristiques des fibres

Pour tous les exemples le DP de la fibre correspond au DP<sub>f</sub> donné dans le tableau 1 et le DS est inférieur à 2%. T<sub>i</sub>, T, A<sub>R</sub> et M<sub>i</sub> sont mesurés à l'état conditionné, conformément au paragraphe 2.1 du chapitre I (mesures et tests utilisés)

T<sub>i</sub> : titre du filé  
 T : ténacité du filé  
 A<sub>R</sub> : allongement à la rupture du filé  
 M<sub>i</sub> : module initial du filé

essai No	T <sub>i</sub> (tex)	T (cN/tex)	A <sub>R</sub> (%)	M <sub>i</sub> (cN/tex)
1	48,0	36,5	5,6	1550
2	45,7	37,5	7,2	1475
3	52,2	28,4	6,9	1386
4	51,1	30,6	8,7	1428
5	38,8	23,6	5,8	1304
6	52,7	37,5	9,5	1229
7	40,9	50,1	8,2	1644
8	39,7	44,1	7,9	1568
9	28,3	52,4	6,3	1937
10	32,7	51,0	6,1	1980
11	31,1	54,2	7,6	1921
12	32,5	48,6	7,3	1818
13	43,7	52,0	7,4	1939
14	42,4	42,3	6,2	1771

Tableau 2: (suite)

essai No	T <sub>i</sub> (tex)	T (cN/tex)	A <sub>1</sub> (%)	M <sub>i</sub> (cN/tex)
15	34,1	44,4	8,2	1678
16	42,0	44,0	8,7	1603
17	35,1	42,5	7,3	1654
18	40,8	38,9	7,0	1556
19	53,9	21,2	6,2	1078
20	40,5	45,5	7,8	1580
21	78,0	20,8	9,4	1007
22	46,0	21,4	5,3	1043
23	27,3	46,4	7,0	1697

Lors de la réalisation du formiate de cellulose, l'utilisation de l'acide formique et de l'acide phosphorique permet d'obtenir à la fois un degré de substitution (DS) élevé en formiate de cellulose, supérieur à 20 %, sans diminution importante du degré de polymérisation (DP) initial de la cellulose, et une répartition homogène de ces groupes formiate, à la fois dans les zones amorphes et dans les zones cristallines de la cellulose.

D'autres procédés d'obtention du formiate de cellulose sont possibles, ces procédés étant de préférence réalisés en solution pour obtenir cette répartition homogène des groupes formiate.

La composition de filage réalisée constitue une solution dans tous les cas. Les additifs sont dissous dans cette solution en formant parfois des complexes avec le solvant.

Ces solutions, lorsqu'on les observe au microscope optique de polarisation, en les plaçant entre polariseurs et analyseurs croisés, ne présentent aucune anisotropie pour une température supérieure à 40°C, elles sont donc isotropes aux températures de filage.

Les compositions conformes à l'invention se caractérisent par une filabilité suffisante pour pratiquer le filage avec la technique de couche de fluide non coagulante. Dans le cas des solvants purs (exemples 16 et 17), il est préférable d'avoir des concentrations en formiate de cellulose supérieures à 20 % en poids, car pour des concentrations inférieures le filage devient difficile.

...

L'addition des sels, notamment le chlorure de calcium ou le chlorure de lithium, permet le filage dans un domaine étendu de concentration de formiate au dessus de 8 % en poids, que cette concentration soit inférieure ou supérieure à 20 %, et donc une telle addition est préférée.

Les fibres obtenues conformément à l'invention ont une morphologie très différente de la morphologie en couches obtenue avec des compositions anisotropes de filage, telle que décrite par exemple dans la demande WO 85/05115 précitée. En effet, les fibres conformes à l'invention présentent, en section transversale, une morphologie pratiquement continue de la périphérie jusqu'au centre, et elles sont pratiquement dépourvues de fibrillation lors du frottement des fibres sur elles-mêmes.

Le procédé conforme à l'invention présente les avantages suivants :

- il n'est pas polluant dans les conditions d'utilisation si on le compare aux procédés de viscose, de rayonne ou aux procédés connus de dissolution de la cellulose dans des solvants organiques ;
- il ne présente aucun danger, par exemple les risques d'explosions ne sont pas à craindre car il n'y a pas de formation de peroxyde, et on n'utilise pas d'acétone pour la coagulation ;
- il est économique, car il permet des vitesses de filage élevées, et des concentrations élevées en formiate de cellulose ;

...

- 21 -

- il peut être utilisé dans un domaine de concentration en formiate de cellulose très étendu et il peut donc être utilisé pour produire des fibres dont le titre et les propriétés mécaniques varient dans une large mesure, les propriétés mécaniques augmentant en général lorsque le degré de polymérisation de la cellulose et la concentration du formiate de cellulose dans la composition augmentent ;
  
- le recyclage des liquides utilisés est facile, notamment par suite de l'utilisation de l'eau comme agent coagulant.

La fibre conforme à l'invention présente les avantages suivants :

- elle a une ténacité et un module initial au moins aussi bons que ceux des meilleures rayonnées et viscoses actuellement disponibles ;
  
- elle est pratiquement dépourvue de fibrillation ;
  
- les propriétés mécaniques (ténacité, module initial, allongement à la rupture) et le titre peuvent être modulés dans de larges limites, en jouant sur le degré de polymérisation de la cellulose et sur la concentration en formiate de cellulose dans la composition de filage.

Les caractéristiques préférentielles de la composition conforme à l'invention sont les suivantes :

- la teneur en eau est inférieure à 5 % ;
- le degré de polymérisation de la cellulose dans le formiate de cellulose est au moins égal à 500 ;

...

- 22 -

- le degré de substitution de la cellulose en groupes formiate est supérieur à 30 % ;
- la composition contient un ou plusieurs composés choisis dans le groupe constitué par les halogénures de métaux alcalins, les halogénures de métaux alcalino-terreux, les halogénures de tétra-alkylammonium ;
- la concentration en formiate de cellulose est au moins égale à 18 %.

Les caractéristiques encore plus préférentielles de la composition sont les suivantes :

- la composition contient du chlorure de calcium et/ou du chlorure de lithium ;
- la concentration en formiate de cellulose est au moins égale à 20 % ;
- le degré de polymérisation de la cellulose dans le formiate de cellulose est au moins égal à 600.

Dans le procédé conforme à l'invention la couche de fluide non coagulante est de préférence une couche d'air.

Les caractéristiques préférentielles de la fibre en cellulose régénérée conforme à l'invention sont les suivantes :

- le degré de polymérisation de la cellulose est au moins égal à 500 ;
- la ténacité est au moins égale à 40 cN/tex et le module initial est au moins égal à 1300 cN/tex.

Les caractéristiques encore plus préférentielles de la fibre

...

conforme à l'invention sont les suivantes :

- le degré de polymérisation de la cellulose est au moins égal à 600 ;
- la ténacité est au moins égale à 50 cN/tex et le module initial est au moins égal à 1500 cN/tex.

La composition conforme à l'invention peut être utilisée pour réaliser des films, par exemple en utilisant une technique de coulée sur tambour refroidi ou en utilisant une technique d'extrusion avec passage, en sortie de filière, dans un espace de fluide non coagulant.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation précédemment cités.

C'est ainsi que l'on peut utiliser d'autres solvants que ceux cités dans les exemples, notamment le N-méthyl valérolactame, le N-méthyl caprolactame, la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone, la 1,3-diméthyl-2-pyrimidinone, et que l'on peut utiliser comme additifs des halogénures de tétra-alkylammonium, autres que ceux cités dans les exemples, notamment le chlorure de tétra-éthylammonium, le chlorure de tétrabutylammonium, le chlorure de tributylméthylammonium, le chlorure de tricapyrylméthylammonium.

...

REVENDEICATIONS

1. Composition susceptible de donner des fibres ou des films, à base de formiate de cellulose, caractérisée par les points suivants :

- a) la composition est une solution isotrope à une température supérieure à 40°C ;
- b) la concentration en formiate de cellulose dans la composition est au moins égale à 8 % en poids ;
- c) le degré de polymérisation (DP) de la cellulose dans le formiate de cellulose est supérieur à 400, et le degré de substitution (DS) de la cellulose en groupes formiate est supérieur à 20 % ;
- d) la composition comporte comme solvant un ou plusieurs composés choisis dans le groupe constitué par les alkylsulfoxydes, les lactames N-substitués, les amides acycliques, les dérivés cycliques de l'urée.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que sa teneur en eau est inférieure à 5 %.

3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que le degré de substitution de la cellulose en groupes formiate est supérieur à 30 % et le degré de polymérisation de la cellulose, dans le formiate de cellulose, est au moins égal à 500.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la concentration en formiate de cellulose est au moins égale à 18 %.

...

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle contient un ou plusieurs composés choisis dans le groupe constitué par les halogénures de métaux alcalins, les halogénures de métaux alcalino-terreux, les halogénures de tétra-alkylammonium.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce qu'elle contient du chlorure de calcium et/ou du chlorure de lithium.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, caractérisée en ce que la concentration en formiate de cellulose est au moins égale à 20 % et le degré de polymérisation de la cellulose dans le formiate de cellulose est au moins égal à 600.

8. Procédé pour obtenir une fibre en cellulose régénérée, le procédé comportant les points suivants :

- a) on file une composition conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 7, cette composition étant une solution isotrope lors du filage, en utilisant une couche de fluide non coagulante en sortie de filière ;
- b) on coagule la fibre obtenue dans de l'eau ou dans un liquide constitué essentiellement d'eau ;
- c) on régénère la fibre dans une solution aqueuse alcaline ;
- d) on sèche la fibre ainsi obtenue.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la couche de fluide non coagulante est une couche d'air.

...

10. Fibre obtenue selon le procédé conforme à l'une quelconque des revendications 8 ou 9.

11. Fibre en cellulose régénérée caractérisée par les points suivants :

- a) le degré de substitution (DS) de la cellulose en groupes formiate est inférieur à 2 % ;
- b) la fibre a, en section transversale, une morphologie pratiquement continue de la périphérie jusqu'au centre, et elle est pratiquement dépourvue de fibrillation ;
- c) le degré de polymérisation (DP) de la cellulose est supérieur à 400 ;
- d) les caractéristiques mécaniques de la fibre conditionnée sont les suivantes :

$T \geq 20 \text{ cN/tex}$  ;  $M_i \geq 1000 \text{ cN/tex}$  ; T étant la ténacité et  $M_i$  étant le module initial.

12. Fibre selon la revendication 11, caractérisée en ce que le degré de polymérisation de la cellulose est au moins égal à 500, la ténacité est au moins égale à 40 cN/tex et le module initial est au moins égal à 1300 cN/tex.

13. Fibre selon la revendication 12, caractérisée en ce que le degré de polymérisation de la cellulose est au moins égal à 600, la ténacité est au moins égale à 50 cN/tex et le module initial est au moins égal à 1500 cN/tex.

14. Assemblage comportant au moins une fibre conforme à l'une quelconque des revendications 10 à 13.

...

15. Article renforcé avec au moins une fibre conforme à l'une quelconque des revendications 10 à 13, ou avec au moins un assemblage conforme à la revendication 14.

16. Article selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'il est une enveloppe de pneumatique.

17. Procédé pour faire un film, caractérisé en ce qu'il utilise la composition conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 7.

18. Film obtenu avec le procédé conforme à la revendication 17.

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

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

FR 9301121  
FA 481140

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D,X	WO-A-8 505 115 (MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE)	11-13
A	* revendications 9-17; exemples III-8,13,14; tableau 18 *	17,18
Y	---	14-16
Y	EP-A-0 220 642 (MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE) * revendications *	14-16
A	---	1-4,7
A	ANGEWANDTE MAKROMOLEKULARE CHEMIE. vol. 198, no. 3451, 1992, BASEL CH pages 155 - 164 M. SCHNABELRAUCH ET AL. 'Readily hydrolyzable cellulose esters as intermediates for the regioselective derivatization of cellulose' *summary, conclusions*	1-4,7,8
A	---	
A	JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, POLYMER LETTERS EDITION vol. 24, no. 10, 1986, NEW YORK US pages 495 - 501 T. FUJIMOTO ET AL. 'Reaction of cellulose with formic acid and stability of cellulose formate'	
A	---	
A	WO-A-9 116 357 (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION) * exemples *	1,8, 10-13
	-----	
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
23 SEPTEMBRE 1993		MAZET Jean-François
<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 (POM13)