PCT ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

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

(51) Classification internationale des brevets [5] : **C08L 1/10, D01F 2/28, C08J 3/09, 5/18, B60C 9/00** — **A1**

(11) Numéro de publication internationale: **WO 94/17136**

(43) Date de publication internationale: 4 août 1994 (04.08.94)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/CH94/00017

(22) Date de dépôt international: 26 janvier 1994 (26.01.94)

(30) Données relatives à la priorité:
93/01121 27 janvier 1993 (27.01.93) FR

(71) Déposant *(pour tous les Etats désignés sauf US)*: MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. [CH/CH]; 10-12, route Louis-Braille, CH-1763 Granges-Pacot (CH).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants *(US seulement)*: MERALDI, Jean-Paul [CH/CH]; Giblenstrasse 53, CH-8049 Zürich (CH). CIZEK, Vlastimil [CH/CH]; Frohbühlstrasse 9, CH-8052 Zürich (CH). HUSTON, Rima [CH/CH]; Tramstrasse 91, CH-8050 Zürich (CH).

(81) Etats désignés: AU, BR, CA, CN, FI, JP, KR, RU, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Publiée
Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: CELLULOSE FORMATE-BASED COMPOSITION FOR PREPARING FIBRES OR FILMS

(54) Titre: COMPOSITION, SUSCEPTIBLE DE DONNER DES FIBRES OU DES FILMS, A BASE DE FORMIATE DE CELLULOSE

(57) Abstract

A cellulose formate-based composition for preparing fibres or films, comprising one or more compounds selected from the group consisting of alkylsulphoxides, lactams, acyclic amides and cyclic urea derivatives as the solvent. A method for preparing said fibres and films, and a regenerated cellulose fibre with a degree of formate group substitution lower than 3 %, for use in textile applications or in reinforcing tyre treads, are also disclosed.

(57) Abrégé

Composition à base de formiate de cellulose, susceptible de donner des fibres ou des films, comportant comme solvant un ou plusieurs composés choisis dans le groupe constitué par les alkylsulfoxydes, les lactames, les amides acycliques, les dérivés cycliques de l'urée. Procédé pour obtenir ces fibres et ces films. Fibre en cellulose régénérée dont le degré de substitution en groupes formiate est inférieur à 3 %. Cette fibre peut être utilisée pour applications textiles ou pour renforcer des enveloppes de pneumatiques.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

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

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

COMPOSITION, SUSCEPTIBLE DE DONNER DES FIBRES OU DES FILMS, à BASE DE FORMIATE DE CELLULOSE

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

La réalisation de viscose et de rayonne est connue depuis très longtemps. Le procédé pour obtenir ces fibres est un procédé au mouillé qui a des caractéristiques importantes de pollution.

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

On a proposé de dissoudre directement la cellulose dans des amines tertiaires N-oxydes, notamment le N-oxyde de N-méthylmorpholine, comme décrit par exemple dans US-A-4 416 698, DD 298 653. Ces solvants ont la caractéristique de se décomposer facilement en donnant des peroxydes qui peuvent conduire à des explosions et provoquer la dégradation de la cellulose.

Il est connu de préparer des fibres de cellulose par dissolution de cellulose dans un mélange de N,N-diméthylacétamide (DMAC) et de LiCl comme décrit par exemple dans US-A-4 302 252 et dans EP-A-178 293, mais ce procédé nécessite une activation préalable de la cellulose et ne permet pas d'obtenir des fibres ayant des caractéristiques mécaniques aussi élevées que celles de la rayonne.

...

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

La demande WO-A-85/05115 décrit la réalisation de fibres en formiate de cellulose à partir de solutions anisotropes de formiate de cellulose dans de l'acide formique et de l'acide phosphorique, ces fibres pouvant être régénérées. Le procédé pour l'obtention de ces fibres n'est pas polluant, et les fibres en cellulose régénérée ainsi obtenues se caractérisent par des propriétés mécaniques très élevées, en particulier le module initial et la ténacité ont des valeurs importantes. Cependant, les fibres ainsi obtenues ont une structure très ordonnée qui reflète le caractère anisotrope des solutions de départ et qui les rend impropres à une utilisation textile.

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

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

a) la composition est une solution ;

b) la concentration en formiate de cellulose dans la

...

composition est au moins égale à 8 % en poids ;

c) le degré de substitution de la cellulose en groupes formiate est supérieur à 20 % ;

d) la composition comporte comme solvant un ou plusieurs composés choisis dans le groupe constitué par les alkylsulfoxydes, les lactames, les amides acycliques, les dérivés cycliques de l'urée.

Ces composés peuvent être substitués, ou non substitués, la substitution, si elle existe, étant effectuée de préférence sur un atome d'azote et le groupe substituant étant de préférence le méthyle.

Le procédé conforme à l'invention pour obtenir une fibre ou un film en cellulose régénérée comporte les points suivants :

a) on transforme la composition précédemment définie en un extrudat liquide ayant la forme d'une fibre ou d'un film, à une température telle que la solution est isotrope si elle est au repos ;

b) on coagule ledit extrudat liquide ;

c) on régénère la cellulose de la fibre ou du film ainsi obtenus ;

d) on lave et on sèche la fibre ou le film ainsi régénérés.

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

a) le degré de substitution de la cellulose en groupes

...

formiate est inférieur à 3 % ;

b) la fibre est constituée de filaments qui ont chacun, en section transversale, une morphologie pratiquement continue de la périphérie jusqu'au coeur ;

c) les caractéristiques mécaniques de la fibre conditionnée sont les suivantes :

$T \geq 10$ cN/tex ; $M_i \geq 500$ cN/tex ; $A_R > 5$ % ;
T étant la ténacité, M_i étant le module initial, et A_R étant l'allongement à la rupture.

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

L'invention concerne également les fibres et les films obtenus avec le procédé conforme à l'invention, ainsi que les assemblages comportant au moins une fibre et/ou un film conformes à l'invention.

Les fibres, les films et les assemblages conformes à l'invention peuvent être utilisés notamment dans l'emballage, dans l'industrie textile, ou comme renforts, par exemple pour renforcer des articles en caoutchouc ou en matières plastiques, en particulier des courroies, des tuyaux, des enveloppes de pneumatiques, l'invention concernant également ces articles.

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

...

I - Mesures et tests utilisés

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

1.1. Degré de polymérisation (DP) de la cellulose

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

$$IV = \frac{1}{C} \text{Ln} \frac{t}{t_o}$$

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

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

La masse moléculaire moyenne en poids $\bar{M}_w$ est donnée par la relation de Mark-Houwink :

$$[\eta] = K\bar{M}_w^{\alpha}$$

...

où les constantes K et 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 degré de polymérisation (DP) est défini par la formule :

$$DP = \frac{\overline{M}_w}{162}$$

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

Le DP de la cellulose de départ est noté DP_c dans les exemples et tableaux qui suivent.

1.2. Degré de substitution (DS) de la cellulose en groupes formiate (degré de formylation), dans la composition

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

On pèse avec précision 400 mg de formiate de cellulose ainsi obtenu, dans un erlenmeyer de 100 ml, on ajoute 50 ml d'eau et 4 ml de soude normale (NaOH 1N). On chauffe à 100°C à reflux pendant 1/2 heure sous azote, on régénère ainsi

...

la cellulose du formiate. Après refroidissement, la soude en excès est titrée en retour avec une solution d'acide chlorhydrique décinormale (HCl 0,1 N).

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

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

Le DS de la cellulose en groupes formiate (degré de formylation), dans la composition, est noté DS_f dans les exemples et tableaux qui suivent.

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

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

Le DP de la cellulose sous forme de formiate, dans la composition, est noté DP_f dans les exemples et tableaux qui suivent.

...

1.4. Isotropie des solutions

Une goutte de la solution à étudier est placée entre polariseur et analyseur linéaires croisés d'un microscope optique de polarisation, puis observée au repos, c'est-à-dire en l'absence de contrainte dynamique, à la température de filage de cette solution.

2 - Mesures effectuées sur les fibres

2.1. Propriétés mécaniques des fibres

Par "conditionnement", on entend le traitement des fibres selon la norme d'Allemagne Fédérale DIN 53802-20/65 de juillet 1979.

Le titre des fibres est déterminé selon la norme d'Allemagne Fédérale DIN 53830 de juin 1965, les fibres étant conditionnées au préalable. La mesure est opérée sur au moins trois échantillons, chacun correspondant à une longueur de 50 m, par pesée de cette longueur de fibre. Le titre est donné en tex (masse en gramme de 1000 mètres de fibre).

Les propriétés mécaniques des fibres (ténacité, module initial et allongement à la rupture) sont mesurées à l'aide d'une machine de traction ZWICK GmbH & Co (RFA) de type 1435 ou de type 1445, correspondant aux normes d'Allemagne Fédérale DIN 51220 d'octobre 1976, 51221 d'août 1976 et 51223 de décembre 1977, selon le mode opératoire décrit dans la norme d'Allemagne Fédérale DIN 53834 de janvier 1979. Les fibres obtenues après filage (filés)

...

reçoivent pour la mesure une torsion de protection préalable et elles subissent une traction sur une longueur initiale de 400 mm. Tous les résultats sont obtenus avec une moyenne de 10 mesures.

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

2.2. Caractéristiques chimiques des fibres régénérées

Le DP de la cellulose est mesuré comme indiqué au § 1.1.

La détermination du DS des fibres régénérées est effectuée de la façon suivante :

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

...

2.3. Morphologie des fibres régénérées

L'examen se fait avec un microscope optique de polarisation sur des filaments élémentaires intacts, puis ayant subi une abrasion. On observe ces filaments qui sont disposés entre polariseur et analyseur linéaires croisés, l'axe des filaments étant parallèle aux surfaces planes du polariseur et de l'analyseur.

II - Réalisation des fibres

1 - Réalisation du formiate de cellulose

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

Pour réaliser du formiate de cellulose on utilise à titre d'exemple le mode opératoire suivant. On introduit dans un malaxeur à double enveloppe, comportant des bras en Z, de la poudre de cellulose (dont l'humidité est en équilibre avec l'humidité ambiante de l'air). On ajoute ensuite un mélange d'acide orthophosphorique et d'acide formique. Les trois composants se trouvent par exemple dans les proportions : cellulose 16 %, acide orthophosphorique (cristallin à 99 %) 46 %, acide formique 38 % (% en poids). Le tout est mélangé pendant 1 h, la température du mélange étant maintenue entre 10 et 15°C. Dans ces circonstances,

...

par exemple, le DP subit une diminution de 30 % en moyenne. La variation de la proportion relative d'acide formique permet de faire varier le degré de substitution.

La solution de formiate de cellulose ainsi obtenue est extrudée hors du mélangeur comportant des bras en Z par une vis d'extrusion sous forme de joncs liquides d'environ 0,5 mm de diamètre que l'on plonge dans l'eau à température ambiante. On obtient ainsi, par coagulation et lavage neutre, des joncs de formiate de cellulose que l'on sèche avec de l'air chaud ayant une température d'environ 120°C. Il va de soi que cette méthode n'est citée qu'à titre d'exemple. La réalisation de films minces par exemple en extrudant la solution sur les cylindres d'une calandre est tout à fait possible.

2 - Réalisation des compositions de filage

Les compositions de formiate de cellulose conformes à l'invention sont obtenues en dissolvant ces joncs de formiate de cellulose sec dans les solvants étudiés. On utilise à titre d'exemple le mode opératoire suivant. Les joncs sont mis à imprégner dans le solvant à température ambiante pendant une période de temps variable pouvant aller de 1 h à plusieurs heures. La présolution est alors introduite dans un mélangeur à double enveloppe comportant des bras en Z. Le tout est malaxé pendant environ 15 h, la température de la solution étant maintenue à 20 - 25°C. Des additifs éventuels (sels minéraux ou organiques) peuvent être ajoutés pendant le malaxage. Pendant la dernière heure de malaxage,

...

un vide de 8 mbar environ est appliqué pour dégazer la solution. La solution est alors extrudée à l'aide d'une vis d'extrusion dans un réservoir muni d'un piston. Le vide de 8 mbar environ est maintenu pendant l'étape d'extrusion. Une variante plus rapide consiste à maintenir la solution dans le malaxeur à 75°C pendant 2 h et à procéder ensuite à l'étape de dégazage pendant 1 h à 20°C.

3 - Filage de la composition

3.1. Filage selon la technique dite "avec couche non coagulante de fluide" (dry jet wet).

La solution, qui est à température ambiante, est extrudée du réservoir de stockage par un piston dans une pompe d'extraction, qui à son tour pousse la solution successivement à travers un filtre fin à cartouche et le bloc de filage jusque dans la pompe de filature. A partir de la pompe de filature, on extrude la solution à travers une filière, précédée d'un filtre, la filière comportant 30, 50 ou 250 orifices ayant chacun 65 ou 50 micromètres de diamètre. L'extrudat sortant de la filière est donc constitué de 30, 50 ou 250 veines liquides élémentaires. La veine liquide qui jaillit de chaque orifice acquiert une vitesse de sortie de filière notée V_F dans les tableaux 1 et 3 qui suivent. Au cours du cheminement du réservoir à la filière, la solution est progressivement amenée à la température de filage (T_F) voulue. La filière est située à quelques mm au-dessus du bain de coagulation. Avant d'entrer dans le bain de coagulation, chaque veine

...

qui sort de la filière est étirée dans une couche non coagulante de fluide, qui est par exemple une couche d'air. Dans le bain de coagulation, la fibre en dérivé cellulosique se forme. Le bain de coagulation est par exemple à base d'eau dans une gamme de température (T_c) qui peut varier en fonction du type de fibre recherché. En sortie du bain de coagulation, la fibre ainsi formée passe dans une succession de bains de lavage à base d'eau pour être finalement reprise sur un dispositif d'entraînement avec une vitesse d'appel notée V_{a1} dans les tableaux 1 et 3. La température (T_1) des bains de lavage est généralement supérieure à celle du bain de coagulation, mais pas obligatoirement. Lors de l'étape de lavage, la fibre passe sur un deuxième dispositif d'entraînement avec une vitesse d'appel notée V_{a2} dans les tableaux 1 et 3. Le rapport (V_{a2}/V_F) entre la dernière vitesse d'appel et la vitesse de sortie de filière définit le facteur d'étirage au filage total, noté FEF dans les tableaux 1 et 3. Lorsque V_{a2} et V_{a1} ont des valeurs différentes, on peut avoir entre les deux dispositifs d'entraînement, soit un étirage de la fibre (si $V_{a2} > V_{a1}$), soit une relaxation de la fibre (si $V_{a2} < V_{a1}$). L'utilisation de deux dispositifs d'entraînement n'est pas limitative, le procédé conforme à l'invention pouvant utiliser un seul dispositif d'entraînement, ou plus de deux dispositifs d'entraînement.

3.2. Filage au mouillé

Les conditions de filage sont identiques aux conditions précédentes, avec la différence que la

...

filière est au contact du bain de coagulation, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de couche non coagulante de fluide.

4 - Régénération de la cellulose

4.1. Régénération après coagulation

En sortie du dernier dispositif d'entraînement, la fibre de formiate de cellulose mouillée passe pendant quelques secondes dans un bain de régénération généralement à température ambiante, en ligne avec l'étape de filage, constitué par exemple d'une solution aqueuse de soude, généralement de 2 à 5 % en poids, mais qui peut varier selon les besoins, pour régénérer la cellulose. La fibre régénérée est ensuite lavée à l'eau, puis séchée sur des rouleaux chauffants avant d'être bobinée.

4.2. Régénération dans le bain de coagulation

On opère comme dans le paragraphe précédent avec la différence que le bain de coagulation comporte de la soude, de telle sorte qu'il sert à la fois pour la coagulation et pour la régénération de la fibre.

5 - Exemples

On réalise au total 29 essais de préparation de fibres en suivant les étapes 1 à 4 précédentes. Les conditions de ces essais sont données dans les tableaux 1 et 3, et les caractéristiques des fibres obtenues (filés contenant chacun 30, 50 ou 250 filaments élémentaires) sont données dans les tableaux 2 et 4. Tous ces essais sont conformes

...

à l'invention.

Les tableaux 1 et 2 concernent les 25 essais effectués selon la technique dry jet wet, et les tableaux 3 et 4 concernent les 4 essais effectués selon la technique au mouillé.

Tous les pourcentages des tableaux 1 et 3 concernant la formulation des compositions (solvants, additifs, formiate) sont des pourcentages en poids, par rapport au poids total de la composition.

Les abréviations utilisées pour les solvants et pour les additifs sont les suivantes :

NMP : N-méthylpyrrolidone ;
DMSO : diméthylsulfoxyde ;
DMF : N,N-diméthylformamide ;
TBAB : bromure de tétrabutylammonium ;
EG : éthylèneglycol.

Les autres abréviations ainsi que les unités utilisées dans les tableaux 1 et 3 d'une part, 2 et 4 d'autre part, sont les suivantes :

DP_c : DP de la cellulose de départ ;

DP_f : DP de la cellulose sous forme de formiate, dans la composition ;

DS_f : DS de la cellulose en groupes formiate (ou degré de formylation), dans la composition (en %) ;

T_F : Température de filage (en °C) ;

...

V_F : Vitesse de sortie de filière (en m/min) ;

V_{a1} : Première vitesse d'appel (en m/min) ;

V_{a2} : Deuxième vitesse d'appel (en m/min) ;

FEF : Facteur d'étirage au filage total ;

T_l : Température de lavage (en °C) ;

T_i : Titre (en tex) ;

T : Ténacité (en cN/tex) ;

A_R : Allongement à la rupture (en %) ;

M_i : Module inital (en cN/tex).

Les conditions particulières de ces essais, autres que celles décrites précédemment, sont les suivantes :

a) Technique du dry jet wet (tableau 1) :

- la filière comprend 250 trous de diamètre 65 µm pour les essais 1 à 11 d'une part, 13 à 23 d'autre part, 250 trous de diamètre 50 µm pour l'essai 12, 50 trous de diamètre 65 µm pour l'essai 24, et 30 trous de diamètre 65 µm pour l'essai 25 ;

- la couche d'air non coagulante a une épaisseur comprise entre 5 et 6 mm ;

- le bain de coagulation est constitué d'eau contenant

...

environ 12 % de l'ensemble solvant et additif, dans les mêmes proportions relatives que pour les compositions de filage, sauf pour l'essai 10 où l'eau contient 10 % de NMP et 8,6 % de CaCl2, et pour l'essai 14 où l'eau contient 24 % de NMP et moins de 0,5 % de CaCl2 ;

- la régénération est réalisée à l'aide d'une solution aqueuse de soude contenant 5 % de NaOH pour les essais 1 à 23, 2 % de NaOH pour les essais 24 et 25 ;

- les fibres sont séchées, après régénération et lavage, à une température allant de 105 à 120 °C ;

- les fibres ainsi obtenues sont donc des filés constitués de 250 filaments pour les essais 1 à 23, 50 filaments pour l'essai 24, et 30 filaments pour l'essai 25 ;

b) Technique au mouillé (Tableau 3) :

- la filière comprend 250 trous de diamètre 50 µm pour l'essai 1, 50 trous de diamètre 65 µm pour l'essai 2, et 50 trous de diamètre 50 µm pour les essais 3 et 4 ;

- le bain de coagulation est constitué d'eau contenant environ 12 % de solvant(s), dans les mêmes proportions relatives que pour les compositions de filage s'il s'agit d'un mélange de solvants (essai 2) ;

- la régénération est réalisée à l'aide d'une solution

...

aqueuse de soude contenant 5 % de NaOH pour l'essai 1, 2 % de NaOH pour les essais 2 et 3 ; dans le cas de l'essai 4, on a utilisé 2 % de NaOH directement dans le bain de coagulation ;

- les fibres sont séchées, après régénération et lavage, à une température de 120 °C pour l'essai 1, 105 °C pour l'essai 2, et 90 °C pour les essais 3 et 4 ;

- les fibres ainsi obtenues sont donc des filés constitués de 250 filaments pour l'essai 1, 50 filaments pour les essais 2 à 4.

Pour tous les exemples considérés, les fibres obtenues (tableaux 2 et 4) présentent un degré de substitution en groupes formiate qui est inférieur à 2 %, et un degré de polymérisation qui est sensiblement équivalent au degré de polymérisation déterminé pour les compositions de filage (DP_f), ceci signifiant que le procédé n'entraîne pas de diminution notable du DP de la cellulose.

...

Tableau 1: conditions des essais (technique du dry jet wet)

		compositions de filage					filage						
essai No	DP_c	DP_f	DS_f (%)	solvant type/%	additif type/%	formiate de cell. (%)	T_F (°C)	V_F (m/min)	T_c (°C)	V_{a1} (m/min)	V_{a2} (m/min)	FEF total	T_1 (°C)
1	1400	920	42	NMP/70	$CaCl_2$/8	22	69	41	4	124	135	3,3	13
2	1400	930	38	NMP/76	$CaCl_2$/7	17	73	48	6	128	130	2,7	50
3	1400	930	38	NMP/76	$CaCl_2$/7	17	53	52	48	128	130	2,5	50
4	1400	910	36	NMP/78	$CaCl_2$/8	14	51	41	8	82	82	2,0	11
5	1200	870	35	NMP/79	$CaCl_2$/9	12	60	59	8	130	130	2,2	50
6	500	480	42	NMP/63	$CaCl_2$/7	30	81	19	2	82	82	4,3	11
7	1400	850	36	NMP/65	$CaCl_2$/10	25	99	17	3	82	82	4,8	50
8	1400	960	40	NMP/69	$CaCl_2$/11	20	115	55	4	204	204	3,7	10
9	1400	610	37	NMP/66	$CaCl_2$/12	22	84	35	3	200	200	5,7	10
10	1400	610	37	NMP/66	$CaCl_2$/12	22	85	40	-4	200	200	5,0	10
11	1400	690	35	NMP/65	$CaCl_2$/12	23	94	28	2	160	160	5,7	10
12	1200	820	35	NMP/68	$CaCl_2$/11	21	91	53	2	159	159	3,0	50
13	1200	850	37	NMP/67	LiCl /8	25	104	28	2	120	120	4,3	50
14	1200	810	40	NMP/68	$CaCl_2$/6,6 LiCl /2,4	23	103	36	0	180	180	5,0	50
15	1200	840	37	NMP/64 DMSO/12	--	24	49	26	0	140	140	5,4	50

Tableau 1: (suite)

		compositions de filage					filage						
essai No	DP_c	DP_f	DS_f (%)	solvant type/%	additif type/%	formiate de cell. (%)	T_F (°C)	V_F (m/min)	T_c (°C)	V_{a1} (m/min)	V_{a2} (m/min)	FEF total	T_1 (°C)
16	1200	780	41	NMP/73	--	27	44	16	0	80	80	5,0	50
17	1400	1110	44	DMSO/76	--	24	58	28	14	140	140	5,0	50
18	1400	1110	42	NMP/38 DMSO/38	--	24	58	34	0	150	150	4,4	50
19	1400	1100	42	NMP/45,2 DMSO/45,2	--	9,6	74	123	0	160	160	1,3	50
20	1400	1080	42	DMF/68,4	LiCl/7,6	24	95	37	0	160	170	4,6	10
21	1400	1150	42	DMF/80,8	LiCl/9,6	9,6	43	111	1	100	100	0,9	10
22	1400	970	31	NMP/80,8	LiCl/9,6	9,6	64	119	2	190	190	1,6	10
23	1400	1070	43	DMSO/66	TBAB/10	24	57	31	5	201	201	6,5	50
24	1200	850	36	NMP/83,4	$CaCl_2$/2 H_2O /6	8,6	0	40	23	40	40	1,0	10
25	550	500	40	NMP/75,2	$CaCl_2$/4 EG /6	14,8	49	36	21	40	40	1,1	20

Tableau 2: caractéristiques des fibres obtenues dans les conditions du tableau 1

essai No	T_i (tex)	T (cN/tex)	A_R (%)	M_i (cN/tex)
1	48,0	36,5	5,6	1550
2	45,7	37,5	7,2	1475
3	52,2	28,4	6,9	1386
4	51,1	30,6	8,7	1428
5	38,8	23,6	5,8	1304
6	52,7	37,5	9,5	1229
7	40,9	50,1	8,2	1644
8	39,7	44,1	7,9	1568
9	28,3	52,4	6,3	1937
10	32,7	51,0	6,1	1980
11	31,1	54,2	7,6	1921
12	32,5	48,6	7,3	1818
13	43,7	52,0	7,4	1939
14	42,4	42,3	6,2	1771
15	34,1	44,4	8,2	1678
16	42,0	44,0	8,7	1603
17	35,1	42,5	7,3	1654
18	40,8	38,9	7,0	1556
19	53,9	21,2	6,2	1078
20	40,5	45,5	7,8	1580
21	78,0	20,8	9,4	1007
22	46,0	21,4	5,3	1043
23	27,3	46,4	7,0	1697
24	13,5	18,9	11,9	979
25	11,9	17,6	12,3	989

Tableau 3: conditions des essais (technique au mouillé)

		compositions de filage					filage						
essai No	DP_c	DP_f	DS_f (%)	solvant type/%	additif type/%	formiate de cell. (%)	T_F (°C)	V_F (m/min)	T_c (°C)	V_{a1} (m/min)	V_{a2} (m/min)	FEF total	T_1 (°C)
1	550	420	41,5	NMP/83,7	-	16,3	30	50	30	60	70	1,4	30
2	1400	960	38,3	NMP/81,5 DMSO/10	-	8,5	20	25	20	30	30	1,2	20
3	550	480	39,0	DMSO/91	-	9,0	30	75	30	40	60	0,8	50
4	550	480	39,0	DMSO/91	-	9,0	30	53	30	48	48	0,9	50

Tableau 4: caractéristiques des fibres obtenues dans les conditions du tableau 3

essai No	T_i (tex)	T (cN/tex)	A_R (%)	M_i (cN/tex)
1	55,7	14,3	8,7	888
2	11,2	15,4	12,2	843
3	10,3	15,9	6,7	937
4	8,7	11,4	14,3	636

Lors de la réalisation du formiate de cellulose, l'utilisation de l'acide formique et de l'acide orthophosphorique à 99 % permet d'obtenir un degré de substitution élévé, supérieur à 20 %, et une répartition homogène de ces groupes formiate, à la fois dans les zones amorphes et dans les zones cristallines de la cellulose.

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

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

Ces solutions, au repos, ne présentent aucune anisotropie aux températures de filage, elles sont donc isotropes à ces températures. Il peut arriver que certaines de ces solutions soient anisotropes, au repos, dans des plages particulières de températures, mais les températures de filage sont toujours prises en dehors de ces plages.

Lors du filage avec la technique de couche de fluide non coagulante (dry jet wet), et dans le cas d'un seul solvant pur sans additif (essais 16 et 17 du tableau 1), il est préférable d'avoir des concentrations en formiate de cellulose supérieures à 20 % en poids, car pour des concentrations inférieures un tel filage devient difficile. L'addition des sels, notamment le chlorure de calcium ou le chlorure de lithium, permet le filage par

...

dry jet wet dans un domaine étendu de concentration de formiate, au dessus de 8 % en poids, que cette concentration soit inférieure ou supérieure à 20 %. Une telle addition est donc préférée pour la technique dry jet wet, sauf dans le cas où le solvant est un mélange de solvants purs sans additif (par exemple NMP + DMSO dans les exemples 15, 18, 19 du tableau 1).

Les fibres obtenues conformément à l'invention ont une morphologie très différente de la morphologie en couches obtenue avec des compositions anisotropes de filage, telle que décrite par exemple dans la demande WO-A-85/05115 précitée. En effet, les filaments élémentaires des fibres conformes à l'invention présentent, en section transversale, une morphologie pratiquement continue de la périphérie jusqu'au coeur.

On entend par ces termes, le fait que ces filaments élémentaires ne comportent pas une succession de nombreuses couches emboîtées les unes dans les autres, entourant l'axe de ces filaments. Lors d'un frottement entre elles, les fibres conformes à l'invention présentent donc une bien meilleure résistance à la fibrillation que les fibres décrites dans la demande WO-A-85/05115 précitée.

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

- il n'est pas polluant dans les conditions d'utilisation si on le compare aux procédés de viscose ou de rayonne ;

- il ne présente aucun danger, par exemple les risques

...

d'explosions ne sont pas à craindre car il n'y a pas de formation de peroxyde ;

- il est économique, car il permet des vitesses de filage élevées, et des concentrations élevées en formiate de cellulose ;

- il peut être utilisé dans un domaine de concentration en formiate de cellulose très étendu et il peut donc être utilisé pour produire des fibres dont le titre et les propriétés mécaniques varient dans une large mesure ;

- le recyclage des liquides utilisés est facile.

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

Les propriétés mécaniques (ténacité, module initial, allongement à la rupture) et le titre peuvent être modulés dans de larges limites, en jouant sur le degré de polymérisation de la cellulose et sur la concentration en formiate de cellulose dans la composition de filage. On peut ainsi, par exemple, obtenir une fibre technique, c'est-à-dire une fibre ayant une ténacité et un module initial élevés, dont les valeurs de ténacité et de module initial sont au moins aussi bonnes que celles de la rayonne.

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

- la teneur en eau et/ou en alcool(s) est inférieure à 10 % du poids du ou des solvants ;

...

- le DS de la cellulose en groupes formiate (DS_f) est supérieur à 30 %.

Dans le cas où la composition conforme à l'invention est destinée à la fabrication d'une fibre technique, elle a de préférence au moins une des caractéristiques suivantes :

- le DP de la cellulose, dans le formiate de cellulose, est au moins égal à 500 ;
- la composition contient un ou plusieurs composés choisis dans le groupe constitué par les halogénures de métaux alcalins, les halogénures de métaux alcalino-terreux, les halogénures de tétra-alkylammonium ;
- la concentration en formiate de cellulose est au moins égale à 18 %.

De façon encore plus préférentielle, la composition conforme à l'invention a au moins une des caractéristiques suivantes, dans le cas où elle est destinée à la fabrication d'une fibre technique :

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

Le procédé conforme à l'invention est utilisé de préférence pour obtenir des fibres (procédé de filage) et il est mis en oeuvre de préférence avec une couche de fluide non coagulante (dry jet wet) qui est

...

avantageusement une couche d'air.

De préférence, la fibre en cellulose régénérée conforme à l'invention a au moins une des caractéristiques suivantes :

- son degré de substitution en groupes formiate est inférieur à 2 % ;
- son allongement à la rupture A_R est au moins égal à 8 %.

De préférence, la fibre en cellulose régénérée conforme à l'invention a au moins une des caractéristiques suivantes lorsqu'elle est une fibre technique :

- le DP est au moins égal à 500 ;
- la ténacité est au moins égale à 40 cN/tex ;
- le module initial est au moins égal à 1000 cN/tex.

De façon encore plus préférentielle, cette fibre technique a au moins une des caractéristiques suivantes :

- le DP est au moins égal à 600 ;
- la ténacité est au moins égale à 50 cN/tex ;
- le module initial est au moins égal à 1500 cN/tex.

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

C'est ainsi que l'on peut utiliser d'autres solvants que ceux cités dans les exemples, notamment le N-méthylformamide, la N-formylmorpholine, l'ε-caprolactame, le δ-valérolactame, le N-méthylcaprolactame, le N-méthylvalérolactame, la

...

γ-pyrrolidone, la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone, la 1,3-diméthyl-3,4,5,6-tétrahydro-2-pyrimidinone, le tétraméthylènesulfoxyde, et que l'on peut utiliser comme additifs des halogénures de tétra-alkylammonium, autres que ceux cités dans les exemples, notamment le chlorure de tétra-éthylammonium, le chlorure de tétrabutylammonium, le chlorure de tributylméthylammonium, le chlorure de tricaprylylméthylammonium.

D'autre part, les compositions conformes à l'invention peuvent comporter des additifs autres que ceux précédemment décrits.

Le terme "formiate de cellulose" couvre les cas où les groupes alcool de la cellulose sont substitués par d'autres groupes que les groupes formiate, en plus de ceux-ci, 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 %.

...

REVENDICATIONS

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

a) la composition est une solution ;

b) la concentration en formiate de cellulose dans la composition est au moins égale à 8 % en poids ;

c) le degré de substitution de la cellulose en groupes formiate est supérieur à 20 % ;

d) la composition comporte comme solvant un ou plusieurs composés choisis dans le groupe constitué par les alkylsulfoxydes, les lactames, les amides acycliques, les dérivés cycliques de l'urée.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que sa teneur en eau et/ou en alcool(s) est inférieure à 10 % du poids du ou des solvants.

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

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le degré de polymérisation (DP) de la cellulose, dans le formiate de cellulose, est au moins égal à 500.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle contient un ou plusieurs

...

composés choisis dans le groupe constitué par les halogénures de métaux alcalins, les halogénures de métaux alcalino-terreux, les halogénures de tétra-alkylammonium.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la concentration en formiate de cellulose est au moins égale à 18 %.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 ou 6, caractérisée en ce qu'elle contient du chlorure de calcium et/ou du chlorure de lithium.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 6 ou 7, caractérisée en ce que la concentration en formiate de cellulose est au moins égale à 20 %.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 4 à 8, caractérisée en ce que le DP est au moins égal à 600.

10. Procédé pour obtenir une fibre ou un film en cellulose régénérée comportant les points suivants :

a) on transforme la composition conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 9 en un extrudat liquide ayant la forme d'une fibre ou d'un film, à une température telle que la solution est isotrope si elle est au repos ;

b) on coagule ledit extrudat liquide ;

c) on régénère la cellulose de la fibre ou du film ainsi obtenus ;

d) on lave et on sèche la fibre ou le film ainsi régénérés.

...

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre pour obtenir une fibre selon la technique au mouillé.

12. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre pour obtenir une fibre selon la technique utilisant une couche de fluide non coagulante.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que la couche est une couche d'air.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, utilisant une composition selon l'une quelconque des revendications 4 à 9.

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

a) le degré de substitution de la cellulose en groupes formiate est inférieur à 3 % ;

b) la fibre est constituée de filaments qui ont chacun, en section transversale, une morphologie pratiquement continue de la périphérie jusqu'au coeur ;

c) les caractéristiques mécaniques de la fibre conditionnée sont les suivantes :

$T \geq 10$ cN/tex ; $M_i \geq 500$ cN/tex ; $A_R > 5$ % ;
T étant la ténacité, M_i étant le module initial, et A_R étant l'allongement à la rupture.

16. Fibre selon la revendication 15, caractérisée en ce qu'elle vérifie au moins une des caractéristiques suivantes :

...

- son degré de substitution en groupes formiate est inférieur à 2 % ;

- $A_R \geq 8\%$.

17. Fibre selon l'une quelconque des revendications 15 ou 16, caractérisée en ce que le degré de polymérisation (DP) de la cellulose est au moins égal à 500.

18. Fibre selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisée en ce qu'elle vérifie au moins l'une des caractéristiques suivantes :

- T est au moins égale à 40 cN/tex ;
- M_i est au moins égal à 1000 cN/tex.

19. Fibre selon l'une quelconque des revendications 17 ou 18, caractérisée en ce que le DP est au moins égal à 600.

20. Fibre selon l'une quelconque des revendications 18 ou 19, caractérisée en ce qu'elle a au moins une des caratéristiques suivantes :

- T est au moins égale à 50 cN/tex ;
- M_i est au moins égal à 1500 cN/tex.

21. Fibre obtenue selon le procédé conforme à l'une quelconque des revendications 10 à 14.

22. Film obtenu selon le procédé conforme à la revendication 10.

23. Assemblage comportant au moins une fibre et/ou un film

...

selon l'une quelconque des revendications 15 à 22.

24. Article renforcé par au moins une fibre et/ou un film selon l'une quelconque des revendications 15 à 22, et/ou par 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/CH 94/00017

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 C08L1/10 D01F2/28 C08J3/09 C08J5/18 B60C9/00

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 5 C08L D01F C08J C08B B60C

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 RECHERCHE ET TECHNIQUE) 21 November 1985 cited in the application see claims 9-17; examples III-8,13,14; table 18 ---	1,10-13, 15-25
A	EP,A,0 220 642 (MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE) 6 May 1987 see claims ---	23-25
A	ANGEWANDTE MAKROMOLEKULARE CHEMIE. vol. 198, no. 3451 , 1992 , BASEL CH pages 155 - 164 M. SCHNABELRAUCH ET AL. 'Readily hydrolyzable cellulose esters as intermediates for the regioselective derivatization of cellulose' *summary, conclusions* --- -/--	1-3,6,8

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] 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

1

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 April 1994	06. 05. 94

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Mazet, J-F

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CH 94/00017

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, POLYMER LETTERS EDITION vol. 24, no. 10 , 1986 , NEW YORK US pages 495 - 501 T. FUJIMOTO ET AL. 'Reaction of cellulose with formic acid and stability of cellulose formate' see page 500; table III ---	1-3,6,8
A	WO,A,91 16357 (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION) 31 October 1991 see examples -----	1,10, 15-21

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/CH 94/00017

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,B	0179822	07-05-86
		US-A-	4839113	13-06-89
EP-A-0220642	06-05-87	FR-A-	2589106	30-04-87
		AU-B-	587644	24-08-89
		AU-A-	6437486	30-04-87
		CA-A-	1294520	21-01-92
		JP-A-	62101502	12-05-87
		OA-A-	8433	30-06-88
		US-A-	4926920	22-05-90
WO-A-9116357	31-10-91	NONE		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/CH 94/00017

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 5 C08L1/10 D01F2/28 C08J3/09 C08J5/18 B60C9/00

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 5 C08L D01F C08J C08B B60C

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 CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO,A,85 05115 (MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE) 21 Novembre 1985 cité dans la demande voir revendications 9-17; exemples III-8,13,14; tableau 18	1,10-13, 15-25
A	EP,A,0 220 642 (MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE) 6 Mai 1987 voir revendications	23-25
A	ANGEWANDTE MAKROMOLEKULARE CHEMIE. vol. 198, no. 3451 , 1992 , BASEL CH pages 155 - 164 M. SCHNABELRAUCH ET AL. 'Readily hydrolyzable cellulose esters as intermediates for the regioselective derivatization of cellulose' *summary, conclusions*	1-3,6,8

-/--

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

[X] 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'appartenenant 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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
21 Avril 1994	06. 05. 94
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Mazet, J-F

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (juillet 1992)

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, POLYMER LETTERS EDITION vol. 24, no. 10 , 1986 , NEW YORK US pages 495 - 501 T. FUJIMOTO ET AL. 'Reaction of cellulose with formic acid and stability of cellulose formate' voir page 500; tableau III	1-3,6,8
A	WO,A,91 16357 (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION) 31 Octobre 1991 voir exemples	1,10, 15-21

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No
PCT/CH 94/00017

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-	580060	22-12-88
		AU-A-	4236685	28-11-85
		CA-A-	1274952	09-10-90
		DE-A-	3561821	14-04-88
		EP-A,B	0179822	07-05-86
		US-A-	4839113	13-06-89
EP-A-0220642	06-05-87	FR-A-	2589106	30-04-87
		AU-B-	587644	24-08-89
		AU-A-	6437486	30-04-87
		CA-A-	1294520	21-01-92
		JP-A-	62101502	12-05-87
		OA-A-	8433	30-06-88
		US-A-	4926920	22-05-90
WO-A-9116357	31-10-91	AUCUN		