

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11 1001692

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1001692

51 Int.Cl.⁶
D01F2/28

22 Ingediend: 20.11.95

41 Ingeschreven:
21.05.97

47 Dagtekening:
21.05.97

45 Uitgegeven:
01.07.97 I.E. 97/07

73 Octrooihouder(s):
Akzo Nobel N.V. te Arnhem.

72 Uitvinder(s):
Gerardus Johannes Hendricus Vos te
Westervoort
Bernardus Maria Koenders te Westervoort
Hanneke Boerstool te Arnhem

74 Gemachtigde:
Drs. P.C. Schalkwijk c.s. te 6800 SB Arnhem.

54 Werkwijze voor de bereiding van geregenereerde cellulose filamenten.

57 Werkwijze voor de bereiding van geregenereerde cellulose filamenten uit een anisotrope oplossing die celluloseformiaat, fosforzuur en mierzuur bevat waarbij de gevormde celluloseformiaat filamenten vóór regeneratie gedroogd worden tot een vochtgehalte en ten hoogste 15% en de filamenten na regeneratie onder lage spanning gewassen en gedroogd worden. Op deze wijze kunnen cellulose multifilamentgarens worden verkregen met een hoge breukrek en een hoge breuksterkte, die bovendien een zeer goede titerregelmaat vertonen.

NL C 1001692

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

WERKWIJZE VOOR DE BEREIDING VAN GEREGENEREEERDE CELLULOSE FILAMENTEN

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van geregenereerde cellulose filamenten uit een anisotrope oplossing die celluloseformiaat, fosforzuur en mierzuur bevat, welke werkwijze de volgende stappen omvat:

- 5 - het extruderen van de oplossing door spincapillairen,
- het leiden van de gevormde celluloseformiaat filamenten door een
 luchtlaag,
- het leiden van de celluloseformiaat filamenten door een
 coagulatiebad,
- 10 - het wassen van de celluloseformiaat filamenten met water,
- het regenereren van de celluloseformiaat filamenten,
- het wassen van de gevormde geregenereerde cellulose filamenten
 met water,
- het drogen van de geregenereerde cellulose filamenten, en
- 15 - het opwickelen van de geregenereerde cellulose filamenten.

Een dergelijke werkwijze is bekend uit WO 85/05115.

20 In deze octrooiaanvraag wordt het oplossen beschreven van cellulose in
 een oplosmiddel dat mierzuur en fosforzuur bevat. De verkregen
 anisotrope oplossing, die celluloseformiaat bevat, is verspinbaar en
 kan verwerkt worden met behulp van een luchtspleet-natspin proces.
 Celluloseformiaat filamenten die op een dergelijke wijze zijn
 verkregen kunnen worden geregenereerd met behulp van NaOH.

25 De aldus verkregen geregenereerde cellulose filamenten hebben een hoge
 breuksterkte en een hoge modulus in vergelijking met geregenereerde
 cellulose filamenten die verkregen kunnen worden met behulp van het
 viscose proces. De breukrek van de filamenten die verkregen kunnen
 worden met behulp van de werkwijze uit WO 85/05115 is echter relatief
 laag, in het algemeen tussen 3 en 4%. Bovendien vertonen de filamenten
30 een morfologie die opgebouwd lijkt uit elkaar omringende lagen die
 rond de filament-as liggen. Deze morfologie lijkt pseudoperiodiek te
 variëren in de richting van de filament-as. Een dergelijke
 pseudoperiodieke morfologie kan ook omschreven worden als een

1 0 0 1 6 9 2

bandenstructuur. Deze bandenstructuur kan met behulp van een lichtmicroscop zichtbaar gemaakt worden.

5

In WO 94/17136 is een werkwijze beschreven om uit isotrope oplossingen die celluloseformiaat bevatten, filamenten te spinnen. De op deze wijze verkregen filamenten hebben weliswaar een hogere breukrek dan 4%, maar de breuksterkte is relatief laag.

10

Verrassenderwijs is nu een werkwijze gevonden waarbij geregenereerde cellulose filamenten kunnen worden verkregen met een hoge breuksterkte en een hoge breukrek, door de celluloseformiaat filamenten vòòr regeneratie te drogen en bovendien deze filamenten na regeneratie bij een relatief lage spanning te wassen en te drogen.

15

De uitvinding bestaat hierin dat bij een werkwijze volgens de aanhef de celluloseformiaat filamenten vòòr regenereren worden gedroogd tot een vochtgehalte van ten hoogste 15 % en de filamenten na regeneratie gewassen en gedroogd worden onder een spanning die kleiner is dan 2,5 cN/tex.

20

Met behulp van de werkwijze volgens de uitvinding kunnen multifilamentgarens worden verkregen met de volgende combinatie van gunstige eigenschappen:

25

$$0 < D_S < 1\%,$$

$$CV < 2,$$

$$\text{breuksterkte: } 700\text{--}1200 \text{ mN/tex},$$

30

$$\text{breukrek } > 5\%.$$

Hierbij is D_S de substitutie graad van cellulose gemeten op een hieronder beschreven wijze en CV is de variatiecoëfficiënt van de garentiter gemeten over een grote lengte van een multifilament garen.

1 0 0 1 6 9 2

De bereiding van de oplossing

5 Een anisotrope spinoplossing die celluloseformiaat, mierzuur en fosforzuur (=orthofosforzuur, H_3PO_4) bevat kan worden verkregen op de wijze zoals beschreven in WO 85/05115, door cellulose toe te voegen aan een oplosmiddel dat mierzuur en fosforzuur bevat. Teneinde een goed verspinbare oplossing te verkrijgen bevat het oplosmiddel bij voorkeur mierzuur en fosforzuur in een gewichtsverhouding tussen 0,05 en 0,7, in het bijzonder tussen 0,2 en 0,4, meer in het bijzonder van 10 ongeveer 0,3. Bij voorkeur worden 13-27 gewichtsdelens cellulose en 87-73 gewichtsdelens van het oplosmiddel gemengd om een oplossing te verkrijgen die in totaal 100 gewichtsdelens bevat.

15 In een economisch gunstig proces wordt een spinoplossing gebruikt met een hoge celluloseconcentratie, bijvoorbeeld 22 gew.%.

20 De toe te passen cellulose heeft bij voorkeur een α -gehalte groter dan 90%, meer in het bijzonder groter dan 95%. Om goede filamenten te spinnen uit de oplossingen verdient het aanbeveling "dissolving pulp" te gebruiken met een hoog α -gehalte, zoals deze bijvoorbeeld algemeen wordt toegepast voor de vervaardiging van vezels voor textiele en industriële toepassing. Voorbeelden van geschikte celluloses zijn Arbocell BER 600/30, Buckeye V65 en Viscokraft. De polymerisatiegraad (DP) van de cellulose, als bepaald volgens de procedure genoemd in dit 25 octrooischrift ligt gunstigerwijs tussen 350 en 1500, meer in het bijzonder tussen 500 en 1350.

30 Cellulose in de commercieel verkrijgbare vorm bevat in het algemeen enig water en kan als zodanig zonder bezwaar worden toegepast. Natuurlijk kan ook gedroogd cellulose worden toegepast, doch noodzakelijk is dit niet.

De anisotrope oplossing kan worden verkregen door het oplosmiddel en cellulose innig te mengen in een daartoe geschikte kneder zoals

1 0 0 1 6 9 2

bijvoorbeeld een IKA-duplex kneder, een Linden-Z kneder, of een LIST-menger.

5 Door enige reactie tussen cellulose en mierzuur wordt celluloseformiaat gevormd. Op deze wijze kan celluloseformiaat worden verkregen met een substitutiegraad (DS) groter dan 10%, meer in het bijzonder tussen 15 en 40%.

10 Het extruderen van de spinoplossing en het coaguleren van de filamenten

15 De verkregen oplossing kan worden versponnen of geëxtrudeerd door een spinplaat voorzien van het gewenste aantal spincapillairen. De extrusie van spinoplossingen met een cellulose concentratie tussen 13 en 27 gew.% vindt bij voorkeur plaats bij een temperatuur tussen 20 en 70°C, met een verblijftijd bij de hogere temperaturen die zo kort mogelijk is. Bij voorkeur worden dergelijke oplossingen bij een temperatuur tussen 40 en 60°C geëxtrudeerd. Voor andere concentraties
20 geldt dat naarmate de concentratie hoger is, de spintemperatuur bij voorkeur eveneens hoger is dan de hier aangegeven gebieden, en andersom.

25 Het gewenste aantal openingen in de spinplaat is afhankelijk van de toepassing van de te verkrijgen filamenten. Zo kunnen zowel monofilamenten, alsook in de praktijk veel gevraagde multifilamentgarens (bevattende tussen 30 en 10.000 filamenten, bij voorkeur tussen de 100 en 2000 filamenten) vervaardigd worden door extrusie door één spinplaat met het gewenste aantal spincapillairen.
30 Voor het vervaardigen van dergelijke multifilamentgarens wordt bij voorkeur een meerveldenspindop, bevattende een aantal velden met spincapillairen zoals beschreven in EP 168 876 of een spingarnituur met één of meer spindoppen, welke spindoppen beschreven zijn in WO 95/20696, toegepast.

1 0 0 1 6 9 2

Na extrusie worden de extrudaten door een luchtlaag geleid. In deze laag vindt verstrekking van de extrudaten plaats. De dikte van deze laag wordt gekozen afhankelijk van de dikte en gewenste verstrekkgraad van de extrudaten. Bij voorkeur wordt een luchtlaag toegepast, met een
5 dikte tussen 4 en 150 mm. De laag tussen de spinplaat en het coagulatiebad kan, naast lucht, ook met een ander gas, een damp, of een mengsel daarvan gevuld zijn, bijvoorbeeld met stikstof. Ten gevolge van verdamping zal in de laag ook het coagulatiemiddel in gasvorm aanwezig zijn. De hoeveelheid gasvormig coagulatiemiddel in de
10 laag kan, indien gewenst, verlaagd worden door bijvoorbeeld het gas of de damp in de laag regelmatig te ververset.

Vervolgens worden de verkregen extrudaten op op zich bekende wijze door een coagulatiebad geleid. Als geschikte coagulatiemiddelen voor het verkrijgen van filamenten met een hoge breuksterkte en een hoge
15 breukrek kunnen laagkokende, a-polaire organische vloeistoffen die geen zwellende werking hebben op cellulose, en water of mengsels daarvan worden gekozen. Voorbeelden van zulke geschikte coagulatiemiddelen omvatten alcoholen, ketonen, esters en water of mengsels daarvan. Voorkeur wordt gegeven aan het gebruik van aceton
20 als coagulatiemiddel.

De temperatuur van het coagulatie bad ligt bij voorkeur tussen -40°C en 10°C . De sterkste filamenten worden verkregen indien de temperatuur van het coagulatiemiddel lager is dan -10°C . Indien aceton als
25 coagulatiemiddel wordt gebruikt ligt de temperatuur van het coagulatiebad bij voorkeur tussen -30 en -10°C .

Er werd gevonden dat filamenten met een hoge breuksterkte en een hoge breukrek kunnen worden verkregen indien de spanning op de filamenten gemeten direct na het coagulatiebad kleiner is dan 2 cN/tex, meer in
30 het bijzonder kleiner dan 1 cN/tex.

1001692

Het wassen van de gecoaguleerde filamenten

Na coagulatie worden de filamenten uitgewassen met water. Teneinde
5 tijdens het wassen van de filamenten de spanning op de filamenten
zoveel mogelijk constant te houden, verdient het de voorkeur de
filamenten in een continu proces door de wasvloeistof te leiden.
Volgens een voor de praktijk zeer geschikte werkwijze wordt
uitgewassen met behulp van zogenaamde stuwstraalwassers, zoals
10 beschreven in de Britse octrooispecificatie GB 762,959. Het uitwassen
kan bij iedere temperatuur tussen 0 en 100°C plaatsvinden. Bij
voorkeur wordt uitgewassen bij een temperatuur tussen 15 en 60 °C.
Indien er nog coagulatievloeistof in de filamentbundel aanwezig is
wordt bij voorkeur uitgewassen bij een temperatuur die beneden het
15 kookpunt van de coagulatievloeistof ligt.
Gevonden is dat met name het uitwassen van fosforzuur van groot belang
is voor het verkrijgen van een multifilamentgaren met een hoge sterkte
en een hoge breukrek. Het heeft de voorkeur op zodanige wijze uit te
wassen dat na het wassen het garen minder dan 0,2 gew.% H_3PO_4 bevat,
20 bij voorkeur minder dan 0,15 gew.% H_3PO_4 bevat.
De wasefficiëntie kan worden verbeterd door het garen bij een zo laag
mogelijke spanning uit te wassen.

Het drogen van de celluloseformiaat filamenten

25 Na het wassen worden de celluloseformiaat filamenten gedroogd en
eventueel opgewikkeld. Er werd gevonden dat het drogen van de
celluloseformiaat filamenten van groot belang is voor het verkrijgen
van een geregenereerd cellulosegaren met een hoge breuksterkte en een
30 hoge breukrek en bovendien werd gevonden dat de mate van droging van
de filamenten van belang is. Teneinde geregenereerde filamenten te
kunnen verkrijgen met een hoge breuksterkte en een hoge breukrek
dienen de filamenten op zodanige wijze gedroogd te worden dat het
multifilamentgaren minder dan 20% vocht bevat.

1001692

5 Verder werd gevonden dat de spanning tijdens het wassen en/of het drogen van groot belang is voor het verkrijgen van een geregenereerd garen met een hoge breuksterkte en een hoge breukrek. Dergelijke garen kunnen worden verkregen indien tijdens het wassen en/of het drogen van het formiaatgaren de spanning tussen 4 en 16 cN/tex bedraagt.

10 Volgens een voor de praktijk zeer geschikte werkwijze worden bij een continue werkwijze de filamenten gedroogd met behulp van een of meer aangedreven verwarmde rollen, waarbij de filamenten enige slagen om de verwarmde rollen worden geleid. De spanning op de filamenten voor het drogen kan worden ingesteld door middel van een snelheidsverschil tussen de eerste aangedreven verwarmde rol en een aangedreven rol aan het einde van het wastraject.

15 Op deze wijze is het mogelijk om de spanning op het garen tijdens het drogen in te stellen onafhankelijk van de spanning op het garen tijdens het wassen.

20 Er werd gevonden dat het niet mogelijk is om een geregenereerd multifilament cellulosegaren met een hoge breuksterkte te verkrijgen indien het celluloseformiaat garen onder zodanige condities gedroogd wordt, dat de initiële modulus van het formiaatgaren kleiner is dan 18 N/tex. Een initiële modulus van het formiaatgaren die groter is dan 25 18 N/tex kan bijvoorbeeld worden bereikt door het opleggen van spanning op het garen tijdens het drogen. Deze spanning is onder andere afhankelijk van de DP van de cellulose in het garen.

30 Na het drogen kan het multifilament celluloseformiaatgaren op een spoel gewikkeld worden. Dit is echter niet noodzakelijk.

1001692

De regeneratie van de celluloseformiaat filamenten

De regeneratie kan direct aansluitend op het wassen en drogen worden uitgevoerd, alsook na het opwickelen van het multifilamentgaren.

In een bijzonder gunstige werkwijze worden de filamenten middels een continue werkwijze geregenereerd. Het regeneratiemiddel kan middels doorleiding door een bad, middels spuiten, strijken, of middels een bad voorzien van stuwstraalwassers, met de filamenten in contact gebracht worden. Bij voorkeur wordt al het regeneratiemiddel in één maal toegevoegd.

Het is echter ook mogelijk om een garen op een niet continue wijze te regenereren, bijvoorbeeld door het garen gewikkeld op een (geperforeerde) huls of als een garenstreng in een bad gevuld met het regeneratiemiddel onder te dompelen.

NaOH blijkt bijzonder geschikt te zijn als regeneratiemiddel. Er werd gevonden dat bij een continue werkwijze een NaOH oplossing met een NaOH concentratie tussen 15 en 50 gew.% bijzonder goed toegepast kan worden als regeneratiemiddel. Bij een niet continue werkwijze kan een NaOH oplossing met een lagere NaOH concentratie worden toegepast, bijvoorbeeld een oplossing met een NaOH concentratie van ongeveer 5 gew.%.

Ook werd gevonden dat de temperatuur tijdens het regenereren van invloed is op de eigenschappen van het te verkrijgen geregenereerde cellulose filamentgaren. Om tijdens het regenereren de temperatuur niet te hoog te laten oplopen heeft het regeneratiemiddel heeft bij voorkeur een temperatuur lager dan 30°C, meer in het bijzonder lager dan 20°C. Voorts verdient het de voorkeur dat ook de temperatuur van het garen niet te hoog is, bijvoorbeeld dat het garen een temperatuur heeft die lager is dan 30°C.

De spanning tijdens het regenereren blijkt geen grote invloed te hebben op de eigenschappen van het garen dat op deze wijze verkregen wordt. Het is voor de vakman echter duidelijk dat de spanning tijdens het regenereren niet zodanig hoog gekozen wordt dat het garen breekt.

1001692

Het wassen van de geregenereerde cellulose filamenten

5 Er werd gevonden dat geregenereerde filamenten met bijzonder gunstige eigenschappen zoals breuksterkte en breukrek kunnen worden verkregen indien de filamenten onder een lage spanning worden geregenereerd. Na
10 regeneratie worden de geregenereerde cellulose filamenten uitgewassen met water, bij voorkeur op de reeds bovenbeschreven wijze. Bij voorkeur worden de filamenten gewassen met water met een temperatuur van 15-90 °C. Bij de werkwijze volgens de uitvinding is de spanning tijdens het wassen kleiner dan 2,5 cN/tex, bij voorkeur kleiner dan 1 cN/tex.

Het drogen van de geregenereerde cellulose filamenten

15 Na het wassen worden de geregenereerde cellulose filamenten gedroogd. Teneinde geregenereerde cellulose filamenten te verkrijgen met gunstige eigenschappen, zoals een hoge breuksterkte en een hoge
20 breukrek, verdient het de voorkeur de filamenten te drogen onder lage spanning. Volgens een voor de praktijk zeer geschikte werkwijze worden de filamenten gedroogd met behulp van één of meer aangedreven, verwarmde rollen. Indien de filamenten op deze wijze gedroogd worden, wordt de spanning op de filamenten voor de eerste droogrol zodanig
25 geregeld dat deze kleiner is dan 2,5 cN/tex gehouden, in het bijzonder kleiner dan 1 cN/tex. In een gunstige werkwijze worden de filamenten gedroogd met behulp van één rol met een oppervlakte temperatuur van ongeveer 150 - 180 °C tot een vochtgehalte kleiner dan 20%, meer in het bijzonder van ongeveer 8%. In een bijzonder gunstige werkwijze
30 worden de filamenten gedroogd met behulp van twee verwarmde rollen, waarbij het garen met behulp van de eerste rol wordt gedroogd tot een vochtgehalte van ongeveer 20% en met behulp van een tweede rol tot een vochtpercentage van 7-8%. Bij deze werkwijze dient de spanning op het

1 0 0 1 6 9 2

garen tussen de twee droogrollen zo laag mogelijk gehouden te worden, bij voorkeur kleiner dan 1 cN/tex, meer in het bijzonder kleiner dan 0,5 cN/tex.

5 Na het drogen worden de geregenereerde cellulose filamenten opgewikkeld. Ook tijdens het opwickelen wordt de spanning op de filamenten bij voorkeur zo laag mogelijk gehouden. De spanning wordt echter niet zodanig laag gekozen dat een onregelmatige opbouw van het
10 garen pakket wordt verkregen.

In bovenstaande beschrijving zijn de genoemde spanningen steeds gegeven afhankelijk van de lineaire dichtheid (de titer) van de filamenten. Voor het berekenen van de spanningen is de op de
15 filamenten uitgeoefende kracht in de lengterichting van de filamenten steeds gedeeld door de lineaire dichtheid van de geregenereerde filamenten. Voor een multifilament garen kan de spanning berekend worden door de in de lengterichting op het garen uitgeoefende kracht te delen door de titer van het geregenereerde garen. De kracht kan
20 gemeten worden met een garenspanningsmeter.

Eigenschappen van multifilament garens

25 Met behulp van de werkwijze volgens de uitvinding kunnen geregenereerde cellulose multifilamentgarens worden verkregen met de volgende combinatie van eigenschappen, die de garens bijzonder geschikt maken voor toepassing als versterkingsmateriaal:

- $0 < DS < 1\%$,
- $CV < 2$,
- breuksterkte: 700 - 1200 mN/tex, en
- 30 - breukrek $> 5\%$.

1001692

DS is een maat voor de verestering van de cellulosemoleculen met formiaat groepen. Hoe lager de DS waarde des te lager het aantal formiaat groepen, des te beter het garen geregenereerd is. Garen met een hoge DS waarde kan ontleden, bij welke reactie mierzuur vrijkomt. CV geeft informatie over de regelmaat van het garen over lange afstand (enige tientallen meters), in het bijzonder over de regelmaat van de titer. Een lagere CV waarde correspondeert met een grotere regelmaat van het garen. Over het algemeen wordt een grotere regelmaat in het garen verkregen door een stabiel spinproces, waarbij weinig fluctuaties in de condities optreden. Vochtfluctuaties in het garen en spanningsfluctuaties kunnen bijvoorbeeld aanleiding geven tot een onregelmatige titer. Een stabiel spinproces zal niet alleen tot uitdrukking komen in een grote regelmaat van de titer van het garen, maar ook in een grote regelmaat in de overige eigenschappen van het garen, zoals bijvoorbeeld breuksterkte en breukrek. Voor de industriële toepassing van het garen is regelmaat van groot belang. Het garen heeft bij voorkeur een CV waarde kleiner dan 2, meer in het bijzonder kleiner dan 1.

Breuksterkte en breukrek zijn eveneens belangrijke parameters ten behoeve van de toepassing van materiaal. Het garen heeft bij voorkeur een breukrek van 6-8%.

Naast bovengenoemde combinatie van gunstige eigenschappen hebben de multifilamentgarens, of de filamenten waaruit de garens zijn opgebouwd, de volgende additionele eigenschappen:

- De filamenten vertonen geen bandenstructuur. De afwezigheid van de bandenstructuur is een aanwijzing voor een grote regelmaat in de structuur van de filamenten. Dit vindt zijn weerslag in een grotere regelmaat in het garen.

- De filamenten hebben een compressiesterkte groter dan 0,25 GPa.
Een hoge compressiesterkte is voordelig indien de filamenten, eventueel in een multifilament garen, blootgesteld worden aan een compressiebelasting.

5

- Het garen heeft een initiële modulus groter dan 15 N/tex.
De initiële modulus is een maat voor de stijfheid van het garen.
Voor verschillende toepassingen kan de stijfheid van belang zijn.

10

Door de combinatie van eigenschappen is dit multifilament garen zeer geschikt als versterkingsmateriaal, in het bijzonder als versterkingsmateriaal in een rubberen artikel dat blootgesteld kan worden aan een dynamische belasting. Een voorbeeld daarvan is bijvoorbeeld de toepassing als versterkingsmateriaal in transportbanden, V-snaren en voertuigbanden. Het garen is meer in het bijzonder geschikt als versterkingsmateriaal in luchtbanden voor personenauto's.

15

In het algemeen vormen de nu gevonden filamenten een gunstig alternatief voor industriële garens zoals polyamide, rayon, polyester en aramide.

20

De filamenten kunnen tevens tot pulp worden verwerkt. Dergelijke pulp, al dan niet vermengd met andere materialen zoals koolstof-, glas-, aramide-, of polyacrylonitrilpulp is zeer goed bruikbaar als versterkingsmateriaal, bijvoorbeeld voor asfalt, cement en/of frictiematerialen.

25

30

1001692

Meetmethoden

DP bepaling

5 De polymerisatiegraad (DP) van de cellulose werd bepaald met behulp van een Ubbelohde type 1 ($k=0,01$). Hiertoe werden de te meten cellulose monsters na neutralisatie gedurende 16 uur bij 50°C onder vacuum gedroogd, of de hoeveelheid water in het cueen/water mengsel werd gecorrigeerd voor het water in de cellulose. Hiermee werd een 0,3 gew.% cellulose bevattende oplossing met behulp van een cueen/water mengsel (1/1) vervaardigd. Van de aldus verkregen oplossing werden de viscositeitsverhouding (visc. verh., of η_{rel}) bepaald, waaruit vervolgens de grensviscositeit (Limiting Viscosity Number, η) werd bepaald volgens de formule:

$$15 \quad [\eta] = \frac{\text{visc. verh.} - 1}{c + (k \cdot c \cdot (\text{visc. verh.} - 1))} \cdot 100$$

20 waarin c = cellulose concentratie van de oplossing (g/dl), en
 k = constant = 0,25

Uit deze formule werd de polymerisatiegraad DP bepaald volgens:

$$25 \quad DP = \frac{[\eta]}{0,42} \quad (\text{voor } [\eta] < 450 \text{ ml/g}), \text{ of}$$

$$DP^{0,76} = \frac{[\eta]}{2,29} \quad (\text{voor } [\eta] > 450 \text{ ml/g})$$

30 De DP bepaling van de cellulose in de oplossing geschiedde als hierboven beschreven na de volgende behandeling:
 20 g van de oplossing werd in een Waring Blender (1 liter) gebracht,

1 0 0 1 6 9 2

hieraan werd 400 ml water toegevoegd en vervolgens werd gedurende 10 minuten gemixed op de hoogste stand. Het verkregen mengsel werd overgebracht op een zeef en grondig gewassen met water. Tenslotte werd geneutraliseerd met een 2%-ige NaHCO_3 oplossing gedurende enkele 5 minuten, en nagewassen met water. Van het verkregen produkt werd de DP bepaald als hierboven beschreven vanaf het maken van de cureen/water/cellulose oplossing.

10 Bepaling H_3PO_4 gehalte

Het H_3PO_4 gehalte werd bepaald door middel van titratie met behulp van een E 672 titroprocessor. Hiertoe werd 50 meter garen afgemeten en enige keren gespoeld met gedemineraliseerd water, waarbij het water werd opgevangen in een bekerglas en het garen na elke spoelgang boven het bekerglas werd uitgeknepen met behulp van een pincet. De inhoud 15 van het bekerglas werd met behulp van de titroprocessor met een snelheid van 1 ml/min met een 0,1 M NaOH oplossing potentiometrisch getitreerd.

Het H_3PO_4 gehalte in het garen kan als volgt worden berekend:

$$20 \quad \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ (gew.\%)} = [(V_2 - V_1) \times t_1 \times 98 \times 100] / P$$

waarin V_1 = de verbruikte hoeveelheid (in ml) 0,1 M NaOH oplossing voor equivalentiepunt 1,

25 V_2 = de verbruikte hoeveelheid (in ml) 0,1 M NaOH oplossing voor equivalentiepunt 2,

t_1 = de titer van de NaOH oplossing, en

P = de afgewogen hoeveelheid gedroogd garen, waarbij het garen na het spoelen gedurende enige tijd gedroogd is bij 120°C.

30

1001692

DS bepaling

De DS werd bepaald door middel van titratie met behulp van een E 672 titroprocessor. Hiertoe werd 50 meter garen afgemeten en enige keren gespoeld met gedemineraliseerd water, waarbij het garen na elke spoelgang uitgeknepen werd met behulp van een pincet. Aan het gespoelde garen werd in een bekerglas 10 ml van een 1,0 M NaOH oplossing en 75 ml uitgekookt gedemineraliseerd toegevoegd. De inhoud van het bekerglas werd gedurende ongeveer 15 minuten onder stikstof geroerd. Vervolgens werd de inhoud van het bekerglas met behulp van de titroprocessor met een snelheid van 1 ml/min met een 1,0 M HCl oplossing potentiometrisch getitreerd.

De bepaling werd ook blanco, dat wil zeggen zonder garen, uitgevoerd. De DS kan als volgt berekend worden:

$$DS \text{ (mol\%)} = (A_3/3) / [(A_3/3) + (P - 246 \times A_3/3)/162] \times 100$$

waarin $A_3 = (V_4 - V_3) \times t_2$,

P = de afgewogen hoeveelheid gedroogd garen, waarbij het garen na het spoelen en de titratie gedurende enige tijd gedroogd is bij 120°C,

V_4 = de verbruikte hoeveelheid (in ml) 1,0 M HCl oplossing voor de meting van het garenmonster,

V_3 = de verbruikte hoeveelheid (in ml) 1,0 M HCl oplossing voor de blanco bepaling, en

t_2 = de titer van de HCL oplossing.

Anisotropie van de oplossing

Een oplossing wordt als anisotroop beschouwd indien dubbelbreking in toestand van rust wordt waargenomen. Over het algemeen geldt dit voor metingen verricht bij kamertemperatuur. Echter zijn tevens die oplossingen als anisotroop te beschouwen die bij lagere temperatuur dan kamertemperatuur kunnen worden verwerkt - bijvoorbeeld bij het

1001692

spinnen van vezels daaruit - en bij die lagere temperatuur anisotropie vertonen.

De dubbelbreking Δn werd bepaald met behulp van een Abbe refractometer type B zoals bijvoorbeeld beschreven in "Physical properties of Liquid Crystalline materials", W.H. de Jeu, Gordon & Breach, London, 1980, pp.35.

Mechanische eigenschappen

De mechanische eigenschappen van de filamenten en de garens zijn bepaald volgens ASTM norm D2256-90, onder toepassing van de volgende instellingen.

De filament eigenschappen zijn gemeten aan filamenten die werden geklemd met behulp van Arnitel® klemvlakjes van 10*10 mm. De filamenten werden gedurende 16 uur geconditioneerd bij 20°C en 65% relatieve vochtigheid. De inspanlengte bedroeg 100 mm, en de filamenten werden gerekt bij een constante verlenging van 10 mm/min.

De garen eigenschappen werden bepaald aan garens die werden geklemd met behulp van Instron 4C klemmen. De garens werden gedurende 16 uur geconditioneerd bij 20°C en 65% relatieve vochtigheid. De inspanlengte bedroeg 500 mm, en de garens werden gerekt bij een constante verlenging van 50 mm/min. De garens werden van een twijn voorzien, waarbij het aantal toeren per meter 4000/ $\sqrt{\text{titer}}$ [dtex] bedroeg.

De filament titer, uitgedrukt in dtex, is berekend op basis van de functionele resonant frequentie (ASTM D 1577-66, deel 25, 1968) of, in geval van bepaling van de garentiter, middels weging.

De sterkte, verlenging, en initiële modulus werden verkregen uit de kracht-verlengingscurve en de gemeten filament- of garentiter.

De initiële modulus (In. Mod.) is gedefinieerd als de maximale modulus bij een rek kleiner dan 2%.

1001692

CV bepaling

De CV waarde van een garen wordt bepaald met behulp van een USTER Tester Zellweger. Bij deze bepaling wordt het garen onder een spanning groter dan 7 cN gedurende 5 minuten met een snelheid van 50 m/min door de meetsensor geleid, welke sensor fluctuaties in de diëlectrische constante van het garen meet.

Bepaling compressie sterkte

De compressie sterkte van filamenten werd bepaald met behulp van de Elastica test. Bij deze test wordt een filament lus aangetrokken en gelijktijdig wordt de vorm van de lus bestudeerd met behulp van een microscoop. Tijdens het elastische deel van de compressie verandert de vorm van de lus niet. Nadat een kritische rek is bereikt, verandert de vorm aanzienlijk. De rek waarbij de lus van vorm verandert wordt beschouwd als de kritische compressie rek. Onder de aanname dat de kracht-rek curves in compressie en in rek elkaars spiegelbeeld zijn, kan de compressie sterkte berekend worden uit de kracht-rek curve in rek gemeten als de sterkte bij de rek die gelijk is aan de kritische compressie rek. Meer informatie over de Elastica test kan bijvoorbeeld worden gevonden in D. Sinclair, J.Appl.Phys., 21, (1950), p. 380-386.

Vochtgehalte van het garen

Het vochtgehalte van het garen werd bepaald met behulp van een Textometer van de firma Mahlo, type DMB-6. Voor de meting van het vochtgehalte van cellulose spoelen wordt gebruik gemaakt van de "Rayon" schaal.

1001692

Voorbeelden

- De uitvinding wordt hierna toegelicht aan de hand van voorbeelden.
 5 Voorbeelden 1c, 3, 5, 10, 12, 18 en 20 zijn vergelijkingsvoorbeelden.
 Hieronder is aangegeven op welke punten de vergelijkingsvoorbeelden afwijken van de uitvinding:

	Voorbeeld	Verschil met de uitvinding
10	1c	Het vochtgehalte van het formiaatgaren is niet kleiner dan 20%.
	3	De spanning tijdens het wassen en drogen van het formiaatgaren is kleiner dan 4 cN/tex.
15	5	De spanning tijdens het wassen en/of het drogen van het formiaatgaren is groter dan 16 cN/tex.
	10	De DP van cellulose is kleiner dan 350.
	12	De breuksterkte van het geregenereerde cellulosegaren is kleiner dan 700 mN/tex.
20	18	De spanning tijdens het wassen en/of het drogen van het geregenereerde garen is groter dan 2,5 cN/tex.
	20	De breuksterkte en de breukrek van het garen zijn respectievelijk kleiner dan 700 mN/tex en 5%.

- 25 Voorbeeld 1
 In een Linden-Z kneder werden 78 gewichtsdelen oplosmiddel (mierzuur/orthofosforzuur, gewichtverhouding 0,30) en 22 gewichtsdelen cellulose (Viskokraft, DP=700) gemengd en gekneet totdat een homogene anisotrope oplossing was verkregen. De oplossing werd via
 30 een 5 μ m kaarsfilter naar een spindop geleid van 54°C met 375 spincapillairen met een diameter van 65 μ m elk. De oplossing werd via een luchtspleet van 24 mm gesponnen in een aceton coagulatiebad met een temperatuur van -10°C. Na doorleiding door dit bad bedroeg de

1001692

spanning op de filamenten 0,7 cN/tex. Vervolgens werden de filamenten door een wastraject geleid waarin de filamenten met water van ongeveer 12°C werden gewassen. Aan het einde van het wastraject bedroeg de spanning op de filamenten 5,4 cN/tex. Door een snelheidsverschil tussen een aangedreven rol na het wastraject en een verwarmde droogrol met een temperatuur van 150°C werden de filamenten gedroogd onder een spanning van 6,0 cN/tex. Door het aantal slagen om de droogrol te variëren, werd het vochtgehalte in de filamenten gevarieerd. De filamenten werden vervolgens opgewikkeld met een snelheid van 120 m/min. Op deze wijze werden celluloseformiaat multifilament garens verkregen met de volgende eigenschappen:

Voorbeeld	Vochtgehalte	Garentiter	Breuksterkte	Breukrek	Initiële Modulus
	[%]	[dtex]	[mN/tex]	[%]	[N/tex]
1a	12	717	735	4,3	23,7
1b	17	720	690	4,3	22,7
1c*	20	714	700	4,5	22,1

Vervolgens werden de celluloseformiaat filamenten geregenereerd door middel van opbrengen van een 20 gew.% NaOH oplossing in water met een temperatuur van 25°C. Vervolgens werden de gevormde geregenereerde cellulose filamenten gewassen, gedroogd tot een vochtgehalte van 8% en opgewikkeld met een snelheid van ongeveer 120 m/min. Tijdens regenereren van de filamenten was de spanning 0,2 cN/tex, tijdens het wassen 0,8 cN/tex en tijdens het drogen van de filamenten 0,4 cN/tex. Op deze wijze werden geregenereerde cellulose garens verkregen met de volgende eigenschappen:

1001692

	Voorbeeld	Garentiter [dtex]	DS [%]	Breuksterkte [mN/tex]	Breukrek [%]	Initiële Modulus [N/tex]
5	1a	620	$0 < DS < 1$	940	6,4	22,9
	1b	625	$0 < DS < 1$	700	5,3	22,9
	1c*	625	$0 < DS < 1$	570	4,5	22,1

*)vergelijkingsvoorbeeld

10 Voorbeeld 2

In een Linden-Z kneder werden 78 gewichtsdelen oplosmiddel (mierzuur/orthofosforzuur, gewichtverhouding 0,30) en 22 gewichtsdelen cellulose (Viskokraft, DP=700) gemengd en geknead tot dat een homogene anisotrope oplossing was verkregen. De oplossing werd via een 5 μ m kaarsfilter naar een spindop geleid van 53°C met 375 spincapillairen met een diameter van 65 μ m elk. De oplossing werd via een luchtspleet van 27 mm gesponnen in een aceton coagulatiebad met een temperatuur van -10°C. Na doorleiding door dit bad bedroeg de spanning op de filamenten 0,7 cN/tex. Vervolgens werden de filamenten door een waterbad geleid waarin de filamenten met water van ongeveer 50°C werden gewassen. Aan het einde van het waterbad bedroeg de spanning op de filamenten 5,3 cN/tex. Door een snelheidsverschil tussen een aangedreven rol na het waterbad en een verwarmde droogrol met een temperatuur van 150°C werden de filamenten gedroogd onder een spanning van 3,5 cN/tex. De filamenten werden gedroogd tot een vochtgehalte van 7,5 %. De filamenten werden vervolgens opgewikkeld met een snelheid van 120 m/min. Op deze wijze werd een celluloseformiaat multifilament garen verkregen met de volgende eigenschappen:

- 30
- Garentiter : 750 dtex
 - Breuksterkte : 700 mN/tex
 - Breukrek : 4,2 %
 - Initiële modulus : 23,4 N/tex

1001692

Vervolgens werden de celluloseformiaat filamenten geregenereerd door middel van opbrengen van een 20 gew.% NaOH oplossing in water met een temperatuur van 20°C. Vervolgens werden de gevormde geregenereerde cellulose filamenten gewassen, gedroogd tot een vochtgehalte van 7% en opgewikkeld met een snelheid van ongeveer 60 m/min. Tijdens regenereren van de filamenten was de spanning 0,6 cN/tex, tijdens het wassen 0,5 cN/tex en tijdens het drogen van de filamenten 0,3 cN/tex. Op deze wijze werd een geregenereerd cellulose garen verkregen met de volgende eigenschappen:

- garentiter : 670 dtex
- DS : $0 < DS < 1$ %
- Breuksterkte : 890 mN/tex
- Breukrek : 6,6 %
- Initiële modulus : 21,3 N/tex

Voorbeeld 3 (Vergelijkingsvoorbeeld)

Op de wijze zoals beschreven in voorbeeld 2 werd een garen gesponnen en geregenereerd. Echter, de celluloseformiaat filamenten werden gewassen onder een spanning van 1,0 cN/tex en gedroogd onder een spanning van 0,8 cN/tex.

Het celluloseformiaat multifilament garen had de volgende eigenschappen:

- Garentiter : 746 dtex
- Breuksterkte : 600 mN/tex
- Breukrek : 4,6 %
- Initiële modulus : 20,4 N/tex

Het aldus verkregen geregenereerde cellulose garen had de volgende eigenschappen:

- garentiter : 664 dtex
- DS : $0 < DS < 1$ %
- Breuksterkte : 560 mN/tex
- Breukrek : 4,6 %
- Initiële modulus : 21,0 N/tex

1 0 0 1 6 9 2

Voorbeeld 4

In een Linden-Z kneder werden 78 gewichtsdelen oplosmiddel
 (mierzuur/orthofosforzuur, gewichtverhouding 0,30) en 22
 gewichtsdelen cellulose gemengd en gekneet totdat een homogene
 anisotrope oplossing was verkregen. De oplossing werd via een 10 μm
 kaarsfilter naar een spindop geleid van 59°C met 250 spincapillairen
 met een diameter van 65 μm elk. De oplossing werd via een luchtspleet
 van 63 mm gesponnen in een aceton coagulatiebad met een temperatuur
 van -9°C. Na doorleiding door dit bad bedroeg de spanning op de
 filamenten 1,2 cN/tex. Vervolgens werden de filamenten door een
 wastraject geleid waarin de filamenten met water van ongeveer 53°C
 werden gewassen. Aan het einde van het wastraject bedroeg de spanning
 op de filamenten 5,2 cN/tex. Door een snelheidsverschil tussen een
 aangedreven rol na het wastraject en een verwarmde droogrol met een
 temperatuur van 150°C werden de filamenten gedroogd onder een spanning
 van 3,5 cN/tex. De filamenten werden gedroogd tot een vochtgehalte van
 8,5 %. De filamenten werden vervolgens opgewikkeld met een snelheid
 van 100 m/min. Op deze wijze werd een celluloseformiaat multifilament
 garen verkregen met de volgende eigenschappen:

- Garentiter : 570 dtex
- Breuksterkte : 740 mN/tex
- Breukrek : 4,0 %
- Initiële modulus : 25,5 N/tex

Vervolgens werden de celluloseformiaat filamenten geregenereerd door
 middel van opbrengen van een 30 gew.% NaOH oplossing in water met een
 temperatuur van 20°C. Vervolgens werden de gevormde geregenereerde
 cellulose filamenten gewassen, gedroogd en opgewikkeld met een
 snelheid van ongeveer 30 m/min. Tijdens regenereren van de filamenten
 was de spanning 2,3 cN/tex, tijdens het wassen 2,1 cN/tex en tijdens
 het drogen van de filamenten 2,0 cN/tex.
 Op deze wijze werd een geregenereerd cellulose garen verkregen met de
 volgende eigenschappen:

1001692

- garentiter : 486 dtex
- DS : $0 < DS < 1$ %
- Breuksterkte : 950 mN/tex
- Breukrek : 5,4 %
- Initiële modulus : 26,0 N/tex

Voorbeeld 5 (Vergelijkingsvoorbeeld)

Op de wijze zoals beschreven in voorbeeld 2 werd een garen gesponnen en geregenereerd. Echter, de celluloseformiaat filamenten werden gewassen onder een spanning van 5,4 cN/tex en gedroogd onder een spanning van 18,0 cN/tex.

Het celluloseformiaat multifilament garen had de volgende eigenschappen:

- Garentiter : 557 dtex
- Breuksterkte : 800 mN/tex
- Breukrek : 3,4 %
- Initiële modulus : 27,9 N/tex

Het aldus verkregen geregenereerde cellulose garen had de volgende eigenschappen:

- garentiter : 480 dtex
- DS : $0 < DS < 1$ %
- Breuksterkte : 920 mN/tex
- Breukrek : 4,9 %
- Initiële modulus : 26,4 N/tex

Voorbeeld 6

In een Linden-Z kneder werden 82 gewichtsdelen oplosmiddel (mierzuur/orthofosforzuur, gewichtverhouding 0,30) en 18 gewichtsdelen cellulose (V65, DP=1000) gemengd en gekneed totdat een homogene anisotrope oplossing was verkregen. De oplossing werd met behulp van een spinpomp naar een spindop geleid van 56°C met 250 spincapillairen met een diameter van 65 µm elk. De oplossing werd via een luchtspleet van 6 mm gesponnen in een aceton coagulatiebad met een temperatuur van -8°C. Na doorleiding door dit bad bedroeg de spanning op de filamenten 1,2 cN/tex. Vervolgens werden de filamenten door een wastraject geleid waarin de filamenten met water van ongeveer 58°C werden gewassen. Aan het einde van het wastraject bedroeg de spanning op de filamenten 5,5 cN/tex. Door een snelheidsverschil tussen een aangedreven rol na het wastraject en een verwarmde droogrol met een temperatuur van 150°C werden de filamenten gedroogd onder een spanning van 3,7 cN/tex. De filamenten werden gedroogd tot een vochtgehalte van 8,5 %. De filamenten werden vervolgens opgewikkeld met een snelheid van 120 m/min. Op deze wijze werd een celluloseformiaat multifilament garen verkregen met de volgende eigenschappen:

Garentiter : 562 dtex
 Breuksterkte : 570 mN/tex
 Breukrek : 4,3 %
 Initiële modulus : 20,6 N/tex

Vervolgens werden de celluloseformiaat filamenten geregenereerd door middel van opbrengen van een 20 gew.% NaOH oplossing in water met een temperatuur van 20°C. Vervolgens werden de gevormde geregenereerde cellulose filamenten gewassen met water van ongeveer 54°C, gedroogd en opgewikkeld met een snelheid van ongeveer 60 m/min. Tijdens regenereren van de filamenten was de spanning 1,0 cN/tex, tijdens het wassen 0,7 cN/tex en tijdens het drogen van de filamenten 0,4 cN/tex. Op deze wijze werd een geregenereerd cellulose garen verkregen met de volgende eigenschappen:

garentiter : 490 dtex

1001692

	DS	: 0<DS<1 %
	Breuksterkte	: 760 mN/tex
	Breukrek	: 6,5 %
5	Initiële modulus	: 20,4 N/tex
	Breukenergie	: 24,7 J/g

Voorbeeld 7

10 Op de wijze zoals beschreven in voorbeeld 6 werd celluloseformiaat garen gemaakt door de oplossing te verspinnen via een luchtspleet van 12 mm. Na doorleiding door het coagulatiebad bedroeg de spanning op de filamenten 0,9 cN/tex. De filamenten werden gewassen met water van ongeveer 53°C. De spanning tijdens het wassen bedroeg 5,6 cN/tex, tijdens het drogen 3,8 cN/tex. Op deze wijze werd een cellulose multifilament garen verkregen met de volgende eigenschappen:

- 15 - Garentiter : 556 dtex
- Breuksterkte : 580 mN/tex
- Breukrek : 4,2 %
- Initiële modulus : 20,9 N/tex

20 Op de wijze zoals beschreven in voorbeeld 6 werden dit garen vervolgens geregenereerd.

Op deze wijze werd een geregenereerd cellulose garen verkregen met de volgende eigenschappen:

- 25 - garentiter : 484 dtex
- DS : 0<DS<1 %
- Breuksterkte : 770 mN/tex
- Breukrek : 6,2 %
- Initiële modulus : 20,7 N/tex
- Breukenergie : 23,7 J/g

30

1001692

Voorbeeld 8

Op de wijze zoals beschreven in voorbeeld 6 werd celluloseformiaat garen gemaakt door de oplossing te verspinnen via een luchtspleet van 20 mm. Na doorleiding door het coagulatiebad bedroeg de spanning op de filamenten 0,7 cN/tex. De filamenten werden gewassen met water van ongeveer 53°C. De spanning tijdens het wassen bedroeg 5,4 cN/tex, tijdens het drogen 3,8 cN/tex. Op deze wijze werd een cellulose multifilament garen verkregen met de volgende eigenschappen:

- Garentiter : 560 dtex
- Breuksterkte : 600 mN/tex
- Breukrek : 4,2 %
- Initiële modulus : 21,2 N/tex

Op de wijze zoals beschreven in voorbeeld 6 werden dit garen vervolgens geregenereerd.

Op deze wijze werd een geregenereerd cellulose garen verkregen met de volgende eigenschappen:

- garentiter : 484 dtex
- DS : $0 < DS < 1$ %
- Breuksterkte : 760 mN/tex
- Breukrek : 6,5 %
- Initiële modulus : 20,4 N/tex
- Breukenenergie : 24,4 J/g

Voorbeeld 9

Op de wijze zoals beschreven in voorbeeld 6 werd celluloseformiaat garen gemaakt door de oplossing te verspinnen via een luchtspleet van 40 mm. Na doorleiding door het coagulatiebad bedroeg de spanning op de filamenten 0,5 cN/tex. De filamenten werden gewassen met water van ongeveer 53°C. De spanning tijdens het wassen bedroeg 5,2 cN/tex, tijdens het drogen 3,8 cN/tex. Op deze wijze werd een cellulose multifilament garen verkregen met de volgende eigenschappen:

- Garentiter : 553 dtex
- Breuksterkte : 580 mN/tex

1001692

- Breukrek : 4,1 %
- Initiële modulus : 21,6 N/tex

Zoals beschreven in voorbeeld 6 werden dit garen vervolgens geregenereerd.

Op deze wijze werd een geregenereerd cellulose garen verkregen met de volgende eigenschappen:

- garentiter : 489 dtex
- DS : $0 < DS < 1$ %
- Breuksterkte : 800 mN/tex
- Breukrek : 6,1 %
- Initiële modulus : 21,5 N/tex
- Breukenergie : 23,9 J/g

Voorbeeld 10 (Vergelijkingsvoorbeeld)

In een Linden kneder werden 78,7 gewichtsdelen oplosmiddel (mierzuur/orthofosforzuur, gewichtverhouding 0,30) en 21,3 gewichtsdelen cellulose (V65, DP=300) gemengd en gekneet totdat een homogene anisotrope oplossing was verkregen. De oplossing werd via een 5 μ m kaarsfilter naar een spindop geleid van 44°C met 250 spincapillairen met een diameter van 65 μ m elk. De oplossing werd via een luchtspleet van 18 mm gesponnen in een aceton coagulatiedbad met een temperatuur van -8°C. Na doorleiding door dit bad bedroeg de spanning op de filamenten 0,4 cN/tex. Vervolgens werden de filamenten door een wastraject geleid waarin de filamenten met water van ongeveer 53°C werden gewassen. Aan het einde van het wastraject bedroeg de spanning op de filamenten 5,2 cN/tex. Door een snelheidsverschil tussen een aangedreven rol na het wastraject en een verwarmde droogrol met een temperatuur van 150°C werden de filamenten gedroogd onder een spanning van 3,6 cN/tex. De filamenten werden gedroogd tot een vochtgehalte van 8,0 %. De filamenten werden vervolgens opgewikkeld met een snelheid van 120 m/min. Op deze wijze werd een celluloseformiaat multifilament garen verkregen met de volgende eigenschappen:

1 0 0 1 6 9 2

Garentiter : 510 dtex
 Breuksterkte : 430 mN/tex
 Breukrek : 3,4 %
 Initiële modulus : 19,9 N/tex

5 Vervolgens werden de celluloseformiaat filamenten geregenereerd door middel van opbrengen van een 20 gew.% NaOH oplossing in water met een temperatuur van 20°C. Vervolgens werden de gevormde geregenereerde cellulose filamenten gewassen met water van ongeveer 55°C, gedroogd en
 10 opgewikkeld met een snelheid van ongeveer 60 m/min. Tijdens regenereren van de filamenten was de spanning 0,7 cN/tex, tijdens het wassen 0,7 cN/tex en tijdens het drogen van de filamenten 0,4 cN/tex. Het multifilamentgaren werd opgewikkeld onder een spanning van 1,2 cN/tex.

15 Op deze wijze werd een geregenereerd cellulose garen verkregen met de volgende eigenschappen:

garentiter : 450 dtex
 DS : $0 < DS < 1$ %
 Breuksterkte : 500 mN/tex
 20 Breukrek : 5,7 %
 Initiële modulus : 15,7 N/tex
 Breukenergie : 14,7 J/g

Voorbeeld 11

25 In een Linden kneder werden 74,3 gewichtsdelen oplosmiddel (mierzuur/orthofosforzuur, gewichtverhouding 0,30) en 25,7 gewichtsdelen cellulose (V65, DP=700) gemengd en gekneet totdat een homogene anisotrope oplossing was verkregen. De oplossing werd met behulp van een spinpomp via een 10 μ m kaarsfilter naar een spindop
 30 geleid van 55°C met 250 spincapillairen met een diameter van 65 μ m elk. De oplossing werd via een luchtspleet van 50 mm gesponnen in een aceton coagulatiebad met een temperatuur van -11°C. Na doorleiding door dit bad bedroeg de spanning op de filamenten 0,9 cN/tex.

1001692

Vervolgens werden de filamenten door een wastraject geleid waarin de filamenten met water van ongeveer 47°C werden gewassen. Aan het einde van het wastraject bedroeg de spanning op de filamenten 5,5 cN/tex. Door een snelheidsverschil tussen een aangedreven rol na het wastraject en een verwarmde droogrol met een temperatuur van 155°C werden de filamenten gedroogd onder een spanning van 2,7 cN/tex. De filamenten werden gedroogd tot een vochtgehalte van 8,5 %. De filamenten werden vervolgens opgewikkeld met een snelheid van 100 m/min. Op deze wijze werd een celluloseformiaat multifilament garen verkregen met de volgende eigenschappen:

Garentiter	: 563 dtex
Breuksterkte	: 810 mN/tex
Breukrek	: 4,0 %
Initiële modulus	: 26,9 N/tex

Vervolgens werden de celluloseformiaat filamenten geregenereerd door middel van opbrengen van een 30 gew.% NaOH oplossing in water met een temperatuur van 22°C. Vervolgens werden de gevormde geregenereerde cellulose filamenten gewassen met water van ongeveer 58°C, gedroogd en opgewikkeld met een snelheid van ongeveer 30 m/min. Tijdens regenereren van de filamenten was de spanning 0,6 cN/tex, tijdens het wassen 1,4 cN/tex en tijdens het drogen van de filamenten 0,5 cN/tex. Op deze wijze werd een geregenereerd cellulose garen verkregen met de volgende eigenschappen:

garentiter	: 490 dtex
DS	: $0 < DS < 1$ %
Breuksterkte	: 900 mN/tex
Breukrek	: 6,0 %
Initiële modulus	: 25,0 N/tex
Breukenergie	: 26,3 J/g

Voorbeeld 12 (Vergelijkingsvoorbeeld)

In een Linden kneder werden 88,0 gewichtsdelen oplosmiddel

1001392

(mierzuur/orthofosforzuur, gewichtverhouding 0,30) en 12,0 gewichtsdelen cellulose (V65, DP=700) gemengd en gekneet totdat een homogene anisotrope oplossing was verkregen. De oplossing werd met
 5 behulp van een spinpomp via een 10 μm kaarsfilter naar een spindop geleid van 55°C met 250 spincapillairen met een diameter van 65 μm elk. De oplossing werd via een luchtspleet van 3,5 mm gesponnen in een aceton coagulatiebad met een temperatuur van -8°C. Na doorleiding door dit bad bedroeg de spanning op de filamenten 0,8 cN/tex. Vervolgens
 10 werden de filamenten door een wastraject geleid waarin de filamenten met water van ongeveer 54°C werden gewassen. Aan het einde van het wastraject bedroeg de spanning op de filamenten 5,0 cN/tex. Door een snelheidsverschil tussen een aangedreven rol na het wastraject en een verwarmde droogrol met een temperatuur van 150°C werden de filamenten gedroogd onder een spanning van 2,7 cN/tex. De filamenten werden
 15 gedroogd tot een vochtgehalte van 9 %. De filamenten werden vervolgens opgewikkeld met een snelheid van 100 m/min. Op deze wijze werd een celluloseformiaat multifilament garen verkregen met de volgende eigenschappen:

20 Garentiter : 562 dtex
 Breuksterkte : 460 mN/tex
 Breukrek : 4,3 %
 Initiële modulus : 18,2 N/tex

Vervolgens werden de celluloseformiaat filamenten geregenereerd door middel van opbrengen van een 33 gew.% NaOH oplossing in water met een
 25 temperatuur van 22°C. Vervolgens werden de gevormde geregenereerde cellulose filamenten gewassen met water, gedroogd en opgewikkeld met een snelheid van ongeveer 30 m/min. Tijdens regenereren van de filamenten was de spanning 0,5 cN/tex, tijdens het wassen 1,4 cN/tex en tijdens het drogen van de filamenten 0,5 cN/tex. Het multifilament
 30 garen werd opgewikkeld onder een spanning van 1,1 cN/tex. Op deze wijze werd een geregenereerd cellulose garen verkregen met de volgende eigenschappen:

 garentiter : 491 dtex

1 0 0 1 6 9 2

	DS	: $0 < DS < 1$ %
	Breuksterkte	: 570 mN/tex
	Breukrek	: 5,3 %
5	Initiële modulus	: 20,5 N/tex
	Breukenergie	: 15,7 J/g

Voorbeeld 13

10 In een List DTB-6 kneder werd geïmpregneerd cellulose, verkregen via de werkwijze beschreven in de niet voorgepubliceerde Franse octrooiaanvraag FR 9508005, bevattende 77,8 gewichtsdelen oplosmiddel (mierzuur/orthofosforzuur, gewichtverhouding 0,30) en 22,3 gewichtsdelen cellulose (V65, DP=700) gemengd en gekneet totdat een

15 homogene anisotrope oplossing was verkregen. De oplossing werd via een $5\ \mu\text{m}$ kaarsfilter naar een spindop geleid van 55°C met 250 spincapillairen met een diameter van $65\ \mu\text{m}$ elk. De oplossing werd via een luchtspleet van 22 mm gesponnen in een aceton coagulatiebad met een temperatuur van -7°C . Na doorleiding door dit bad bedroeg de spanning op de filamenten 0,5 cN/tex. Vervolgens werden de filamenten

20 door een wastraject geleid waarin de filamenten met water van ongeveer 49°C werden gewassen. Aan het einde van het wastraject bedroeg de spanning op de filamenten 5,7 cN/tex. Door een snelheidsverschil tussen een aangedreven rol na het wastraject en een verwarmde droogrol met een temperatuur van 150°C werden de filamenten gedroogd onder een spanning van 3,7 cN/tex. De filamenten werden gedroogd tot een

25 vochtgehalte van 8,0 %. De filamenten werden vervolgens opgewikkeld met een snelheid van 120 m/min. Op deze wijze werd een celluloseformiaat multifilament garen verkregen met de volgende eigenschappen:

30	Garentiter	: 558 dtex
	Breuksterkte	: 468 mN/tex
	Breukrek	: 3,7 %
	Initiële modulus	: 25,2 N/tex

1 0 0 1 6 9 2

Vervolgens werden de celluloseformiaat filamenten geregenereerd door middel van opbrengen van een 30 gew.% NaOH oplossing in water met een temperatuur van 20°C. Vervolgens werden de gevormde geregenereerde cellulose filamenten gewassen met water van ongeveer 52°C. De filamenten werden gedroogd tot een vochtgehalte van ongeveer 8% door ze onder een spanning van 0,3 cN/tex door een buisoven met een gemiddelde temperatuur van ongeveer 410°C te leiden. Het aldus verkregen multifilament garen werd onder een spanning van 1,1 cN/tex opgewikkeld met een snelheid van ongeveer 30 m/min. Tijdens regenereren van de filamenten was de spanning 0,2 cN/tex. Op deze wijze werd een geregenereerd cellulose garen verkregen met de volgende eigenschappen:

	garentiter	: 551 dtex
	DS	: $0 < DS < 1$ %
15	CV	: 1.96 %
	Breuksterkte	: 810 mN/tex
	Breukrek	: 7,1 %
	Initiële modulus	: 21,8 N/tex
20	Breukenergie	: 29,6 J/g

Voorbeeld 14

Op de wijze zoals beschreven in voorbeeld 13 werd een celluloseformiaat garen na regeneratie gedroogd in een buisoven met een gemiddelde temperatuur van ongeveer 345°C onder een spanning van 0,2 cN/tex. Het aldus verkregen geregenereerd cellulose garen had de volgende eigenschappen:

	- garentiter	: 510 dtex
	- DS	: $0 < DS < 1$ %
	- CV	: 1.63 %
30	- Breuksterkte	: 780 mN/tex
	- Breukrek	: 7,2 %
	- Initiële modulus	: 20,8 N/tex
	- Breukenergie	: 27,7 J/g

1 0 0 1 6 9 2

Voorbeeld 15

Cellulose formiaat garen, verkregen op de wijze zoals beschreven in voorbeeld 13 werd geregenereerd door middel van het opbrengen van een 20 gew.% NaOH oplossing in water met een temperatuur van 20°C. Vervolgens werden de geregenereerde filamenten gewassen met water van ongeveer 51°C en gedroogd met behulp van twee verwarmde rollen, elk met een temperatuur van 150°C. De spanning tijdens het regenereren bedroeg 0,7 cN/tex, tijdens het wassen 0,6 cN/tex, voor de eerste droogrol 0,6 cN/tex en voor de tweede droogrol 0,3 cN/tex. Het garen werd onder een spanning van 1,2 cN/tex opgewikkeld met een snelheid van 30 m/min.

Het aldus verkregen geregenereerd cellulose garen had de volgende eigenschappen:

- garentiter : 507 dtex
- DS : $0 < DS < 1$ %
- Breuksterkte : 790 mN/tex
- Breukrek : 7,0 %
- Initiële modulus : 19,9 N/tex
- Breukenergie : 27,7 J/g

Voorbeeld 16

In een Linden kneder werden 80 gewichtsdelen oplosmiddel (mierzuur/orthofosforzuur, gewichtverhouding 0,20) en 20 gewichtsdelen cellulose (V65, DP=700) gemengd en gekneet totdat een homogene anisotrope oplossing was verkregen. De oplossing werd via een 10 µm kaarsfilter naar een spindop geleid van 55°C met 250 spincapillairen met een diameter van 65 µm elk. De oplossing werd via een luchtspleet van 15 mm gesponnen in een aceton coagulatiebad met een temperatuur van -6°C. Vervolgens werden de filamenten op wasplaten met water van ongeveer 50°C gewassen. De filamenten werden gedroogd met behulp van een verwarmde rol met een temperatuur van 150°C. en opgewikkeld met een snelheid van 100 m/min.

1001692

Vervolgens werden de celluloseformiaat filamenten geregenereerd door middel van opbrengen van een 30 gew.% NaOH oplossing in water met een temperatuur van 22°C. Vervolgens werden de gevormde geregenereerde cellulose filamenten op wasplaten gewassen met water van ongeveer 54°C, gedroogd en opgewikkeld met een snelheid van ongeveer 30 m/min. Tijdens regenereren van de filamenten was de spanning 0,6 cN/tex, tijdens het wassen 1,1 cN/tex en tijdens het drogen van de filamenten 0,6 cN/tex. Het multifilamentgaren werd opgewikkeld onder een spanning van 1,5 cN/tex.

Op deze wijze werd een geregenereerd cellulose garen verkregen met de volgende eigenschappen:

garentiter	: 490 dtex
DS	: $0 < DS < 1$ %
CV	: 0,74 %
Breuksterkte	: 850 mN/tex
Breukrek	: 6,3 %
Initiële modulus	: 23,4 N/tex

Voorbeeld 17

In een List DTB-6 kneder werd geïmpregneerd cellulose, verkregen via de werkwijze beschreven in de niet voorgepubliceerde Franse octrooiaanvraag FR 9508005, bevattende 78 gewichtsdelen oplosmiddel (mierzuur/orthofosforzuur, gewichtverhouding 0,30) en 22 gewichtsdelen cellulose (V65, DP=700) gemengd en gekneet totdat een homogene anisotrope oplossing was verkregen. De oplossing werd met behulp van een spinpomp naar een spindop geleid van 55°C met 375 spincapillairen met een diameter van 65 µm elk. De oplossing werd via een luchtspleet van 25 mm gesponnen in een aceton coagulatiebad met een temperatuur van -5°C. Na doorleiding door dit bad bedroeg de spanning op de filamenten 0,8 cN/tex. Vervolgens werden de filamenten op wasplaten met water van ongeveer 49°C gewassen. Aan het einde van het wastraject bedroeg de spanning op de filamenten 5,6 cN/tex. Door

1001692

een snelheidsverschil tussen een aangedreven rol na het was gedeelte en een verwarmde droogrol met een temperatuur van 150°C werden de filamenten gedroogd onder een spanning van 3,6 cN/tex. De filamenten werden gedroogd tot een vochtgehalte van 8,0 %. De filamenten werden opgewikkeld met een snelheid van 120 m/min.

De celluloseformiaat filamenten werden geregenereerd door middel van het opbrengen van een 20 gew.% NaOH oplossing in water met een temperatuur van 20°C. Vervolgens werden de gevormde geregenereerde cellulose filamenten gewassen met water van ongeveer 52°C. De filamenten werden gedroogd tot een vochtgehalte van ongeveer 8% met behulp van twee verwarmde aangedreven rollen zoals beschreven in deze aanvraag. Tijdens het regenereren was de spanning 0,6 cN/tex, tijdens het wassen 0,5 cN/tex en voor de eerste droogrol 0,3 cN/tex. Het garen werd onder een spanning van 1,1 cN/tex opgewikkeld met een snelheid van 60 m/min.

Op deze wijze werd een geregenereerd cellulose garen verkregen met de volgende eigenschappen:

garentiter	: 636 dtex
DS	: $0 < DS < 1$ %
Breuksterkte	: 850 mN/tex
Breukrek	: 6,1 %
Initiële modulus	: 22,4 N/tex
Breukenergie	: 25,0 J/g
Compressiesterkte	: 0,36 GPa

Voorbeeld 18 (Vergelijkingsvoorbeeld)

In een List DTB-6 kneder werd geïmpregneerd cellulose, verkregen via de werkwijze beschreven in de niet voorgepubliceerde Franse octrooiaanvraag FR 9508005, bevattende 78 gewichtsdelen oplosmiddel (mierzuur/orthofosforzuur, gewichtverhouding 0,30) en 22 gewichtsdelen cellulose (V65, DP=700) gemengd en geknead totdat een homogene anisotrope oplossing was verkregen. De oplossing werd met behulp van een spinpomp naar een spindop geleid van 55°C met 375 spincapillairen met een diameter van 65 µm elk. De oplossing werd via een luchtspleet van 25 mm gesponnen in een aceton coagulatiedbad met een temperatuur van -5°C. Na doorleiding door dit bad bedroeg de spanning op de filamenten 0,9 cN/tex. Vervolgens werden de filamenten door een wastraject geleid en met water van ongeveer 58°C gewassen. Aan het einde van het wastraject bedroeg de spanning op de filamenten 11,0 cN/tex. Door een snelheidsverschil tussen een aangedreven rol na het wastraject en een verwarmde droogrol met een temperatuur van 150°C werden de filamenten gedroogd onder een spanning van 7,7 cN/tex. De filamenten werden gedroogd tot een vochtgehalte van 9,0 %. De filamenten werden opgewikkeld met een snelheid van 120 m/min. De celluloseformiaat filamenten werden geregenereerd door middel van het opbrengen van een 20 gew.% NaOH oplossing in water met een temperatuur van 20°C. Vervolgens werden de gevormde geregenereerde cellulose filamenten gewassen met water van ongeveer 56°C. De filamenten werden gedroogd tot een vochtgehalte van ongeveer 8% met behulp van een verwarmde aangedreven rol. Tijdens het regenereren was de spanning 0,5 cN/tex, tijdens het wassen 4,4 cN/tex en voor de droogrol 4,2 cN/tex. Het garen werd onder een spanning van 1,2 cN/tex opgewikkeld met een snelheid van 60 m/min. Op deze wijze werd een geregenereerd cellulose garen verkregen met de volgende eigenschappen:

garentiter	: 620 dtex
DS	: $0 < DS < 1$ %
Breksterkte	: 920 mN/tex

1001692

Breukrek : 4,5 %
Initiële modulus : 27,2 N/tex

Voorbeeld 19

5 In een List DTB-6 kneder werd geïmpregneerd cellulose, verkregen via
de werkwijze beschreven in de niet voorgepubliceerde Franse
10 octrooiaanvraag FR 9508005, bevattende 79 gewichtsdelen oplosmiddel
(mierzuur/orthofosforzuur, gewichtverhouding 0,30) en 21
gewichtsdelen cellulose (V65, DP=700) gemengd en gekneet totdat een
homogene anisotrope oplossing was verkregen. De oplossing werd met
15 behulp van een spinpomp via een 10 μ m kaarsfilter naar een
spingarnituur geleid met een temperatuur van 55°C. Het spingarnituur
bevatte vier spindoppen met elk 375 spincapillairen met een diameter
van 65 μ m. De oplossing werd via een luchtspleet van 30 mm gesponnen
in een aceton coagulatiebad met een temperatuur van -8°C. Na
20 doorleiding door dit bad bedroeg de spanning op de filamenten 0,9
cN/tex. Vervolgens werden de filamenten door een wastraject geleid
voorzien van stuwstraalwassers en met water van ongeveer 25°C
gewassen. Aan het einde van het wastraject bedroeg de spanning op de
25 filamenten 7,6 cN/tex. Door een snelheidsverschil tussen een
aangedreven rol na het wastraject en een verwarmde droogrol met een
temperatuur van 175°C werden de filamenten gedroogd onder een spanning
van 7,7 cN/tex. De filamenten werden gedroogd tot een vochtgehalte van
8,0 %. De filamenten werden opgewikkeld met een snelheid van 150
m/min.
Op deze wijze werd een celluloseformiaat multifilament garen verkregen
met de volgende eigenschappen:

30

1001692

Garentiter	: 2700 dtex
Breuksterkte	: 690 mN/tex
Breukrek	: 3,8 %
Initiële modulus	: 24,2 N/tex
H ₃ PO ₄ gehalte	: 0,1 %

Het celluloseformiaat garen werd geregenereerd door middel van het opbrengen met behulp van een stuwstraalwasser van een 20 gew.% NaOH oplossing in water met een temperatuur van 25°C. Vervolgens werden de gevormde geregenereerde cellulose filamenten gewassen met water van ongeveer 72°C. De filamenten werden gedroogd tot een vochtgehalte van ongeveer 13% met behulp van een verwarmde aangedreven rol. Tijdens het regenereren was de spanning 0,5 cN/tex, tijdens het wassen 0,6 cN/tex en voor de droogrol 0,5 cN/tex. Het garen werd onder een spanning van 0,4 cN/tex opgewikkeld met een snelheid van 150 m/min. Op deze wijze werd een geregenereerd cellulose garen verkregen met de volgende eigenschappen:

garentiter	: 2414 dtex
DS	: 0<DS<1 %
Breuksterkte	: 800 mN/tex
Breukrek	: 5,8 %
Initiële modulus	: 19,9 N/tex

Voorbeeld 20 (Vergelijkingsvoorbeeld)

Op de wijze zoals beschreven in voorbeeld 19 werd celluloseformiaat garen verkregen. Echter door het slechter wassen van het garen bevatte het garen een grotere hoeveelheid H₃PO₄.

Er werd een celluloseformiaat multifilament garen verkregen met de volgende eigenschappen:

Garentiter	: 2685 dtex
Breuksterkte	: 610 mN/tex
Breukrek	: 3,7 %
Initiële modulus	: 21,6 N/tex
H ₃ PO ₄ gehalte	: 0,3%

1001692

Het op deze wijze verkregen geregenereerde cellulose garen had de volgende eigenschappen:

	garentiter	: 2635 dtex
5	DS	: $0 < DS < 1$ %
	Breuksterkte	: 530 mN/tex
	Breukrek	: 4,2 %
	Initiële modulus	: 19,4 N/tex

10

15

20

25

30

1001892

Conclusies

- 5 1. Werkwijze voor de bereiding van geregenereerde cellulose filamenten uit een anisotrope oplossing die celluloseformiaat, fosforzuur en mierzuur omvat, welke werkwijze de volgende stappen bevat:

 - het extruderen van de oplossing door spincapillairen,
 - het leiden van de gevormde celluloseformiaat filamenten door een luchtlaag,
 - 10 - het leiden van de celluloseformiaat filamenten door een coagulatiebad,
 - het wassen van de celluloseformiaat filamenten met water,
 - het regenereren van de celluloseformiaat filamenten,
 - 15 - het wassen van de gevormde geregenereerde cellulose filamenten met water,
 - het drogen van de geregenereerde cellulose filamenten, en
 - het opwickelen van de geregenereerde cellulose filamenten,

20 met het kenmerk dat de celluloseformiaat filamenten vòòr regenereren worden gedroogd tot een vochtgehalte kleiner dan 20 % en de filamenten na regeneratie gewassen en gedroogd worden onder een spanning die kleiner is dan 2,5 cN/tex.
- 25 2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de spanning op de celluloseformiaat filamenten gemeten na het coagulatiebad kleiner is dan 2 cN/tex.
- 30 3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de spanning op de celluloseformiaat filamenten gemeten na het coagulatiebad kleiner is dan 1 cN/tex.
4. Werkwijze volgens één der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat de celluloseformiaat filamenten gewassen en/of gedroogd worden onder een spanning tussen 4 en 16 cN/tex.

1001692

5. Werkwijze volgens één der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat de filamenten geregenereerd en vervolgens gewassen, gedroogd en opgewikkeld worden onder een spanning kleiner dan 1 cN/tex.
- 5 6. Werkwijze volgens één der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat de geregenereerde filamenten in twee stappen gedroogd worden waarbij de spanning op de filamenten tussen de twee droogstappen kleiner is dan 0,5 cN/tex.
- 10 7. Werkwijze volgens één der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat de cellulose die gebruikt wordt bij het bereiden van de spinoplossing een polymerisatiegraad (DP) heeft tussen 350 en 1500.
- 15 8. Multifilament garen bevattende geregenereerde cellulose filamenten gekarakteriseerd door de volgende combinatie van eigenschappen:
- $0 < D_5 < 1\%$,
 - $CV < 2$,
 - breuksterkte: 700-1200 mN/tex, en
 - breukrek $> 5\%$.
- 20 9. Multifilament garen volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat de breukrek 6-8% bedraagt.
- 25 10. Multifilament garen volgens conclusie 8 of 9, met het kenmerk dat de filamenten in het garen geen bandenstructuur vertonen.
- 30 11. Multifilament garen volgens één der conclusies 8-10, met het kenmerk, dat de filamenten in het garen een compressiesterkte hebben groter dan 0,25 GPa.

1001692

12. Multifilament garen volgens één der conclusies 8-11, met het kenmerk, dat het garen een initiële modulus heeft groter dan 15 N/tex.
- 5 13. Multifilament garen bevattende geregenereerde cellulose filamenten, met het kenmerk dat de filamenten verkregen kunnen worden via de werkwijze volgens één der conclusies 1-7.
- 10 14. Toepassing van een multifilament garen volgens één der conclusies 8-13 als versterkingsmateriaal.
- 15 15. Toepassing van een multifilament garen volgens conclusies 14, met het kenmerk, dat het garen wordt gebruikt als versterkingsmateriaal in een rubberen artikel dat blootgesteld kan worden aan een dynamische belasting.
- 20 16. Toepassing volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat het garen gebruikt wordt als versterkingsmateriaal in een voertuigband.

20

25

30

1 0 0 1 6 9 2

**SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)
RAPPORT BETREFFENDE
NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE**

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	Kenmerk van de aanvrager of van de gemachtigde AFP 2495 PDNL
Nederlandse aanvraag nr. 1001692	Indieningsdatum 20. november 1995
	Ingeroepen voorrangsdatum
Aanvrager (Naam) AKZO NOBEL N.V.	
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type --	Door de instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 26663 NL
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)	
Volgens de internationale classificatie (IPC) Int.Cl.6: D 01 F 2/28	
II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK	
Onderzochte minimum documentatie	
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen
Int.Cl.6:	D 01 F
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen	
III. ☐ GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)	
IV. ☐ GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)	

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
NL 1001692

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP
IPC 6 D01F2/28

Volgens de Internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

B. ONDERZOCHETE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)
IPC 6 D01F

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
A	WO,A,85 05115 (MICHELIN RECH TECH) 21 November 1985 in de aanvraag genoemd ---	
A	WO,A,94 17136 (MICHELIN RECH TECH ;MERALDI JEAN PAUL (CH); CIZEK VLASTIMIL (CH);) 4 Augustus 1994 in de aanvraag genoemd ---	
A	WO,A,95 20629 (MICHELIN RECH TECH ;HUSTON RIMA (CH); ESNAULT PHILIPPE (CH); MERAL) 3 Augustus 1995 ---	
A	WO,A,91 16357 (COMMW SCIENT IND RES ORG) 31 Oktober 1991 -----	

☐ Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.

☒ Leden van dezelfde octrooifamilie zijn vermeld in een bijlage

* Speciale categorieën van aangehaalde documenten

- *A* document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang
- *E* eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna
- *L* document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publicatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven
- *O* document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel
- *P* document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang

T later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvraag, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt

X document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventiviteit te berusten

Y document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt

& document dat deel uitmaakt van dezelfde octrooifamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid

19 Juli 1996

Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type

08 AUG. 1996

Naam en adres van de instantie

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

De bevoegde ambtenaar

Tarrida Torrell, J

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE
Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
NL 1001692

In het rapport genoemd octrooigescrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
WO-A-8505115	21-11-85	AU-B- 580060	22-12-88
		AU-B- 4236685	28-11-85
		CA-A- 1274952	09-10-90
		DE-A- 3561821	14-04-88
		EP-A- 0179822	07-05-86
		FI-C- 91089	10-05-94
		FI-B- 93557	13-01-95
		NO-B- 177792	14-08-95
		NO-A- 950109	23-12-85
		US-A- 4839113	13-06-89
WO-A-9417136	04-08-94	FR-A- 2700772	29-07-94
		AU-B- 5856394	15-08-94
		CA-A- 2125878	04-08-94
		CN-A- 1101486	12-04-95
		EP-A- 0650508	03-05-95
		JP-T- 7505673	22-06-95
WO-A-9520629	03-08-95	FR-A- 2715406	28-07-95
		AU-B- 1411895	15-08-95
		BR-A- 9505825	12-03-96
		CZ-A- 9502459	17-04-96
		EP-A- 0712427	22-05-96
		FI-A- 954505	22-09-95
		HU-A- 72273	29-04-96
		PL-A- 310680	27-12-95
WO-A-9116357	31-10-91	GEEN	