



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : D01F 2/28, 2/00, C08L 1/10		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/06294 (43) Date de publication internationale: 20 février 1997 (20.02.97)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/EP96/03444</p> <p>(22) Date de dépôt international: 5 août 1996 (05.08.96)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 95/09905 10 août 1995 (10.08.95) FR</p> <p>(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. [CH/CH]; Route Louis-Braille, 10 et 12, CH-1763 Granges-Paccot (CH).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): MERALDI, Jean-Paul [CH/CH]; Giblenstrasse 53, CH-8059 Zurich (CH). AUBRY, Jean-Claude [FR/CH]; Im Zwinggarten 10, CH-8600 Dübendorf (CH). CIZEK, Vlastimil [CH/CH]; Frohbühlstrasse 9, CH-8052 Zurich (CH). RIBIERE, Joël [FR/FR]; 3, rue Alfred-Sisley, F-63400 Chamalières (FR). SCHNEIDER, André [FR/FR]; 10, rue du Terme, Saint-Hippolyte, F-63140 Châtelguyon (FR).</p> <p>(74) Mandataire: DOUSSAINT, Jean-Marie; Michelin & Cie, Service SGD/LG/PI-LAD, F-63040 Clermont-Ferrand Cédex 01 (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LU, LV, MD, MG, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, UG, US, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>	
<p>(54) Title: CELLULOSE FIBRES WITH IMPROVED ELONGATION AT BREAK, AND METHODS FOR PRODUCING SAME</p> <p>(54) Titre: FIBRES CELLULOSIQUES A ALLONGEMENT RUPTURE AMELIORE ET PROCEDES POUR LES OBTENIR</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Cellulose formate fibre and a cellulose fibre regenerated from cellulose formate are disclosed. The fibres have high toughness and modulus properties combined with improved elongation at break and energy at break. Specifically, their elongation at break is higher than 6 %. Methods for producing said fibres are also disclosed. The cellulose formate fibre is produced by dry-jet-wet spinning a cellulose formate liquid-crystal solution followed by a coagulation step and a neutral washing step both performed in acetone. The regenerated cellulose fibre is produced by treating a cellulose formate fibre in an aqueous solution with a high soda concentration. The spinning and regenerating methods may be performed sequentially and continuously. Furthermore, reinforcing assemblies based on such fibres, and articles reinforced using said fibres or assemblies, particularly tyre casings, are disclosed.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>Fibre en formiate de cellulose et fibre en cellulose régénérée à partir du formiate de cellulose. Ces fibres présentent de hautes propriétés de ténacité et de module, combinées à des valeurs améliorées d'allongement à la rupture et d'énergie à la rupture. Leur allongement à la rupture, en particulier, est supérieur à 6 %. Procédés pour obtenir ces fibres. La fibre en formiate de cellulose est obtenue par filage d'une solution cristal liquide de formiate de cellulose, selon la méthode dite de "dry-jet-wet spinning", l'étape de coagulation et l'étape de lavage neutre qui suit étant toutes deux réalisées dans de l'acétone. La fibre en cellulose régénérée est obtenue par traitement d'une fibre en formiate de cellulose dans une solution aqueuse fortement concentrée en soude. Les procédés de filage et de régénération peuvent être mis en œuvre en ligne et en continu. Assemblages de renforcement à base de telles fibres. Articles renforcés par de tels fibres ou assemblages, ces articles renforcés étant notamment des enveloppes de pneumatiques.</p>			

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Biélorussie	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lithuanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

FIBRES CELLULOSIQUES A ALLONGEMENT RUPTURE AMELIORE ET PROCEDES POUR LES OBTENIR.

L'invention concerne les fibres en dérivés cellulosiques et les fibres en cellulose régénérée à partir de ces dérivés.

De manière connue, on entend ici par "dérivés cellulosiques" les composés formés, à la suite de réactions chimiques, par substitution des groupes hydroxyle de la cellulose, ces dérivés étant aussi appelés dérivés de substitution. On entend par "cellulose régénérée" une cellulose obtenue par un traitement de régénération réalisé sur un dérivé cellulosique.

L'invention concerne plus particulièrement les fibres en formiate de cellulose et les fibres en cellulose régénérée à partir de ce formiate, ainsi que les procédés d'obtention de telles fibres.

Des fibres en formiate de cellulose et des fibres en cellulose régénérée à partir de ce formiate ont notamment été décrites dans la demande de brevet internationale WO 85/05115 (PCT/CH85/00065), déposée par la demanderesse, ou dans les brevets équivalents EP-B-179 822 et US-A-4 839 113. Ces documents décrivent l'obtention de solutions de filage à base de formiate de cellulose, par réaction de la cellulose avec de l'acide formique et de l'acide phosphorique. Ces solutions sont optiquement anisotropes, c'est-à-dire qu'elles présentent un état de cristal-liquide. Ces documents décrivent également les fibres de formiate de cellulose obtenues par filage de ces solutions, selon la technique dite de "dry-jet-wet spinning", ainsi que les fibres de cellulose obtenues après un traitement de régénération de ces fibres de formiate.

Comparées à des fibres cellulosiques classiques telles que les fibres rayonne ou viscose, ou à d'autres fibres classiques non cellulosiques telles que les fibres de nylon ou de polyester par exemple, toutes filées à partir de liquides optiquement isotropes, les fibres de cellulose de la demande WO 85/05115 se caractérisent par une structure beaucoup plus ordonnée, en raison du caractère cristal-liquide des solutions de filage dont elles sont issues. Elles présentent ainsi de très hautes propriétés mécaniques en extension, en particulier des valeurs très élevées de ténacité et de module, mais, en contrepartie, se caractérisent par des valeurs d'allongement à la rupture plutôt faibles, ces valeurs étant comprises en moyenne entre 3 % et 4 %, et ne dépassant pas 4,5 %.

Cependant, des valeurs d'allongement à la rupture supérieures peuvent être souhaitables lorsqu'on utilise de telles fibres dans certaines applications techniques, notamment comme éléments de renforcement d'une enveloppe de pneumatique, en particulier d'une armature de carcasse de pneumatique.

2

Le but premier de l'invention est de proposer des fibres en formiate de cellulose ainsi que des fibres en cellulose régénérée qui, par rapport aux fibres de la demande WO 85/05115, présentent un allongement à la rupture notamment amélioré, ainsi que des propriétés élevées d'énergie à la rupture.

Le but second de l'invention est d'obtenir les améliorations ci-dessus sans diminuer la ténacité des fibres, ce qui est un avantage majeur de l'invention.

Un autre but de l'invention est l'obtention de fibres en cellulose régénérée, à partir du formiate de cellulose, dont la résistance à la fatigue, notamment en pneumatique, est sensiblement améliorée par rapport à celle des fibres en cellulose régénérée de la demande WO 85/05115 précitée.

La fibre en formiate de cellulose de l'invention est caractérisée par les relations suivantes :

- $D_s \geq 2$;
- $T_e > 45$;
- $M_i > 800$;
- $A_r > 6$;
- $E_r > 13,5$,

D_s étant le degré de substitution de la cellulose en groupes formiate (en %), T_e étant sa ténacité en cN/tex, M_i étant son module initial en cN/tex, A_r étant son allongement à la rupture en %, E_r étant son énergie à la rupture en J/g.

La fibre en cellulose de l'invention, régénérée à partir du formiate de cellulose, est caractérisée par les relations suivantes:

- $0 < D_S < 2$;
- $T_E > 60$;
- $M_I > 1000$;
- $A_R > 6$;
- $E_R > 17,5$,

D_S étant le degré de substitution de la cellulose en groupes formiate (en %), T_E étant sa ténacité en cN/tex, M_I étant son module initial en cN/tex, A_R étant son allongement à la rupture en %, E_R étant son énergie à la rupture en J/g.

La fibre en formiate de cellulose et la fibre en cellulose régénérée ci-dessus sont obtenues toutes deux grâce à des procédés nouveaux et spécifiques qui constituent d'autres objets de l'invention.

Le procédé de filage de l'invention, pour obtenir la fibre en formiate de cellulose de l'invention, consistant à filer une solution de formiate de cellulose dans un solvant à base d'acide phosphorique, selon la méthode de filage dite de "dry-jet-wet spinning",

est caractérisé en ce que l'étape de coagulation de la fibre et l'étape de lavage neutre de la fibre coagulée sont toutes deux réalisées dans de l'acétone.

Le procédé de régénération de l'invention, pour obtenir la fibre en cellulose régénérée de l'invention, consistant à faire passer une fibre en formiate de cellulose dans un milieu régénérant, à la laver, puis à la sécher, est caractérisé en ce que le milieu régénérant est une solution aqueuse de soude (NaOH) dont la concentration en soude, notée Cs, est supérieure à 16 % (% en poids).

L'invention concerne en outre les produits suivants:

- les assemblages de renforcement comportant chacun au moins une fibre conforme à l'invention, par exemple des câbles, des retors, des fibres multifilamentaires tordues sur elles-mêmes, de tels assemblages de renforcement pouvant être par exemple hybrides, c'est-à-dire composites, comportant des éléments de natures différentes, éventuellement non conformes à l'invention ;
- les articles renforcés par au moins une fibre et/ou un assemblage conformes à l'invention, ces articles étant par exemple des articles en caoutchouc ou en matières plastiques, par exemple des nappes, des courroies, des tuyaux, des enveloppes de pneumatiques, en particulier des armatures de carcasse de pneumatique.

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

I. MESURES ET TESTS UTILISES

I-1. Degré de polymérisation

Le degré de polymérisation est noté DP. On mesure le DP de la cellulose de manière connue, cette cellulose étant sous forme de poudre, ou transformée préalablement en poudre.

On détermine tout d'abord la viscosité inhérente (IV) de la cellulose en solution, 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:

$$IV = (1/C_e) \times \ln(t_1/t_0)$$

dans laquelle C_e représente la concentration en cellulose sèche, t_1 représente la durée d'écoulement de la solution diluée de polymère, t_0 représente la durée d'écoulement du

solvant pur, dans un viscosimètre de type Ubbelhode, et Ln représente le logarithme népérien. Les mesures sont réalisées à 20°C.

La viscosité intrinsèque [η] est ensuite déterminée par extrapolation à concentration nulle de la viscosité inhérente IV.

La masse moléculaire moyenne en poids M_W est donnée par la relation de Mark-Houwink :

$$[\eta] = K \times M_W^\alpha$$

où les constantes K et α 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 DP est finalement calculé selon la formule:

$$DP = (M_W)/162,$$

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

Lorsqu'il s'agit de déterminer le DP de la cellulose à partir de formiate de cellulose en solution, on doit isoler tout d'abord ce formiate, puis régénérer la cellulose.

On procède alors comme suit:

on coagule tout d'abord la solution avec de l'eau dans un appareil à disperser. Après filtration et lavage avec de l'acétone, on obtient une poudre qui est ensuite séchée dans une étuve sous vide à 40°C pendant au moins 30 minutes. Après avoir isolé le formiate, on régénère la cellulose en traitant ce formiate 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.

I-2. Degré de substitution

Le degré de substitution de la cellulose en formiate de cellulose est encore appelé degré de formylation.

Le degré de substitution déterminé par la méthode décrite ici donne le pourcentage de fonctions alcool de la cellulose qui sont estérifiées, c'est-à-dire transformées en groupes formiate. Ceci signifie qu'un degré de substitution de 100 % est obtenu si les trois fonctions alcool du motif de cellulose sont toutes estérifiées, ou qu'un degré de substitution de 30 %, par exemple, est obtenu si 0,9 fonction alcool sur trois, en moyenne, est estérifiée.

Le degré de substitution est mesuré différemment selon que l'on caractérise du formiate de cellulose (formiate en solution, ou fibres en formiate) ou des fibres en cellulose régénérée à partir du formiate de cellulose.

I-2.1. Degré de substitution sur le formiate de cellulose:

Si le degré de substitution est mesuré sur du formiate de cellulose en solution, ce formiate est tout d'abord isolé de la solution comme indiqué précédemment au paragraphe I-1. S'il est mesuré sur des fibres en formiate, on coupe préalablement ces fibres en morceaux de 2 à 3 cm de long.

On pèse avec précision 200 mg de formiate de cellulose ainsi préparé et on les introduit dans un Erlenmeyer. On ajoute 40 ml d'eau et 2 ml de soude normale (NaOH 1 N). On chauffe à 90°C à reflux pendant 15 minutes sous azote. On régénère ainsi la cellulose en retransformant les groupes formiate en groupes hydroxyle. Après refroidissement, la soude en excès est titrée en retour avec une solution d'acide chlorhydrique décinormale (HCl 0,1 N), et on en déduit ainsi le degré de substitution.

Dans la présente description, le degré de substitution est noté D_s lorsqu'il est mesuré sur des fibres en formiate de cellulose.

I-2.2. Degré de substitution sur les fibres en cellulose régénérée:

Environ 400 mg de fibre sont coupés en morceaux de 2 à 3 cm de long, puis pesés avec précision et introduits dans un Erlenmeyer de 100 ml contenant 50 ml d'eau. On ajoute 1 ml de soude normale (NaOH 1N). L'ensemble est mélangé à température ambiante, pendant 15 minutes. On régénère ainsi complètement la cellulose en transformant en groupes hydroxyle les derniers groupes formiate qui avaient résisté à la régénération conduite, après leur filage, directement sur des fibres continues. La soude en excès est titrée avec une solution d'acide chlorhydrique décinormale (HCl 0,1 N), et on en déduit ainsi le degré de substitution.

Dans la présente description, le degré de substitution est noté D_S lorsqu'il est mesuré sur des fibres en cellulose régénérée.

I-3. Propriétés optiques des solutions

L'isotropie ou l'anisotropie optique des solutions est déterminée en plaçant une goutte de solution à étudier entre polariseur et analyseur linéaires croisés d'un microscope optique de polarisation, puis en observant cette solution au repos, c'est-à-dire en l'absence de contrainte dynamique, à la température ambiante.

De manière connue, une solution optiquement anisotrope est une solution qui dépolarise la lumière, c'est-à-dire qui présente, ainsi placée entre polariseur et analyseur linéaires croisés, une transmission de la lumière (texture colorée). Une solution optiquement isotrope est une solution qui, dans les mêmes conditions d'observation, ne présente pas la propriété de dépolarisation ci-dessus, le champ du microscope restant noir.

I-4. Propriétés mécaniques des fibres

Par "fibres", on entend ici des fibres multifilamentaires (encore appelées "filés"), constituées de manière connue d'un grand nombre de filaments élémentaires de faible diamètre (faible titre). Toutes les propriétés mécaniques ci-après sont mesurées sur des fibres ayant été soumises à un conditionnement préalable. Par "conditionnement préalable", on entend le stockage des fibres pendant au moins 24 heures, avant mesure, dans une atmosphère standard selon la norme européenne DIN EN 20139 (température de $20 \pm 2^\circ\text{C}$; hygrométrie de $65 \pm 2\%$).

Pour des fibres cellulosiques, un tel conditionnement préalable permet de manière connue de stabiliser leur taux d'humidité (teneur résiduelle en eau) à un niveau d'équilibre naturel inférieur à 15 % en poids de fibre sèche (11 à 12 % environ, en moyenne).

Le titre des fibres est déterminé 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 (poids en grammes de 1000 m de fibre).

Les propriétés mécaniques des fibres (ténacité, module initial, allongement et énergie à la rupture) sont mesurées de manière connue à l'aide d'une machine de traction ZWICK GmbH & Co (Allemagne) de type 1435 ou de type 1445. Les fibres, après avoir reçu une faible torsion de protection préalable (angle d'hélice de 6° environ), subissent une traction sur une longueur initiale de 400 mm à une vitesse de 200 mm/min (ou à une vitesse de 50 mm/min seulement lorsque leur allongement à la rupture ne dépasse pas 5 %). Tous les résultats donnés sont une moyenne de 10 mesures.

La ténacité (force-rupture divisée par le titre) et le module initial sont indiqués en cN/tex (centinewton par tex - rappel: 1 cN/tex égal à environ 0,11 g/den (gramme par denier)). Le module initial 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. L'allongement à la rupture est indiqué en pourcentage. L'énergie à la rupture est donnée en J/g (joule par gramme), c'est-à-dire par unité de masse de fibre.

II. CONDITIONS DE REALISATION DE L'INVENTION

On décrit tout d'abord la réalisation des solutions de filage, puis le filage de ces solutions pour l'obtention de fibres en formiate de cellulose. Dans un troisième paragraphe est exposée l'étape de régénération des fibres en formiate de cellulose, pour l'obtention des fibres en cellulose régénérée.

II-1. Réalisation des solutions de filage

Les solutions de formiate de cellulose sont réalisées en mélangeant de la cellulose, de l'acide formique, et de l'acide phosphorique (ou un liquide à base d'acide phosphorique), comme indiqué par exemple dans la demande WO 85/05115 précitée.

La cellulose peut se présenter sous différentes formes, notamment sous forme d'une poudre, préparée par exemple par pulvérisation d'une plaque de cellulose brute. De préférence, sa teneur initiale en eau est inférieure à 10 % en poids, et son DP compris entre 500 et 1000.

L'acide formique est l'acide d'estérification, l'acide phosphorique (ou le liquide à base d'acide phosphorique) étant le solvant du formiate de cellulose, appelé "solvant" ou encore "solvant de filage" dans la description ci-après. En général, l'acide phosphorique utilisé est de l'acide orthophosphorique (H_3PO_4), mais on peut utiliser d'autres acides phosphoriques, ou un mélange d'acides phosphoriques. L'acide phosphorique peut, selon les cas, être utilisé solide, à l'état liquide, ou bien dissous dans l'acide formique.

De préférence la teneur en eau de ces deux acides est inférieure à 5 % en poids ; ils peuvent être utilisés seuls ou éventuellement contenir, en faibles proportions, d'autres acides organiques et/ou minéraux, tels que l'acide acétique, l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique par exemple.

Conformément à la description faite dans la demande WO 85/05115 précitée, la concentration en cellulose de la solution, notée "C" ci-après, peut varier dans une large mesure ; des concentrations C comprises entre 10 % et 30 % (% en poids de cellulose - calculé sur la base d'une cellulose non estérifiée - sur le poids total de la solution) sont par exemple possibles, ces concentrations étant notamment fonction du degré de polymérisation de la cellulose. Le rapport pondéral (acide formique/acide phosphorique) peut être également ajusté dans une large plage.

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 élevé en formiate de cellulose, en général supérieur à 20 %, sans diminution excessive du degré de polymérisation initial de la cellulose, ainsi qu'une répartition homogène de ces groupes formiate, à la fois dans les zones amorphes et dans les zones cristallines du formiate de cellulose.

Les moyens de malaxage appropriés pour l'obtention d'une solution sont connus de l'homme du métier: ils doivent être aptes à pétrir, malaxer correctement, de préférence à une vitesse réglable, la cellulose et les acides jusqu'à l'obtention de la solution. Par "solution", on entend ici, de manière connue, une composition liquide homogène dans laquelle aucune particule solide n'est visible à l'oeil nu. Le malaxage peut être conduit par exemple dans un mélangeur comportant des bras en Z, ou dans un mélangeur à vis en continu. Ces moyens de malaxage sont de préférence équipés d'un dispositif d'évacuation sous vide et d'un dispositif de chauffage et de refroidissement permettant d'ajuster la température du mélangeur et de son contenu, afin d'accélérer par exemple les opérations de dissolution, ou de contrôler la température de la solution en cours de formation.

A titre d'exemple, on peut utiliser le mode opératoire suivant:

On introduit dans un malaxeur à double enveloppe, comportant des bras en Z et une vis d'extrusion, 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 (cristallin à 99 %) et d'acide formique, contenant par exemple trois quarts d'acide orthophosphorique pour un quart d'acide formique (parties en poids). Le tout est mélangé pendant une période d'environ 1 à 2 heures par exemple, la température du mélange étant maintenue entre 10 et 20°C, jusqu'à l'obtention d'une solution.

Les solutions de filage ainsi obtenues sont prêtes à filer, elles peuvent être transférées directement, par exemple par l'intermédiaire d'une vis d'extrusion placée à la sortie du mélangeur, vers une machine de filage pour y être filées, sans autre transformation préalable que des opérations habituelles telles que des étapes de dégazage ou de filtration par exemple.

Les solutions de filage utilisées pour la mise en oeuvre de l'invention sont des solutions optiquement anisotropes. De préférence, ces solutions de filage présentent au moins une des caractéristiques suivantes:

- leur concentration en cellulose est comprise entre 15 % et 25 % (% en poids), calculée sur la base d'une cellulose non estérifiée ;
- leur concentration en acide formique total (c'est-à-dire la part d'acide formique consommée pour l'estérification plus la part d'acide formique libre restant dans la solution finale) est comprise entre 10 % et 25 % (% en poids) ;
- leur concentration en acide phosphorique (ou en liquide à base d'acide phosphorique) est comprise entre 50 % et 75 % (% en poids) ;

9

- le degré de substitution de la cellulose en groupes formiate, dans la solution, est compris entre 25 % et 50 %, de manière plus préférentielle compris entre 30 % et 45 % ;
- le degré de polymérisation de la cellulose, en solution, est compris entre 350 et 600 ;
- elles contiennent moins de 10 % d'eau (% en poids).

II-2. Filage des solutions

Les solutions de filage sont filées selon la technique dite de "dry-jet-wet-spinning": cette technique utilise une couche fluide non coagulante, en général de l'air, placée en sortie de filière, entre la filière et les moyens de coagulation.

En sortie des moyens de malaxage et de dissolution, la solution de filage est transférée vers le bloc de filage où elle alimente une pompe de filature. A partir de cette pompe de filature, on extrude la solution à travers au moins une filière, précédée d'un filtre. C'est au cours du cheminement jusqu'à la filière que la solution est progressivement amenée à la température de filage désirée, comprise généralement entre 35°C et 90°C, selon la nature des solutions, de préférence entre 40°C et 70°C. On entend donc par "température de filage", la température de la solution de filage au moment de son extrusion à travers la filière.

Chaque filière peut comporter un nombre variable de capillaires d'extrusion, ce nombre pouvant varier par exemple de 50 à 1000. Les capillaires sont généralement de forme cylindrique, leur diamètre pouvant varier par exemple de 50 à 80 µm (micromètres).

En sortie de filière, on obtient donc un extrudat liquide constitué d'un nombre variable de veines liquides élémentaires. Chaque veine liquide élémentaire est étirée (voir ci-après facteur d'étirage au filage) dans une couche fluide non coagulante, avant de pénétrer dans la zone de coagulation. Cette couche fluide non coagulante est en général une couche de gaz, de préférence de l'air, dont l'épaisseur peut varier de quelques mm à plusieurs dizaines de mm (millimètres), par exemple de 5 mm à 100 mm, selon les conditions particulières de filage ; de manière connue, on entend par épaisseur de la couche non coagulante la distance séparant la face inférieure de la filière, disposée horizontalement, et l'entrée de la zone de coagulation (surface du liquide coagulant).

Après traversée de la couche non coagulante, toutes les veines liquides ainsi étirées pénètrent dans la zone de coagulation et entrent au contact du milieu coagulant. Sous l'action de ce dernier, elles se transforment, par précipitation du formiate de cellulose et extraction du solvant de filage, en filaments solides de formiate de cellulose qui forment ainsi une fibre.

10

Le milieu coagulant employé est de l'acétone.

La température du milieu coagulant, notée T_c , n'est pas un paramètre critique pour la mise en oeuvre de l'invention. A titre d'exemple, pour des solutions de filage contenant 22 % en poids de cellulose, il a été observé qu'une variation de température T_c , dans toute la plage de température allant de -30°C à 0°C, n'avait pratiquement pas d'incidence sur les propriétés mécaniques des fibres obtenues.

On choisira de préférence une température T_c négative, c'est-à-dire inférieure à 0°C, et de manière encore plus préférentielle inférieure à -10°C.

L'homme du métier saura ajuster la température du milieu coagulant en fonction des caractéristiques de la solution filée, et des propriétés mécaniques visées, par des essais simples d'optimisation. De manière générale, la température T_c sera choisie d'autant plus basse que la concentration C de la solution de filage sera plus faible.

Le taux de solvant de filage, dans le milieu coagulant, est de préférence stabilisé à un niveau inférieur à 15 %, de manière encore plus préférentielle inférieur à 10 % (% en poids de milieu coagulant).

Les moyens de coagulation à employer sont des dispositifs connus, composés par exemple de bains, tuyaux et/ou cabines, contenant le milieu coagulant et dans lesquels circule la fibre en cours de formation. On utilise de préférence un bain de coagulation disposé sous la filière, en sortie de la couche non coagulante. Ce bain est généralement prolongé à sa base par un tube cylindrique vertical, dit "tube de filage", dans lequel passe la fibre coagulée et circule le milieu coagulant.

La profondeur de milieu coagulant dans le bain de coagulation, mesurée de l'entrée du bain jusqu'à l'entrée du tube de filage, peut varier de quelques millimètres à quelques centimètres par exemple, selon les conditions particulières de réalisation de l'invention, notamment selon les vitesses de filage utilisées. Le bain de coagulation peut être prolongé si nécessaire par des dispositifs supplémentaires de coagulation, par exemple par d'autres bains ou des cabines, placés en sortie du tube de filage, par exemple après un point de renvoi horizontal.

De préférence, le procédé de l'invention est mis en oeuvre de manière à ce qu'au moins une des caractéristiques suivantes soit vérifiée:

- a) le taux de solvant résiduel dans la fibre, à la sortie des moyens de coagulation (noté R_s), est inférieur à 100 % en poids de fibre en formiate sèche ;
- b) la contrainte de tension subie par la fibre, à la sortie des moyens de coagulation (notée σ_c), est inférieure à 5 cN/tex ,

11

et, de manière encore plus préférentielle, de manière à ce que les deux caractéristiques a) et b) ci-dessus soient simultanément vérifiées.

Ainsi, selon les conditions préférentielles ci-dessus, la fibre est laissée au contact du milieu coagulant jusqu'à ce qu'une partie notable de solvant de filage soit extraite de la fibre. D'autre part, pendant cette phase de coagulation, on s'efforce de maintenir les tensions subies par la fibre à un niveau modéré: pour contrôler cela, on mesurera ces tensions immédiatement en sortie des moyens de coagulation, à l'aide de tensiomètres appropriés.

De manière générale, si l'on souhaite privilégier avant tout les propriétés d'allongement à la rupture des fibres en formiate, l'invention sera de préférence mise en oeuvre de manière à ce que les deux relations suivantes soient vérifiées:

$$R_s < 50\% ; \sigma_c < 2 \text{ cN/tex} .$$

Pour la mesure du taux de solvant résiduel R_s présent dans la fibre en formiate coagulée, on procède par exemple de la manière suivante: de la fibre est prélevée à la sortie des moyens de coagulation, avec son milieu coagulant ; puis elle est essuyée en surface avec un papier absorbant, sans pression, de manière à éliminer l'essentiel du milieu coagulant (acétone) qui est contenu dans la couche superficielle entourant la fibre, et qui contient lui-même une certaine fraction de solvant de filage (acide phosphorique ou liquide à base d'acide phosphorique) déjà extrait de la fibre ; on lave ensuite complètement la fibre avec de l'eau, dans un dispositif de laboratoire, de manière à extraire complètement l'acide phosphorique qu'elle contient, puis on titre en retour cet acide phosphorique avec de la soude ; pour plus de précision, la mesure est répétée 5 fois et on calcule la moyenne.

En sortie des moyens de coagulation, la fibre est reprise sur un dispositif d'entraînement, par exemple sur des cylindres motorisés. La vitesse du produit filé, sur ce dispositif d'entraînement, est appelée "vitesse de filage" (ou encore vitesse d'appel ou d'entraînement) : c'est la vitesse de défilement de la fibre à travers l'installation de filage, une fois la fibre formée. Le rapport entre la vitesse de filage et la vitesse d'extrusion de la solution à travers la filière, définit ce que l'on appelle, de manière connue, le facteur d'étirage au filage (en abrégé FEF), qui est par exemple compris entre 2 et 10.

Une fois coagulée, la fibre doit être lavée jusqu'à neutralité. Par "lavage neutre", on entend toute opération de lavage permettant d'extraire de la fibre la totalité ou la quasi-totalité du solvant de filage.

L'homme du métier était naturellement porté jusqu'ici à utiliser de l'eau comme milieu de lavage : de manière bien connue, l'eau est en effet le milieu gonflant "naturel" des fibres en cellulose ou en dérivés cellulosiques (voir par exemple US-A-4 501 886), et par conséquent le milieu susceptible d'offrir, à priori, la meilleure efficacité de lavage.

A titre d'exemple, les brevets ou demandes de brevet EP-B-220642, US-A-4 926 920, WO 94/17136, comme la demande WO 85/05115 précitée (page 72, exemples II-1 et suivants), décrivent l'utilisation d'eau, en sortie des moyens de coagulation, pour le lavage de fibres en formiate de cellulose.

Pourtant, une telle étape conventionnelle de lavage à l'eau ne permet pas d'obtenir des fibres en formiate de cellulose conformes à l'invention.

De manière tout à fait surprenante, la demanderesse a constaté que l'acétone employée comme milieu de lavage, malgré un pouvoir lavant qui est, de manière connue, nettement plus faible que celui de l'eau, conduit à des fibres qui présentent, une fois terminées (i.e. lavées jusqu'à neutralité, puis séchées), des propriétés très nettement améliorées, en ce qui concerne en premier lieu leur allongement à la rupture, lorsqu'elles sont comparées aux fibres décrites dans la demande WO 85/05115.

Pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention, l'étape de coagulation de la fibre et l'étape de lavage neutre de la fibre coagulée doivent être toutes deux réalisées dans de l'acétone.

La température de l'acétone de lavage n'est pas un paramètre critique du procédé. Il va cependant de soi que l'on évitera des températures trop basses de façon à favoriser les cinétiques de lavage. De manière préférentielle, la température de l'acétone de lavage, notée T_l , sera choisie positive (on entend par là une température égale ou supérieure à 0°C), et de manière encore plus préférentielle supérieure à $+10^{\circ}\text{C}$. Avantageusement, on pourra utiliser de l'acétone non refroidie, c'est-à-dire de l'acétone à température ambiante, l'opération de lavage étant alors préférentiellement réalisée en atmosphère contrôlée.

On peut employer des moyens de lavage connus, consistant par exemple en des bains contenant l'acétone de lavage et dans lesquels circule la fibre à laver. Les temps de lavage dans l'acétone peuvent varier, typiquement, de quelques secondes à quelques dizaines de secondes, selon les conditions particulières de mise en oeuvre de l'invention.

Bien entendu, le milieu de lavage comme le milieu coagulant pourront contenir tous deux des constituants autres que l'acétone, sans que l'esprit de l'invention soit modifié, à la condition que ces autres constituants ne soient présents qu'en proportion mineure ; la proportion totale de ces autres constituants sera de préférence inférieure à 15 %, plus préférentiellement inférieure à 10 % (% en poids total de milieu coagulant ou de milieu de lavage). Plus particulièrement, si de l'eau est présente dans l'acétone de coagulation ou de lavage, sa teneur sera de préférence inférieure à 5 %.

Après lavage, la fibre en formiate de cellulose est séchée par tout moyen convenable, afin d'éliminer l'acétone de lavage. De préférence, le taux d'acétone en sortie des moyens de séchage est ajusté à un taux inférieur à 1 % en poids de fibre sèche. Pour l'opération de séchage, on peut opérer par exemple par défilement en continu de la

fibre sur des rouleaux chauffants, ou encore employer, à titre principal ou complémentaire, une technique de soufflage d'azote préalablement chauffé. De manière préférentielle, on utilise une température de séchage au moins égale à 60°C, plus préférentiellement comprise entre 60°C et 90°C.

Le procédé de l'invention peut être mis en oeuvre dans une très large plage de vitesses de filage, pouvant varier de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de mètres à la minute, par exemple à 400 m/min ou 500 m/min, voire plus. De manière avantageuse, la vitesse de filage est au moins égale à 100 m/min, plus préférentiellement au moins égale à 200 m/min.

Si on veut isoler la fibre en formiate de cellulose, c'est-à-dire ne pas la régénérer tout de suite, notamment pour contrôler ses propriétés mécaniques avant les opérations de régénération, l'étape de lavage sera de préférence conduite de manière à ce que le taux de solvant de filage résiduel, dans la fibre terminée, i.e. lavée et séchée, ne dépasse pas 0,1 % à 0,2 % en poids, par rapport au poids de fibre sèche.

On peut aussi envoyer la fibre en formiate de cellulose ainsi filée directement sur les moyens de régénération, en ligne et en continu, dans le but de préparer une fibre en cellulose régénérée.

II-3. Régénération des fibres en formiate

De manière connue, un procédé de régénération d'une fibre en dérivé cellulosique consiste à traiter cette fibre dans un milieu régénérant de manière à éliminer la quasi-totalité des groupes substituants (traitement dit de saponification), à laver la fibre ainsi régénérée, puis à la sécher, ces trois opérations étant en principe réalisées en continu sur une même ligne de traitement dite "ligne de régénération".

Concernant le formiate de cellulose, le milieu régénérant utilisé habituellement est une solution aqueuse de soude (hydroxyde de sodium NaOH) faiblement concentrée, ne contenant que quelques % de soude (% en poids), par exemple de 1 à 3 % (voir par exemple PCT/AU91/00151).

Des solutions aqueuses de soude faiblement concentrées, de concentration en soude ne dépassant pas 5 % (% en poids), ont été également décrites dans les brevets ou demandes de brevet EP-B-220642, US-A-4 926 920, WO 94/17136 et WO 95/20629 pour la régénération de fibres en formiate de cellulose. Elles ont été utilisées par la demanderesse pour la régénération des fibres en formiate de cellulose décrites dans la demande WO 85/05115 précitée, comme pour la régénération des fibres en formiate de cellulose de la présente invention ; ces solutions faiblement concentrées s'avèrent tout à fait satisfaisantes pour conduire la régénération proprement dite, c'est-à-dire pour éliminer la quasi-totalité des groupes formiate substituants : elles permettent d'obtenir sans difficulté des fibres régénérées dont le degré de substitution en groupes formiate est inférieur à 2 %.

En tentant d'augmenter les concentrations en soude au delà de 5 %, la demanderesse a constaté que les filaments des fibres en formiate de cellulose (que celles-ci soient conformes ou non à l'invention) subissaient une dissolution partielle, superficielle, dès que la concentration en soude atteignait et dépassait 6 % en poids environ, le milieu régénérant devenant alors un véritable solvant du formiate de cellulose. Une telle dissolution, même partielle, est tout à fait préjudiciable aux propriétés mécaniques de la fibre: présence de filaments collés, chute de résistance des filaments attaqués, difficultés de lavage de la fibre, etc ...

De tels problèmes de dissolution parasite étaient d'ailleurs prévisibles, sachant par exemple que des fibres cellulosiques du type viscose sont partiellement ou totalement solubles dans de la soude à 10 % (voir P.H. Hermans, "Physics and Chemistry of Cellulose Fibers", 1st part, Elsevier 1949), ou encore que 5 % de cellulose native se dissolvent dans une solution aqueuse de 8 à 10 % de NaOH (voir T. Yamashiki, Journal of Applied Polymer Science, vol. 44, 691-698, 1992).

Compte-tenu des différents éléments ci-dessus, l'homme du métier était donc tout naturellement enclin à utiliser des solutions aqueuses de soude faiblement concentrées, pour la régénération des fibres en formiate de cellulose.

Cependant, en continuant d'augmenter la concentration en soude du milieu régénérant bien au delà des 5 à 6 % précités, la demanderesse a constaté, de manière tout à fait surprenante, qu'au delà d'un certain seuil de concentration, non seulement les phénomènes de dissolution parasite disparaissaient, mais encore et surtout que certaines propriétés de la fibre régénérée étaient améliorées de manière très sensible, notamment l'allongement à la rupture et l'énergie à la rupture.

En d'autres termes, si un milieu régénérant conventionnel (i.e. faiblement concentré en soude) est certes tout à fait suffisant pour régénérer des fibres en formiate de cellulose, un tel milieu ne permet cependant pas d'obtenir les fibres en cellulose régénérée conformes à l'invention.

Le procédé de l'invention, pour obtenir une fibre en cellulose régénérée conforme à l'invention, par régénération d'une fibre en formiate de cellulose, est caractérisé en ce que le milieu régénérant est une solution aqueuse de soude fortement concentrée, dont la concentration en soude, notée Cs, est supérieure à 16 % (% en poids).

De préférence, on utilise une concentration Cs supérieure à 18 %, et de manière encore plus préférentielle, une concentration comprise entre 22 % et 40 % ; on a en effet constaté que de telles plages de concentration étaient, en règle générale, plus particulièrement bénéfiques à l'allongement rupture de la fibre régénérée, le domaine de concentration optimal se situant entre 22 % et 30 %.

Pour la mise en oeuvre du procédé de régénération de l'invention, on part de préférence d'une fibre en formiate de cellulose conforme à l'invention, ayant notamment un allongement à la rupture Ar supérieur à 6 %.¹⁵

La ligne de régénération consiste concrètement, et de manière classique, en des moyens de régénération, suivis de moyens de lavage, eux-mêmes suivis de moyens de séchage. Tous ces dispositifs ne sont pas critiques pour la mise en oeuvre de l'invention, et l'homme du métier saura les définir sans difficulté. Les moyens de régénération et de lavage peuvent consister notamment en des bains, des tuyaux, des bacs, des cabines, dans lesquels circulent le milieu régénérant ou le milieu de lavage. On peut utiliser par exemple des cabines équipées chacunes de deux cylindres motorisés autour desquels vient s'enrouler la fibre à traiter, cette fibre étant alors douchée avec le milieu liquide employé (régénérant ou lavant).

Les temps de séjour dans les moyens de régénération devront bien sûr être ajustés de manière à régénérer les fibres en formiate de manière substantielle, et à vérifier ainsi la relation suivante sur la fibre régénérée finale:

$$0 < D_S < 2 .$$

L'homme du métier saura ajuster ces temps de séjour, qui, selon les conditions particulières de mise en oeuvre de l'invention, peuvent varier par exemple de 1 à 2 secondes jusqu'à 1 à 2 dizaines de secondes.

Le milieu de lavage est de préférence de l'eau. En effet, après l'opération de régénération ci-dessus, la fibre en cellulose peut être lavée avec son milieu gonflant naturel, c'est-à-dire avec de l'eau, cette dernière présentant la meilleure efficacité de lavage. L'eau est utilisée à température ambiante, ou à une température plus élevée, si nécessaire, pour augmenter la cinétique de lavage. A cette eau de lavage peut être éventuellement ajouté un agent de neutralisation pour la soude non consommée, par exemple de l'acide formique.

Les moyens de séchage peuvent consister par exemple en des tunnels chauffants ventilés à travers lesquels circule la fibre lavée, ou encore en des cylindres chauffants sur lesquels est enroulée la fibre. La température de séchage n'est pas critique, et peut varier dans une large gamme allant notamment de 80°C jusqu'à 240°C ou plus, en fonction des conditions particulières de mise en oeuvre de l'invention, notamment selon les vitesses de passage sur la ligne de régénération. On utilise de préférence une température ne dépassant pas 200°C.

En sortie des moyens de séchage, la fibre est prélevée sur une bobine réceptrice, et on contrôle son taux d'humidité résiduelle. De manière préférentielle, les conditions de séchage (température et durée) seront ajustées de manière à ce que le taux d'humidité résiduelle soit compris entre 10 % et 15 %, de manière encore plus préférentielle de l'ordre de 12 % à 13 % en poids de fibre sèche.

Typiquement, les temps de lavage et de séchage nécessaires varient de quelques secondes à quelques dizaines de secondes, selon les moyens employés et les conditions particulières de réalisation de l'invention. ¹⁶

Au cours du passage à travers la ligne de régénération, on évitera bien sûr des tensions excessives afin de ne pas endommager la fibre d'une part, de ne pas perdre d'autre part une part notable de l'allongement à la rupture potentiel offert par l'emploi du milieu régénérant concentré en soude. Ces tensions sont en général difficilement accessibles à l'intérieur-même des différents moyens employés: elles pourront être contrôlées et mesurées à l'entrée de ces différents moyens, à l'aide de tensiomètres adaptés.

C'est ainsi que si l'on souhaite privilégier l'allongement à la rupture de la fibre régénérée, les contraintes de tension à l'entrée des moyens de régénération, des moyens de lavage et des moyens de séchage, seront choisies de préférence inférieures à 10 cN/tex, et de manière encore plus préférentielle inférieures à 5 cN/tex.

Dans des conditions industrielles réelles de régénération, et notamment pour des hautes vitesses de régénération, les limites inférieures de ces contraintes de tension se situent généralement aux environs de 0,1 à 0,5 cN/tex, des valeurs inférieures n'étant pas réalistes d'un point de vue industriel, et même non souhaitables. On a remarqué en particulier que les propriétés mécaniques des fibres régénérées pouvaient être ajustées plus ou moins en jouant sur ces contraintes de tension.

La vitesse de régénération (notée Vr), c'est-à-dire la vitesse de passage de la fibre à travers la ligne de régénération, peut varier de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de mètres par minute, par exemple jusqu'à 400 ou 500 m/min, voire plus ; de manière avantageuse, cette vitesse Vr est au moins égale à 100 m/min, plus préférentiellement au moins égale à 200 m/min.

Enfin, le procédé de régénération de l'invention est préférentiellement mis en oeuvre en ligne et en continu avec le procédé de filage de l'invention, de telle manière que toute la chaîne de fabrication, de l'extrusion de la solution à travers la filière jusqu'au séchage de la fibre régénérée, soit ininterrompue.

III. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

Les essais décrits ci-après peuvent être soit des essais conformes à l'invention, soit des essais non conformes à l'invention.

III-1. FIBRES EN FORMIATE DE CELLULOSE

A) Fibres conformes à l'invention (tableau 1):

On réalise au total 14 essais de filage de fibres en formiate de cellulose, selon le procédé de filage de l'invention, et en se conformant en particulier aux indications fournies au paragraphes II-1 et II-2 précédents.

L'étape de coagulation et l'étape de lavage neutre de la fibre coagulée sont toutes deux réalisées dans de l'acétone.

Le tableau 1 donne à la fois les conditions particulières de réalisation du procédé de l'invention, et les propriétés des fibres obtenues.

Les abréviations ainsi que les unités utilisées dans ce tableau 1 sont les suivantes:

N° Essai : numéro de l'essai (référencé de A-1 à A-14);

N : nombre de filaments de la fibre;

C : concentration en cellulose dans la solution de filage (% en poids);

DP : degré de polymérisation de la cellulose dans la solution de filage;

Vf : vitesse de filage (en m/min);

Tc : température du milieu coagulant (en °C);

Rs : taux de solvant résiduel dans la fibre à la sortie des moyens de coagulation (% en poids);

σ_c : contrainte de tension subie par la fibre à la sortie des moyens de coagulation (en cN/tex);

Ti : titre de la fibre (en tex);

Te : ténacité de la fibre (en cN/tex);

Mi : module initial de la fibre (en cN/tex);

Ar : allongement à la rupture de la fibre (en %);

Er : énergie à la rupture de la fibre (en J/g);

Ds : degré de substitution de la cellulose en groupes formiate, dans la fibre (en %);

Pour la réalisation de ces essais, on utilise en outre les conditions particulières suivantes:

- toutes les solutions de filage sont préparées à partir de cellulose en poudre (de teneur initiale en eau égale à environ 8 % en poids, de degré de

18

- polymérisation compris entre 500 et 600), d'acide formique et d'acide orthophosphorique (contenant chacun environ 2,5 % en poids d'eau) ;
- ces solutions contiennent (% en poids) de 16 à 22 % de cellulose, de 60 à 65 % d'acide phosphorique, et de 18 à 19 % d'acide formique (total), le rapport pondéral (acide formique/acide phosphorique) initial étant égal à 0,30 environ ;
 - ces solutions sont optiquement anisotropes, et contiennent au total moins de 10 % d'eau (% en poids);
 - le degré de substitution de la cellulose, dans les solutions, est compris entre 40 et 45 % pour les solutions contenant 16 % en poids de cellulose, entre 30 et 40 % pour les autres solutions plus concentrées ;
 - les filières comportent 500 ou 1000 capillaires de forme cylindrique, de diamètre 50 ou 65 µm ;
 - les températures de filage sont comprises entre 40 et 50°C;
 - les valeurs de FEF sont comprises entre 2 et 6 (entre 2 et 4 pour les essais A-1, A-5 à A-9, A-14 ; entre 4 et 6 pour les autres essais);
 - la couche fluide non coagulante est constituée par une couche d'air (épaisseur variant de 10 à 40 mm selon les essais) ;
 - le taux d'acide phosphorique, dans le milieu coagulant, est stabilisé à un niveau inférieur à 10 % (% en poids de milieu coagulant) ;
 - la température de l'acétone de lavage (T_l) est toujours positive, comprise entre 15 et 20°C ;
 - le séchage de la fibre est réalisé à 70°C, par passage sur des cylindres chauffants, avec en complément un soufflage d'azote chauffé à 80°C; le taux d'acétone en sortie des moyens de séchage est inférieur à 0,5 % (% en poids de fibre sèche) ;
 - sur la fibre terminée, i.e. lavée et séchée, le taux d'acide phosphorique résiduel est inférieur à 0,1 % (% en poids de fibre sèche).

Tableau 1

N° ESSAI	N filaments	C %	DP	Vf m/min	Tc °C	Rs %	σ_c cN/tex	Ti tex	Te cN/tex	Mi cN/tex	Ar %	Er J/g	Ds %
A-1	1000	16	440	150	-30	40	0,7	213	53	1075	6,3	15,8	39
A-2	1000	20	430	150	-30	70	2,3	215	64	1405	6,4	18,7	36
A-3	1000	22	430	150	-30	20	0,8	213	75	1720	6,7	23,8	33
A-4	1000	20	430	150	-30	30	1,1	222	74	1540	7,2	24,7	37
A-5	1000	16	450	55	-20	20	1,1	218	73	1565	8,2	29,5	41
A-6	1000	16	440	55	-20	20	0,8	220	63	1205	8,7	26,2	42
A-7	1000	16	440	150	-30	35	0,7	224	48	955	6,5	14,6	42
A-8	1000	16	440	150	-30	35	2,3	217	57	1305	6,9	18,7	40
A-9	1000	16	430	55	-30	10	9,4	213	73	1760	6,4	22,2	42
A-10	500	22	420	150	-30	30	1,0	115	70	1305	6,5	20,4	32
A-11	500	22	420	150	-15	30	1,0	117	76	1365	6,9	23,0	32
A-12	500	22	420	150	-10	30	1,0	118	71	1330	6,8	21,3	32
A-13	500	22	420	150	0	30	1,0	122	67	1375	6,6	20,3	32
A-14	500	16	450	150	-30	35	4,5	112	65	1295	6,5	19,6	42

20

A la lecture du tableau 1, on note en particulier qu'à l'exception de l'essai A-13, la température Tc de l'acétone de coagulation est toujours négative, inférieure à -10°C dans la majorité des cas.

Le DP de la cellulose, dans la solution, est compris entre 400 et 450, ce qui montre notamment une faible dépolymérisation après la mise en solution.

On constate en outre que pour tous les essais du tableau 1, au moins une des conditions préférentielles suivantes est vérifiée:

$$Rs < 100 \% ; \sigma_c < 5 \text{ cN/tex} ,$$

et que ces deux relations sont simultanément vérifiées dans la majorité des cas.

De manière encore plus préférentielle, les deux relations suivantes sont simultanément vérifiées:

$$Rs < 50 \% ; \sigma_c < 2 \text{ cN/tex} .$$

D'autre part, les vitesses de filage sont élevées, puisqu'elles sont égales pour la plupart à 150 m/min.

Toutes les propriétés mécaniques indiquées dans le tableau 1 sont des valeurs moyennes calculées sur 10 mesures, à l'exception du titre (moyenne sur 3 mesures), l'écart-type sur la moyenne (en % de cette moyenne) étant généralement compris entre 1 et 2,5 %.

A la lecture du tableau 1, on constate que toutes les fibres vérifient les relations suivantes:

- $D_s \geq 2$;
- $T_e > 45$;
- $M_i > 800$;
- $A_r > 6$;
- $E_r > 13,5$.

De préférence, pour les fibres en formiate de cellulose de l'invention, les valeurs de D_s sont comprises entre 25 et 50 %. On constate que dans ces exemples, elles sont toutes comprises entre 30 et 45 % : en pratique, elles sont identiques aux valeurs de degrés de substitution mesurées sur les solutions de filage correspondantes.

De manière préférentielle, leur allongement à la rupture A_r est supérieur à 7 % (exemples A-4 à A-6), de manière encore plus préférentielle supérieur à 8 % (exemples A-5 et A-6).

21

Par ailleurs, ces fibres du tableau 1 vérifient pour la plupart les relations préférentielles suivantes:

$$Te > 60 ; Mi > 1200 ; Er > 20 .$$

De manière encore plus préférentielle, au moins une des relations suivantes est vérifiée:

$$Te > 70 ; Mi > 1500 ; Er > 25 .$$

Pour tous les exemples du tableau 1, on constate en outre que la relation suivante est vérifiée:

$$Mi < 1800 .$$

Cependant, des valeurs de module initial particulièrement élevées, par exemple comprises entre 1800 et 2200 cN/tex, voire plus, sont encore accessibles sur les fibres en formiate conformes à l'invention, normalement au détriment de l'allongement à la rupture, en adaptant les paramètres du procédé de filage selon l'invention. Ceci pourra être réalisé notamment en augmentant les contraintes de tensions sur la ligne de filage, par exemple en sortie des moyens de coagulation, pendant le lavage ou encore au cours du séchage de la fibre ; on a observé également que l'emploi de concentrations C relativement élevées, notamment comprises entre 24 et 30 %, étaient favorables à l'obtention de modules initiaux et de ténacités très élevés.

B) Fibres non conformes à l'invention (tableau 2):

On réalise 5 essais de filage (référencés de B-1 à B-5) de fibres en formiate de cellulose, selon un procédé de filage non conforme à l'invention.

Les conditions générales et particulières utilisées pour le filage sont les mêmes que celles utilisées pour les fibres du tableau 1 précédent, à une exception près: l'étape de lavage neutre de la fibre coagulée est réalisée avec de l'eau (comme dans la demande WO 85/05115 précitée), et non avec de l'acétone. Cette eau de lavage est de l'eau industrielle, à une température voisine de 15°C. D'autre part les fibres contiennent de 250 à 1000 filaments.

Le tableau 2 donne à la fois les conditions particulières de réalisation du procédé de l'invention, et les propriétés des fibres obtenues. Les abréviations ainsi que les unités utilisées dans ce tableau 2 sont les mêmes que pour le tableau 1 précédent.

Tableau 2

N° ESSAI	N filaments	C %	DP	Vf m/min	Tc °C	Rs %	σ_c cN/tex	Ti tex	Te cN/tex	Mi cN/tex	Ar %	Er J/g	Ds %
B-1	500	16	450	200	-20	60	0,9	110	67	2050	5,2	18,9	42
B-2	1000	22	420	150	-30	25	0,8	220	78	2150	5,1	20,6	32
B-3	500	16	450	200	-30	60	0,5	110	60	1940	4,4	13,9	40
B-4	250	22	450	150	-20	120	1,0	56	83	2810	4,0	17,5	33
B-5	750	16	420	200	-30	60	0,9	168	59	1685	4,7	14,6	42

23

On note que ces fibres du tableau 2, filées selon la méthode enseignée par la demande WO 85/05115 précitée, peuvent présenter des caractéristiques tout à fait intéressantes de ténacité et de module initial ; en particulier, après une étape de régénération conventionnelle selon l'art antérieur (solution aqueuse de NaOH faiblement concentrée), elles peuvent être transformées en des fibres régénérées possédant de très hautes ténacités (110 à 120 cN/tex, voire plus) combinées à de très hautes valeurs de module initial (3000 à 3500 cN/tex, voire plus).

Néanmoins, aucune de ces fibres du tableau 2 n'est conforme à l'invention, la relation suivante n'étant pas vérifiée:

$$Ar > 6.$$

III-2. FIBRES EN CELLULOSE REGENEREE

A) Fibres conformes à l'invention (tableau 3):

On réalise au total 23 essais de régénération de fibres en formiate de cellulose, conformément au procédé de régénération de l'invention, selon les indications fournies au paragraphe II-3 précédent.

Tous ces essais de régénération sont conduits en ligne et en continu avec l'opération de filage, cette dernière étant réalisée conformément au procédé de filage de l'invention: en particulier, l'étape de coagulation et l'étape de lavage neutre de la fibre coagulée sont toutes deux réalisées dans de l'acétone.

Le milieu régénérant est une solution aqueuse de soude, dont la concentration Cs est dans tous les cas supérieure à 16 %.

Le tableau 3 donne à la fois des conditions particulières de réalisation du procédé de l'invention, et les propriétés des fibres obtenues.

Les abréviations ainsi que les unités utilisées dans ce tableau 3 sont les suivantes:

N° Essai : numéro de l'essai (référencé de C-1 à C-23);

N : nombre de filaments de la fibre régénérée;

Cs : concentration en soude du milieu régénérant (% en poids);

Vr : vitesse de régénération (en m/min);

T_I : titre de la fibre (en tex);

T_E : ténacité de la fibre (en cN/tex);

M_I : module initial de la fibre (en cN/tex);

A_R : allongement à la rupture de la fibre (en %);

E_R : énergie à la rupture de la fibre (en J/g);

Pour la réalisation de ces essais, on utilise en outre les conditions particulières suivantes:

- les fibres en formiate de cellulose de départ, dont un échantillon (quelques centaines de mètres) a été systématiquement prélevé en sortie des moyens de filage, pour contrôle de leurs propriétés mécaniques, sont toutes conformes à l'invention ; en particulier, elles possèdent toutes un allongement à la rupture supérieur à 6 % ;
- le milieu régénérant utilisé est à température ambiante (environ 20°C) ;
- les moyens de régénération, de lavage, et de séchage sont constitués par des cabines équipées de cylindres motorisés sur lesquels vient s'enrouler la fibre à traiter ;
- la régénération étant opérée en ligne et en continu avec le filage, la vitesse de régénération V_r indiquée au tableau 3 (de 55 à 200 m/min) est donc égale à la vitesse de filage V_f ;
- le lavage est réalisé avec de l'eau industrielle à une température de 15°C environ ;
- le séchage de la fibre lavée est réalisé sur des cylindres chauffants, à différentes températures variant de 80°C à 240°C, selon le schéma particulier ci-après: de 80°C à 120°C pour les essais C-2, C-3, C-5, C-10, C-17 ; à 240°C pour l'essai C-11 ; de 160°C à 190°C pour les autres essais ;
- les contraintes de tension mesurées à l'entrée des moyens de régénération, de lavage, et de séchage sont toujours inférieures à 10 cN/tex, dans la majorité des cas inférieures à 5 cN/tex, sauf pour les essais C-7, C-9, C-15 où l'on a mesuré une tension égale ou supérieure à 5 cN/tex à l'entrée d'au moins un des moyens ci-dessus ; ces contraintes de tension sont inférieures à 2 cN/tex à chaque entrée des trois moyens énoncés ci-dessus (régénération, lavage et séchage) pour un grand nombre d'essais: C-2 à C-5, C-10 à C-11, C-13 à C-14, C-16 à C-23 ;
- les temps de séjour dans les moyens de régénération sont de l'ordre de 15 s, comme dans les moyens de lavage, alors qu'ils sont de l'ordre de 10 s dans les moyens de séchage ;
- à la sortie des moyens de séchage, les fibres présentent un taux d'humidité résiduelle de l'ordre de 12 % à 13 % (% en poids de fibre sèche).

Tableau 3

N° ESSAI	N filaments	Cs %	V _r m/min	T _I tex	T _E cN/tex	M _I cN/tex	A _R %	E _R J/g
C-1	500	18	150	92	100	2295	6,8	33,3
C-2	500	20	200	91	79	2020	6,7	26,5
C-3	1000	24	55	186	73	1815	6,2	22,0
C-4	1000	24	55	183	82	1775	8,4	33,9
C-5	500	30	200	90	81	1780	7,8	30,6
C-6	1000	30	150	176	85	1905	7,2	29,9
C-7	1000	30	150	179	104	2360	7,2	36,1
C-8	500	30	150	90	97	2080	7,3	34,6
C-9	500	30	150	90	98	2170	7,0	33,4
C-10	500	30	150	93	83	1990	7,3	30,3
C-11	500	30	150	90	89	2075	7,4	32,6
C-12	500	30	150	98	99	2335	6,9	33,7
C-13	500	30	200	90	81	1690	7,9	30,8
C-14	1000	30	200	180	73	1565	7,7	26,9
C-15	1000	30	150	180	82	1845	7,7	33,9
C-16	1000	30	150	178	97	2245	7,3	34,5
C-17	1000	40	200	90	81	2055	6,9	28,4
C-18	500	30	200	89	108	2540	6,6	34,6
C-19	500	30	200	136	99	2270	7,2	35,0
C-20	500	30	200	181	90	2000	7,6	33,1
C-21	500	30	200	91	107	2580	6,5	34,1
C-22	500	30	200	85	102	2450	6,8	34,3
C-23	500	30	200	97	87	2210	6,8	30,6

26

Une mesure du degré de substitution, comme indiqué au paragraphe I-2.2, a montré que toutes les fibres du tableau 3 ont une valeur de D_S comprise entre 0 et 2 %, dans la grande majorité des cas entre 0,1 et 1 %.

Comme pour les résultats précédents, toutes les propriétés mécaniques indiquées dans le tableau 3 sont des valeurs moyennes calculées sur 10 mesures, à l'exception du titre (moyenne sur 3 mesures), l'écart-type sur ces différentes moyennes (en % de la moyenne) étant généralement compris entre 1 et 2,5 %.

On constate que les fibres régénérées du tableau 3 vérifient toutes les relations suivantes:

- $T_E > 60$;
- $M_I > 1000$;
- $A_R > 6$;
- $E_R > 17,5$.

De manière préférentielle, leur allongement à la rupture A_R est supérieur à 7 % (exemples C-4 à C-11, C-13 à C-16, C-19 et C-20), de manière encore plus préférentielle supérieur à 8 % (exemple C-4).

La meilleure valeur d'allongement à la rupture ($A_R = 8,4$ % pour l'essai C-4) a été notamment obtenue par filage et régénération en ligne d'une solution contenant 16 % en poids de cellulose et dont le DP était égal à 420 environ. L'échantillon de fibre en formiate correspondante, prélevé en sortie de filage pour mesure des propriétés mécaniques, a montré les propriétés suivantes:

$$D_s = 40 ; T_E = 60 ; M_I = 1290 ; A_R = 8,4 ; E_R = 25,3 .$$

Par ailleurs, la grande majorité des fibres du tableau 3 vérifient les relations suivantes:

$$T_E > 80 ; M_I > 1500 ; E_R > 25 ,$$

un grand nombre d'entre elles vérifiant au moins une des relations suivantes:

$$T_E > 100 ; M_I > 2000 ; E_R > 30 .$$

On note en particulier des ténacités particulièrement élevées (égales ou supérieures à 100 cN/tex) dans le cas des essais C-1, C-7, C-18, C-21 et C-22, combinées à de hautes valeurs d'allongement et d'énergie à la rupture, voire même à de hautes valeurs de module initial, supérieures à 2400 cN/tex dans le cas des essais C-18, C-21 et C-22.

27

Pour tous les exemples du tableau 3, on constate en outre que la relation suivante est vérifiée:

$$M_I < 2600 .$$

Cependant, des valeurs de module initial particulièrement élevées, par exemple comprises entre 2600 et 3000 cN/tex, sont encore accessibles sur les fibres régénérées conformes à l'invention, normalement au détriment de l'allongement à la rupture, en adaptant les paramètres du procédé de régénération selon l'invention. Ceci pourra être réalisé notamment en augmentant les contraintes de tensions sur la ligne de régénération, ou encore en sélectionnant des fibres de départ (en formiate de cellulose) présentant déjà des valeurs particulièrement élevées de module initial, par exemple entre 1800 et 2200 cN/tex.

Si pour la majorité des exemples du tableau 3, le titre filamentaire (titre de la fibre T_I divisé par le nombre N de filaments) est égal à 1,8 dtex (decitex) environ (titre filamentaire le plus courant pour les fibres cellulosiques), ce dernier peut varier dans une large mesure, par exemple de 1,4 dtex à 4,0 dtex, voire plus, en ajustant de manière connue les conditions de filage. A titre d'exemple, les fibres régénérées des essais C-19 et C-20 possèdent, respectivement, un titre filamentaire de 2,9 dtex et de 3,6 dtex. De manière générale, on a observé une augmentation de l'allongement à la rupture A_R , combinée à une diminution de la ténacité T_E et du module initial M_I , lorsque le titre filamentaire augmente.

B) Fibres non conformes à l'invention (tableau 4):

On réalise au total 9 essais de régénération de fibres en formiate de cellulose (référencés de D-1 à D-9), selon un procédé de régénération non conforme à l'invention.

Les conditions de régénération sont les mêmes que celles utilisées pour les fibres conformes à l'invention du tableau 3 précédent, à une exception près: le milieu régénérant est une solution aqueuse de soude dont la concentration en soude Cs est au plus égale à 16 %.

Le tableau 4 donne à la fois les conditions particulières de réalisation du procédé de l'invention, et les propriétés des fibres obtenues. Les abréviations ainsi que les unités utilisées dans ce tableau 4 sont les mêmes que pour le tableau 3 précédent.

Tableau 4

N° ESSAI	N filaments	Cs %	V _r m/min	T _I tex	T _E cN/tex	M _I cN/tex	A _R %	E _R J/g
D-1	1000	1	100	184	85	2280	5,6	23,6
D-2	250	1,5	100	46	76	2600	4,8	17,9
D-3	500	3	150	98	84	2315	5,2	21,7
D-4	500	6	150	98	67	1895	4,4	14,3
D-5	500	12	150	108	73	1975	5,0	17,8
D-6	500	16	200	93	63	1750	5,9	18,6
D-7	500	1	200	90	103	2750	5,6	29,0
D-8	500	1,5	200	85	107	3050	4,8	25,3
D-9	500	1,7	200	87	111	2970	5,0	27,4

29

Toutes les fibres obtenues sont bien régénérées, dans la mesure où, après contrôle, les valeurs de degré de substitution D_S sont toujours inférieures à 2 %, plus précisément comprises entre 0,1 % et 1,0 %.

Ces fibres du tableau 4 peuvent présenter des caractéristiques particulièrement élevées de ténacité et de module initial (voir notamment D-7 à D-9), mais on constate qu'aucune d'entre elles n'est conforme à l'invention, la relation suivante n'étant pas vérifiée:

$$A_R > 6.$$

Dans les exemples D-4 et D-5 ($C_s = 6\%$ et 12%), on a observé notamment une dissolution partielle à la surface des filaments, conduisant à la présence de filaments mariés, à un mauvais état général de la fibre entraînant de très grosses difficultés pour réaliser un lavage neutre. Dans l'exemple D-6, les mêmes phénomènes ont été rencontrés, mais à un degré moindre: on est ici aux limites du procédé de l'invention ($C_s = 16\%$), et on note en particulier un allongement à la rupture très proche de 6 %.

Une comparaison des exemples D-3 et C-12 (tableau 3) s'avère tout à fait intéressante, dans la mesure où les opérations de régénération ont été conduites sur une même fibre en formiate de cellulose et, à l'exception de la concentration en soude du milieu régénérant (3 % pour l'essai D-3, 30 % pour l'essai C-12), dans des conditions particulières rigoureusement identiques.

On constate en effet que par rapport à une régénération conventionnelle avec une solution de soude faiblement concentrée (essai D-3), le procédé de l'invention (essai C-12) a permis d'améliorer de manière très sensible les valeurs de ténacité (augmentation de 18 %), d'allongement à la rupture (augmentation de 33 %), d'énergie à la rupture (augmentation de 55 %), sans modification notable de la valeur de module initial.

Toutes les fibres des tableaux 1 à 4 précédents, en formiate de cellulose ou en cellulose régénérée, qu'elles soient conformes ou non à l'invention, présentent une structure et une morphologie typiques de produits filés à partir d'une solution cristallique, telles que décrites notamment dans la demande de base WO 85/05115.

En particulier, lorsqu'on étudie leurs filaments avec un microscope optique ou un microscope électronique à balayage, on observe une morphologie telle que chaque filament est constitué au moins en partie par des couches emboîtées les unes dans les autres entourant l'axe du filament ; on constate en outre que dans chaque couche, en général, la direction optique et la direction de cristallisation varient de manière quasi-périodique le long de l'axe du filament. Une telle structure ou morphologie est décrite couramment dans la littérature sous le nom de "structure en bande".

C) Autres propriétés des fibres en cellulose régénérée conformes à l'invention - Utilisation en pneumatique:

Outre les propriétés mécaniques améliorées exposées précédemment, les fibres en cellulose régénérée de l'invention présentent de nombreux autres avantages lorsqu'on les compare aux fibres décrites dans la demande de base WO 85/05115 précitée d'une part, aux fibres conventionnelles du type rayonne d'autre part.

C-1. Comparaison avec les fibres en cellulose régénérée selon WO 85/05115:

Comparées aux fibres décrites dans la demande de base WO 85/05115, les fibres de l'invention présentent notamment une résistance à la fatigue très sensiblement améliorée, tant en test laboratoire qu'en roulage pneumatique.

Endurance en compression (test laboratoire):

Pour des fibres techniques, destinées notamment à renforcer des structures de pneumatiques, la résistance à la fatigue peut être analysée en soumettant des assemblages de ces fibres à divers tests de laboratoire connus, notamment au test de fatigue connu sous le nom de "Disc Fatigue Test" (voir par exemple US 2 595 069, norme ASTM D885-591 révisée 67T).

Ce test bien connu de l'homme du métier (voir par exemple US 4 902 774) consiste essentiellement à incorporer des retors des fibres à tester, préalablement encollés, dans des blocs de caoutchouc, puis, après cuisson, à fatiguer les éprouvettes de gomme ainsi constituées en compression, entre deux disques tournants, un très grand nombre de cycles (par exemple entre 100 000 et 1 000 000 cycles). Après fatigue, les retors sont extraits des éprouvettes et leur force rupture résiduelle est comparée à la force rupture de retors témoins extraits d'éprouvettes non fatiguées.

Les fibres de l'invention, comparées aux fibres de la demande de base WO 85/05115, montrent systématiquement une endurance nettement améliorée au "Disc Fatigue Test".

A titre d'exemple, des fibres selon l'invention présentant un allongement à la rupture préférentiel supérieur à 7 %, ainsi que des fibres selon la demande WO 85/05115 ayant toutes un allongement à la rupture inférieur à 5 %, ont été assemblées pour former des retors (de type "A" et "B", respectivement) ayant la même formule 180x2 (tex) 420/420 (t/m).

De manière connue, une telle formule signifie que chaque retors est constitué par deux filés (fibres multifilamentaires), ayant chacun un titre de 180 tex avant torsion, qui sont d'abord tordus individuellement à 420 t/m

34

dans une direction au cours d'une première étape, puis tordus les deux ensemble à 420 t/m en sens inverse au cours d'une seconde étape. Pour un tel retors, l'angle d'hélice est de 27° environ et le coefficient de torsion (ou encore facteur de torsion) K est d'environ 215, avec:

$$K = \text{Torsion du retors (en t/m)} \times [\text{Titre du retors (en tex)} / 1520]^{1/2}.$$

(densité cellulose : 1,52)

Plusieurs retors du type "A" (selon l'invention) et du type "B" (selon WO 85/05115) ont été soumis au "Disc Fatigue Test" ci-dessus (6 heures à 2700 cycles/min, avec un taux de compression maximal de l'éprouvette de 16 % environ à chaque cycle) ; on a enregistré, sur les retors extraits, les déchéances de force-rupture qui suivent (données en valeurs relatives, avec une base 100 pour la déchéance maximale enregistrée sur un retors du type "B"):

- retors type "A" : 25 à 40 ;
- retors type "B" : 70 à 100 .

La résistance à la fatigue des fibres régénérées de l'invention est donc nettement améliorée - d'un facteur deux à trois en moyenne - par rapport aux fibres régénérées de la demande initiale WO 85/05115.

Endurance en pneumatique:

La capacité de fibres techniques à renforcer des pneumatiques peut être analysée, de manière connue, en renforçant une nappe de caoutchouc avec des retors des fibres à tester, préalablement encollés, en incorporant le tissu ainsi constitué dans une structure de pneumatique, par exemple dans une armature de nappe carcasse, puis en soumettant le pneumatique ainsi renforcé à un test de roulage.

De tels tests de roulage sont largement connus de l'homme du métier, ils peuvent être par exemple mis en oeuvre sur des machines automatiques permettant de faire varier un grand nombre de paramètres (pression, charge, température ...) au cours du roulage. Après roulage, les retors sont extraits du pneumatique testé, et leur force-rupture résiduelle est comparée à celle de retors témoins extraits de pneumatiques témoins n'ayant pas subi le roulage.

On a constaté que les fibres de l'invention, lorsqu'elles sont utilisées pour renforcer une carcasse radiale de pneumatique, montrent une endurance qui est nettement améliorée par rapport aux fibres selon WO 85/05115. En particulier, on a observé que là où des fibres selon l'art antérieur ne résistaient pas (rupture des retors du type "B" ci-dessus), en raison de

32

conditions de roulage particulièrement sévères, les fibres de l'invention (retors du type "A" ci-dessus) ne montraient quasiment pas de déchéance, même après plusieurs dizaines de milliers de kilomètres.

C-2. Comparaison avec les fibres conventionnelles du type rayonne:

En plus de leurs propriétés mécaniques en extension nettement plus élevées, les fibres régénérées de l'invention présentent d'autres caractéristiques tout à fait avantageuses, comparées aux fibres rayonne conventionnelles.

Résistance à l'humidité:

La résistance à l'humidité des fibres cellulaires peut être analysée à l'aide de divers tests connus, un test simple consistant par exemple à tremper complètement les fibres dans un bain d'eau, pendant un temps déterminé, puis à mesurer la force-rupture des fibres à l'état mouillé, en les tractionnant immédiatement en sortie du bain d'eau après les avoir simplement égouttées.

Après 24 heures de stockage dans l'eau à température ambiante, on constate que la force-rupture à l'état mouillé, pour les fibres de l'invention, représente 80 à 90 %, selon les cas, de la force-rupture nominale (ie à l'état sec, mesurée comme indiqué au paragraphe I-4.). Pour les fibres rayonne, elle ne représente plus que 60 % environ de la force-rupture nominale.

Les fibres de l'invention sont donc nettement moins sensibles à l'humidité que les fibres rayonne conventionnelles, elles présentent une meilleure stabilité dimensionnelle en milieu humide.

Propriétés mécaniques sur retors:

Les fibres de l'invention peuvent être assemblées, comme décrit précédemment, pour former des assemblages de renforcement à hautes ou très hautes propriétés mécaniques, notamment des retors dont la construction peut être adaptée dans une très large mesure en fonction de l'application envisagée. On sait par exemple qu'une augmentation de la torsion, i.e. de l'angle d'hélice, améliore généralement l'endurance du retors, augmente son allongement à la rupture, tout en étant cependant préjudiciable à sa ténacité et à son module en extension.

Même pour de très hautes torsions, correspondant par exemple à un angle d'hélice de l'ordre de 29-30°, qui confèrent aux retors d'excellentes propriétés d'endurance, les fibres de l'invention, à l'état retordu, possèdent une ténacité qui est encore supérieure à la ténacité de fibres rayonne non retordues.

A titre d'exemple, les retors conformes à l'invention, préparés selon des méthodes de retordage connues à partir des fibres de l'invention, présentent, lorsqu'on fait varier l'angle d'hélice du retors de 20 jusqu'à 30 degrés, une ténacité qui peut varier de 75-80 cN/tex jusqu'à 45-50 cN/tex, par exemple une ténacité de l'ordre de 58-66 cN/tex pour un angle d'hélice de 23-24° (K = 180 environ), ou de 53-57 cN/tex pour un angle d'hélice de 26-27° (K = 215 environ), ainsi qu'un allongement à la rupture pouvant atteindre des valeurs proches de 10 %, voire supérieures.

Ainsi, les ténacités des retors conformes à l'invention, à torsion équivalente (même angle d'hélice), sont généralement largement supérieures aux ténacités sur retors pouvant être obtenues à partir de fibres du type rayonne dont la ténacité ne dépasse guère, de manière connue, 45-50 cN/tex avant retordage. On pourra donc les utiliser en moindre quantité dans des articles habituellement renforcés par des fibres rayonne conventionnelles.

Endurance en pneumatique:

Pour des conditions de roulage réelles, mises en oeuvre sur des véhicules de tourisme équipés de pneumatiques de dimension 165/70 R 13, on a constaté de manière inattendue que des fibres de l'invention (malgré une structure nettement plus rigide et plus cristallisée puisqu'elles sont issues d'une phase cristal liquide), révélaient tout au long des tests de roulage (par exemple contrôle tous les 5 000 km, de 20 000 à 80 000 km) une endurance identique à celle d'une fibre rayonne conventionnelle, pour une construction de retors identique.

Modules en extension:

Les fibres de l'invention, dont la caractéristique première est un allongement à la rupture amélioré, possèdent un module initial qui reste tout à fait élevé (par exemple 1500 à 2600 cN/tex environ dans le tableau 3), dans tous les cas très nettement supérieur à celui des fibres rayonne conventionnelles (1000 cN/tex environ, de manière connue).

Cette supériorité des fibres de l'invention en terme de module, qui se retrouve bien entendu sur les assemblages de renforcement de ces fibres, peut être tout à fait avantageuse pour des articles renforcés habituellement par des fibres techniques rayonne conventionnelles, en offrant à de tels articles la possibilité d'une stabilité dimensionnelle améliorée : en effet, pour une même variation $\Delta(F)$ de la charge ou force "F" s'exerçant sur un assemblage de chaque type, l'assemblage conforme à l'invention subira une variation $\Delta(A)$ de longueur ou d'allongement "A" nettement moindre.

En conclusion, une comparaison des résultats de l'invention avec ceux décrits dans la demande WO 85/05115, tant pour les fibres en formiate de cellulose que pour les fibres en cellulose régénérée, montre que l'invention a permis non seulement d'augmenter de manière très sensible les valeurs d'allongement à la rupture, qui sont plus que doublées dans certains cas, mais encore de maintenir les valeurs de ténacité à un niveau très élevé, voire même de les améliorer dans de nombreux cas.

L'avantage d'un tel résultat doit être particulièrement souligné.

L'amélioration apportée par l'invention ne consiste pas en un simple déplacement vers un autre optimum d'une combinaison donnée [ténacité-allongement à la rupture], avec une énergie à la rupture restant sensiblement la même (surface totale sous la courbe de traction Force-Allongement restant sensiblement constante) ; elle consiste en fait en une amélioration très sensible de toute combinaison [ténacité-allongement à la rupture], permettant en quelque sorte de "prolonger" les courbes Force-Allongement obtenues pour les fibres de la demande initiale WO 85/05115, et d'obtenir ainsi une énergie à la rupture très nettement améliorée (surface augmentée sous la courbe Force-Allongement).

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux exemples précédemment décrits.

C'est ainsi par exemple que différents constituants peuvent être éventuellement ajoutés aux constituants de base précédemment décrits (cellulose, acide formique, acide phosphorique, acétone, soude), sans que l'esprit de l'invention soit modifié.

C'est ainsi que le terme "formiate de cellulose" utilisé dans ce document couvre les cas où les groupes hydroxyle de la cellulose sont substitués par d'autres groupes que les groupes formate, en plus de ces derniers, par exemple des groupes esters, notamment des groupes acétate, le degré de substitution de la cellulose en ces autres groupes étant de préférence inférieur à 10 %.

Les constituants supplémentaires, de préférence chimiquement non réactifs avec les constituants de base, peuvent être par exemple des plastifiants, des ensimages, des colorants, des polymères autres que la cellulose susceptibles éventuellement d'être estérifiés pendant la réalisation de la solution. Il peut s'agir également de divers additifs permettant par exemple d'améliorer la filabilité des solutions de filage, les propriétés d'usage des fibres obtenues, l'adhésivité de ces fibres à une matrice de gomme.

L'invention couvre également les cas où on utilise une filière constituée de un ou plusieurs capillaires non cylindriques, de formes diverses, par exemple d'un seul capillaire en forme de fente, le terme "fibre" utilisé dans la description et les revendications devant alors être entendu dans un sens plus général, pouvant inclure notamment le cas d'un film en formiate de cellulose ou d'un film en cellulose régénérée.

REVENDICATIONS

1. Fibre en formiate de cellulose, caractérisée par les relations suivantes :

- $D_s \geq 2$;
- $T_e > 45$;
- $M_i > 800$;
- $A_r > 6$;
- $E_r > 13,5$,

D_s étant le degré de substitution de la cellulose en groupes formiate (en %), T_e étant sa ténacité en cN/tex, M_i étant son module initial en cN/tex, A_r étant son allongement à la rupture en %, E_r étant son énergie à la rupture en J/g.

2. Fibre selon la revendication 1, caractérisée par la relation suivante :

$$A_r > 7 .$$

3. Fibre selon la revendication 2, caractérisée par la relation suivante :

$$A_r > 8 .$$

4. Fibre selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par les relations suivantes:

$$T_e > 60 ; M_i > 1200 ; E_r > 20 .$$

5. Fibre selon la revendication 4, caractérisée par au moins une des relations suivantes:

$$T_e > 70 ; M_i > 1500 ; E_r > 25 .$$

6. Procédé de filage d'une solution de formiate de cellulose dans un solvant à base d'acide phosphorique, selon la méthode de filage dite de "dry-jet-wet spinning", pour obtenir une fibre conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'étape de coagulation de la fibre et l'étape de lavage neutre de la fibre coagulée sont toutes deux réalisées dans de l'acétone.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la température de l'acétone de coagulation est négative, et en ce que la température de l'acétone de lavage est positive.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'on a les relations suivantes:

$$T_c < -10^\circ\text{C} ; T_l > +10^\circ\text{C} .$$

T_c étant la température de l'acétone de coagulation et T_l étant la température de l'acétone de lavage.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisé en ce qu'au moins une des caractéristiques suivantes est vérifiée:

- a) le taux de solvant résiduel dans la fibre, à la sortie des moyens de coagulation (noté R_s), est inférieur à 100 % en poids de fibre sèche ;
- b) la contrainte de tension subie par la fibre à la sortie des moyens de coagulation (notée σ_c) est inférieure à 5 cN/tex.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par les relations suivantes :

$$R_s < 50 \% ; \sigma_c < 2 \text{ cN/tex} .$$

11. Fibre en cellulose régénérée à partir du formiate de cellulose, caractérisée par les relations suivantes:

- $0 < D_S < 2$;
- $T_E > 60$;
- $M_I > 1000$;
- $A_R > 6$;
- $E_R > 17,5$,

D_S étant le degré de substitution de la cellulose en groupes formiate (en %), T_E étant sa ténacité en cN/tex, M_I étant son module initial en cN/tex, A_R étant son allongement à la rupture en %, E_R étant son énergie à la rupture en J/g.

12. Fibre selon la revendication 11, caractérisée par la relation suivante:

$$A_R > 7 .$$

13. Fibre selon la revendication 12, caractérisée par la relation suivante:

$$A_R > 8 .$$

14. Fibre selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisée par les relations suivantes:

$$T_E > 80 ; M_I > 1500 ; E_R > 25 .$$

15. Fibre selon la revendication 14, caractérisée par au moins une des relations suivantes:

$$T_E > 100 ; M_I > 2000 ; E_R > 30 .$$

16. Procédé pour obtenir une fibre en cellulose régénérée conforme à l'une quelconque des revendications 11 à 15, par passage d'une fibre en formiate de cellulose dans un milieu régénérant, lavage, puis séchage, caractérisé en ce que le milieu régénérant est une solution aqueuse de soude dont la concentration en soude, notée C_s , est supérieure à 16 % (% en poids).

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'on a la relation suivante:

$$C_s > 18 \% ;$$

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce qu'on a la relation suivante:

$$C_s > 22 \% ;$$

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 18, caractérisé en ce que les contraintes de tension subies par la fibre, à l'entrée des moyens de régénération, des moyens de lavage et des moyens de séchage, sont inférieures à 10 cN/tex.

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que les contraintes de tension sont inférieures à 5 cN/tex.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 20, caractérisé en ce que l'on part d'une fibre en formiate de cellulose conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 5.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 21, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre en ligne et en continu avec le procédé conforme à l'une quelconque des revendications 6 à 10.

23. Assemblage de renforcement comportant au moins une fibre en formiate de cellulose selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 et/ou au moins une fibre en cellulose régénérée selon l'une quelconque des revendications 11 à 15.

24. Article renforcé par au moins une fibre en formiate de cellulose selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 et/ou au moins une fibre en cellulose régénérée selon l'une quelconque des revendications 11 à 15 et/ou au moins un assemblage selon la revendication 23.

25. Article selon la revendication 24, caractérisé en ce qu'il est une enveloppe de pneumatique.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 96/03444

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 D01F2/28 D01F2/00 C08L1/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 D01F C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,85 05115 (MICHELIN RECH TECH) 21 November 1985 cited in the application see the whole document ---	1-25
A	FR,A,2 465 763 (ASAHI CHEMICAL IND) 27 March 1981 -----	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 November 1996

Date of mailing of the international search report

04.12.96

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Tarrida Torrell, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 96/03444

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A-8505115	21-11-85	AU-B-	580060	22-12-88
		AU-A-	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
<hr/>				
FR-A-2465763	27-03-81	JP-C-	1195919	12-03-84
		JP-A-	56045930	25-04-81
		JP-B-	58026373	02-06-83
		JP-C-	1195920	12-03-84
		JP-A-	56045929	25-04-81
		JP-B-	58026372	02-06-83
		CA-A-	1133658	19-10-82
		DE-A-	3035084	26-03-81
		DE-A-	3050992	04-07-85
		SE-B-	446455	15-09-86
		SE-A-	8006589	22-03-81
		US-A-	4370168	25-01-83
		US-A-	4486119	04-12-84
<hr/>				

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/EP 96/03444

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 D01F2/28 D01F2/00 C08L1/10

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 D01F C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERÉS COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications vues
A	WO,A,85 05115 (MICHELIN RECH TECH) 21 Novembre 1985 cité dans la demande voir le document en entier ---	1-25
A	FR,A,2 465 763 (ASAHI CHEMICAL IND) 27 Mars 1981 -----	

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

1 Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

27 Novembre 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04.12.96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Tarrida Torrell, J

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/EPO 96/03444

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO-A-8505115	21-11-85	AU-B- AU-A- CA-A- DE-A- EP-A- FI-C- FI-B- NO-B- NO-A- US-A-	580060 4236685 1274952 3561821 0179822 91089 93557 177792 950109 4839113	22-12-88 28-11-85 09-10-90 14-04-88 07-05-86 10-05-94 13-01-95 14-08-95 23-12-85 13-06-89
FR-A-2465763	27-03-81	JP-C- JP-A- JP-B- JP-C- JP-A- JP-B- CA-A- DE-A- DE-A- SE-B- SE-A- US-A- US-A-	1195919 56045930 58026373 1195920 56045929 58026372 1133658 3035084 3050992 446455 8006589 4370168 4486119	12-03-84 25-04-81 02-06-83 12-03-84 25-04-81 02-06-83 19-10-82 26-03-81 04-07-85 15-09-86 22-03-81 25-01-83 04-12-84