

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :

2 867 775

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

04 02741

⑤① Int Cl⁷ : C 03 C 13/00, C 03 C 3/087, C 03 B 37/02, F 01 N 7/
16

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 17.03.04.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 23.09.05 Bulletin 05/38.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : SAINT-GOBAIN VETROTEX FRANCE
S.A. Société anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : LECOMTE EMMANUEL, CREUX
SOPHIE et BERTHEREAU ANNE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : SAINT GOBAIN RECHERCHE.

⑤④ FILS DE VERRE APTES A RENFORCER DES MATIERES ORGANIQUES ET/OU INORGANQUES.

⑤⑦ L'invention concerne des fils de verre de renforcement
dont la composition comprend les constituants suivants,
dans les limites définies ci-après exprimées en pourcenta-
ges pondéraux: SiO₂ 58 à 63%, Al₂O₃ 10 à 16%, CaO 16 à
23%, MgO 0,5 à 3,5%, Na₂O + K₂O + Li₂O 0 à 2%, TiO₂ 1
à 1,5%, B₂O₃ 0 à 1,5%, Li₂O 0 à 0,4%, ZnO 0 à 0,4%, MnO
0 à 1 %, F₂O 0 à 0,5%. Ces fils présentent des propriétés amé-
liorées en termes de résistance mécanique, de résistance
en milieu acide, de résistance aux températures élevées
pour une composition de faible coût. Elle concerne égale-
ment un procédé de préparation desdits fils et la composi-
tion permettant leur élaboration.

FR 2 867 775 - A1



FILS DE VERRE APTES A RENFORCER DES MATIERES ORGANIQUES ET/OU INORGANQUES

La présente invention concerne des fils ou fibres de verres, notamment
5 destinés au renforcement de matières organiques et/ou inorganiques et
utilisables comme fils textiles, ces fils étant susceptibles d'être produits par un
procédé consistant à étirer mécaniquement des filets de verre fondu s'écoulant
d'orifices disposés à la base d'une filière généralement chauffée par effet Joule.

Elle concerne plus particulièrement des fils de verre présentant une
10 composition nouvelle particulièrement avantageuse.

Le domaine des fils de verre de renforcement est un domaine
particulier de l'industrie du verre. Ces fils sont élaborés à partir de compositions
de verres spécifiques, le verre utilisé devant pouvoir être étiré sous forme de
filaments de quelques micromètres de diamètre, suivant le procédé
15 précédemment décrit, et devant permettre la formation de fils aptes à remplir
notamment leur rôle de renfort. Les fils de verre de renforcement les plus
couramment utilisés sont ainsi les fils formés de verres dont la composition
dérive de la composition eutectique du diagramme ternaire $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$
dont la température au liquidus est de 1170°C . Ces fils sont désignés sous le
20 nom de fils de « verre E », dont l'archétype est décrit dans les publications de
brevets US-A-2 334 981 et US-A-2 571 074, et qui présentent une composition
essentiellement à base de silice, d'alumine, de chaux et d'anhydride borique.
Ce dernier, présent à des teneurs allant en pratique de 5 à 13% dans les
compositions de verres qualifiés de « verre E », est ajouté en remplacement de
25 la silice afin de diminuer la température au liquidus du verre formé et de faciliter
sa fusion. On nomme « température au liquidus », notée « T_{liq} », la température
à laquelle apparaît, dans un système à l'équilibre thermodynamique, le cristal le
plus réfractaire. La température au liquidus donne donc la limite inférieure à
laquelle il est possible de fibrer. Les fils de verre E se caractérisent en outre par
30 une teneur en oxydes alcalins (essentiellement Na_2O et/ou K_2O) limitée.

Depuis les deux publications de brevet citées, les verres comprenant
ces constituants ont fait l'objet de nombreuses modifications ayant pour but de
réduire les émanations de produits susceptibles de polluer l'atmosphère, de
réduire le coût de la composition en diminuant la teneur des constituants les

plus onéreux, d'améliorer l'aptitude de ces verres au fibrage (le fibrage ou formage correspondant à l'opération d'étirage des filaments de verre à partir d'une filière selon le procédé précédemment évoqué), notamment en diminuant leur viscosité aux températures élevées ainsi que leur tendance à dévitrifier, ou
5 enfin d'améliorer une propriété particulière destinée à accroître leurs performances (ou à les rendre aptes) pour certaines applications.

Des solutions pour réduire en grande partie les émanations polluantes ont consisté à supprimer des compositions les éléments les plus volatils que sont l'anhydride borique et le fluor. La diminution de la teneur en anhydride
10 borique est également un moyen de réduction du coût des compositions. La suppression de l'anhydride borique et du fluor dans les compositions de ces verres est généralement faite au détriment de leur aptitude au fibrage, leur mise en œuvre pour obtenir des fils de renforcement devenant généralement plus difficile ou délicate, obligeant éventuellement à des modifications des
15 installations de fibrage existantes.

La publication US-A-3 847 626 décrit et revendique des compositions dans lesquelles ces éléments sont remplacés par de fortes teneurs en oxyde de titane, allant de 3 à 5%, et par la magnésie, pour des teneurs allant de 1,5 à 4%. Ces deux oxydes permettent de compenser l'absence de bore et de fluor
20 en rendant aptes au fibrage les verres formés à partir de ces compositions. La coloration jaune conférée par de tels taux de titane tend toutefois à exclure ce type de compositions pour certaines applications. Des teneurs élevées en oxyde de titane, allant de 2 à 4%, sont également préconisées dans la demande US-A-4 026 715, cet élément étant généralement ajouté
25 conjointement à des oxydes divalents tels que SrO, ZnO ou BaO, lesquels présentent en outre l'inconvénient d'être coûteux.

La demande US-A-4 199 364 décrit des compositions comprenant des teneurs élevées en oxyde de lithium. Outre son coût élevé, ce dernier fait partie des oxydes alcalins, connus pour dégrader l'aptitude des fibres au
30 renforcement des supports de circuits électroniques.

Dans la demande WO 96/39362 sont décrites des compositions sans bore ni fluor, formées essentiellement à partir du système quaternaire SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - MgO , contenant de faibles quantités d'oxyde de titane (moins de 0,9%) et généralement exemptes d'ajouts d'oxydes coûteux tels que ceux

décrits dans les demandes citées précédemment. Ces verres présentent néanmoins une température au liquidus et une température de formage relativement élevées.

Dans le domaine des fils de verres obtenus par étirage mécanique de
5 filets de verre fondu, on nomme « température de formage » la température pour laquelle le verre possède une viscosité de 1000 Poises (deciPascal seconde), viscosité autour de laquelle le verre doit être fibré. Cette température, notée « Tlog3 », correspond plus particulièrement à la température du verre au niveau des tétons de la filière. La température du verre à l'entrée de la filière
10 correspond à une viscosité de l'ordre de $10^{2,5}$ poises, et elle est notée « Tlog2,5 ».

Afin d'éviter tout risque de dévitrification lors du formage, la « plage de fibrage », notée « ΔT » et définie comme la différence entre la température de formage et la température au liquidus, doit être positive, de préférence
15 supérieure à 50°C.

Des valeurs élevées pour ces différentes températures obligent à maintenir le verre à des températures élevées à la fois pendant le conditionnement du verre et dans le dispositif de fibrage lui-même.

Cet inconvénient se traduit par un surcoût lié aux compléments
20 d'apport thermique nécessaires pour conditionner le verre et à un renouvellement plus fréquent des outils de fibrage, notamment les pièces en platine, dont le vieillissement s'accélère fortement avec l'augmentation de la température.

Plus récemment, plusieurs demandes ont également présenté des
25 compositions permettant d'obtenir des verres à faible coût, mais possédant des températures au liquidus et de formage proches de celles du verre E, permettant ainsi un fibrage plus aisé.

Ainsi, les publications de brevets WO 99/12858 et WO 99/01393 décrivent des compositions de verre contenant de faibles quantités de fluor ou
30 d'oxyde de bore. Dans WO 00/73232, la baisse des températures caractéristiques est obtenue par des compositions à faible teneur en MgO (moins de 1%) et l'ajout d'une certaine quantité d'oxyde de bore, ou d'oxyde de lithium, ou d'oxyde de zinc, ou encore d'oxyde de manganèse, ce qui amoindrit l'intérêt économique de ces compositions. WO 00/73231 divulgue des

compositions dont la température au liquidus est abaissée, notamment grâce à l'ajout de MgO dans une gamme de teneurs étroite, entre 1,7 et 2,6%. La plupart des compositions exemplifiées dans cette demande comprennent en outre un oxyde choisi parmi l'oxyde de bore, l'oxyde de lithium, l'oxyde de zinc, ou encore l'oxyde de manganèse. La diminution des températures caractéristiques du procédé peut encore être atteinte, dans WO 01/32576, par la faible teneur en silice (moins de 58%) des compositions, et dans WO 02/20419, par la sélection de compositions dont le rapport entre la teneur en silice et la teneur en alcalino-terreux est inférieure à 2,35.

Les buts poursuivis par les différentes inventions mentionnées étaient principalement de réduire le coût des compositions et de diminuer les envois de matières nocives pour l'environnement. L'utilisation des fibres pour certaines applications a également dicté le choix de compositions très spécifiques. Trois propriétés peuvent être ainsi particulièrement recherchées : la résistance en milieu acide, la résistance aux températures élevées, et la haute résistance mécanique, notamment la résistance à la traction des fibres. La première propriété est particulièrement souhaitée dans les applications de renforcement de matières organiques et/ou inorganiques soumises à un contact avec un milieu acide, par exemple dans l'industrie chimique. La deuxième propriété est d'un intérêt primordial lorsque les fils de verre sont utilisés par exemple dans les pots d'échappement de véhicules automobiles. La troisième propriété est recherchée quant à elle lorsque les matériaux renforcés par les fils de verre sont soumis à de fortes sollicitations mécaniques.

Pour chacune de ces trois propriétés, des compositions particulières ont été développées.

Les publications WO 03/050049 et WO 02/42233 décrivent des fibres de verre que leur composition rend apte à être employées dans les pots d'échappement d'automobile. Dans la première demande, le but est atteint grâce à une composition de verre contenant de très faibles quantités de MgO (moins de 1%). Ces verres contiennent également de fortes teneurs en oxyde de titane (au moins 1,5%). La deuxième demande décrit des compositions de verre contenant une plage de teneurs en oxydes alcalino-terreux particulière. Beaucoup d'exemples de cette demande sont des verres qui contiennent de l'oxyde de baryum ou de l'oxyde de strontium. Le document FR-A-2 804 107

décrit quant à lui des fibres présentant une composition particulière, dont la propriété de résistance aux températures élevées provient d'un traitement de leur surface visant à obtenir une composition superficielle extrêmement enrichie en silice.

5 La demande FR-A-2 692 248 décrit et revendique des compositions de verre présentant un comportement à la fusion et au fibrage proches de celui du « verre E », mais possédant une résistance aux acides nettement supérieure, notamment grâce à la diminution des teneurs en anhydride borique et en alumine. Les verres revendiqués possèdent néanmoins une teneur en
10 anhydride borique supérieure à 2%.

Les exemples précédents montrent que des compositions spécifiques ont été développées pour répondre à certaines contraintes techniques, économiques ou environnementales, mais que l'optimisation d'une unique gamme de compositions permettant de répondre à l'ensemble de ces
15 contraintes, fortement souhaitable sur le plan industriel, reste à faire.

La présente invention a ainsi pour but de proposer des compositions de verre d'un coût avantageusement bas, présentant une bonne aptitude au formage, et permettant d'obtenir des fils de verres dont les propriétés de résistance aux températures élevées et aux milieux acides et de résistance
20 mécanique sont significativement améliorées par rapport à celles du verre E ou à certains verres actuellement commercialisés.

Un autre but de l'invention est de proposer des compositions de verre occasionnant peu d'envols préjudiciables à l'environnement lors de leur fusion.

Ces buts sont atteints grâce à des fils de verre dont la composition
25 comprend les constituants suivants dans les limites définies ci-après exprimées en pourcentages pondéraux :

30	SiO ₂	58 à 63
	Al ₂ O ₃	10 à 16
	CaO	16 à moins de 23
	MgO	0,5 à moins de 3,5
	Na ₂ O + K ₂ O + Li ₂ O	0 à 2
	TiO ₂	supérieur à 1 et inférieur à 1,5
	B ₂ O ₃	0 à 1,5
	Li ₂ O	0 à 0,4

6

ZnO	0 à 0,4
MnO	0 à 1
F	0 à 0,5

- 5 La silice est un oxyde formateur du réseau vitreux, et joue un rôle essentiel pour sa stabilité. Dans le cadre des limites définies précédemment, lorsque le pourcentage de ce constituant est inférieur à 58%, le verre obtenu n'est pas assez visqueux et dévitrifie trop facilement lors du fibrage. Pour des teneurs supérieures à 63%, le verre devient très visqueux et difficile à fondre.
- 10 De ce fait, la teneur en silice est de préférence inférieure à 62%, et de façon particulièrement préférée, inférieure à 61%. La silice jouant un rôle bénéfique essentiel dans la résistance à la corrosion en milieu acide, sa teneur est de préférence supérieure à 59%, et même à 60%.

- L'alumine constitue également un formateur du réseau des verres
- 15 selon l'invention et joue un rôle fondamental dans leur stabilité. Dans le cadre des limites définies selon l'invention, une teneur inférieure à 10% entraîne une augmentation sensible de l'attaque hydrolytique du verre tandis que l'augmentation du pourcentage de cet oxyde au dessus de 16% entraîne des risques de dévitrification et une augmentation de la viscosité. Compte tenu de
- 20 son rôle néfaste sur les propriétés de corrosion en milieu acide, la teneur en alumine est de préférence maintenue en dessous de 15%, voire de 14%. Les plus fortes résistances à la dévitrification s'obtiennent pour des teneurs en alumine comprises entre 11 et 14%, de préférence entre 12 et 13%.

- La chaux et la magnésie permettent de régler la viscosité et de
- 25 contrôler la dévitrification des verres selon l'invention. Dans le cadre des limites définies selon l'invention, une teneur en CaO supérieure ou égale à 23% engendre une augmentation des vitesses de dévitrification en CaSiO_3 (wollastonite) préjudiciable à un bon fibrage. La teneur en CaO doit donc être maintenue à un valeur strictement inférieure à 23%. Une teneur en CaO
- 30 inférieure à 16% entraîne de trop faibles résistances hydrolytiques. La teneur en CaO est donc de préférence supérieure à 18%, et même à 20%, voire supérieure ou égale à 22%. La teneur en MgO permet, en relation avec la teneur en chaux, d'obtenir des verres dont les températures au liquidus sont particulièrement basses. L'ajout de magnésie dans des teneurs déterminées

permet en effet d'introduire une compétition entre les croissances des cristaux de wollastonite et de diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), ayant pour effet de ralentir la croissance de ces deux cristaux, et donc de conférer une bonne résistance à la dévitrification. Le taux de MgO est maintenu de préférence inférieur ou égal à 3%, notamment inférieur à 2,5%, et supérieur à 1%, notamment supérieur à 2%. Pour des teneurs supérieures ou égales à 3,2% et notamment à 3,5%, la vitesse de cristallisation du diopside devient trop intense. Pour cette raison, la teneur en MgO des verres selon l'invention est strictement inférieure à 3,5%. Une plage de valeurs particulièrement préférée correspond à des teneurs en MgO allant de 2,2 à 2,8%.

Les oxydes alcalins peuvent être introduits dans les compositions des fils de verre selon l'invention pour limiter la dévitrification et réduire la viscosité du verre. La teneur en oxydes alcalins doit cependant rester inférieure ou égale à 2% pour éviter une augmentation de la conductivité électrique inacceptable pour les applications dans le domaine de l'électronique et pour éviter une diminution pénalisante de la résistance hydrolytique du verre. La teneur en oxyde de lithium doit notamment être maintenue en-dessous de 0,4%, et de préférence inférieure à 0,1%. Les inventeurs ont mis en évidence le rôle extrêmement néfaste des oxydes alcalins dans la résistance aux températures élevées. Ce rôle est connu de manière générale, mais dans ce contexte particulier, l'influence sur la diminution des températures caractéristiques du ramollissement du verre due à de très faibles teneurs en oxydes alcalins s'est révélée étonnamment élevée. La teneur totale en oxydes alcalins est donc de préférence inférieure ou égale à 1,5% ou même à 1%.

TiO_2 joue un rôle particulièrement important dans les verres selon l'invention. Cet oxyde est connu comme agent fluidifiant du verre et susceptible de diminuer la température au liquidus, et par là-même substituant partiel de l'oxyde de bore. Les inventeurs ont également mis à jour son rôle bénéfique surprenant pour les propriétés de résistance aux températures élevées aussi bien que pour les propriétés de résistance aux milieux acides, et également pour les propriétés de résistance à la traction. Pour des teneurs supérieures ou égales à 1,5%, la coloration jaune et le surcoût qu'il génère deviennent malheureusement inacceptables pour de nombreuses applications. L'absorption ultraviolette due aux fortes teneurs en titane peut également être rédhibitoire

lorsque les fibres sont destinées au renfort de polymères dont la réticulation est réalisée au moyen de rayonnements UV. D'autre part, des verres contenant des teneurs en oxyde de titane plus fortes que 1,5% ne peuvent pas bénéficier de l'appellation « verre E » telle que définie par la norme ASTM D578. Pour ces
5 différentes raisons, la teneur en oxyde de titane des verres selon l'invention est strictement inférieure à 1,5%, et de préférence inférieure ou égale à 1,4%. Afin de bénéficier des avantages procurés par la présence de l'oxyde de titane dans les verres selon l'invention, sa teneur est impérativement strictement supérieure à 1%, et de préférence supérieure ou égale à 1,1%.

10 L'anhydride borique B_2O_3 peut être ajouté avantageusement à la composition des verres selon l'invention, en quantité modérée, afin de faciliter la fusion et le formage des verres, au détriment du coût de la composition. Du bore peut être ainsi introduit en quantité modérée et de manière économique par l'incorporation, comme matière première, de déchets de fils de verre
15 contenant du bore, par exemple des déchets de fils de verre E. Les inventeurs ayant toutefois mis en évidence son rôle néfaste sur les propriétés de résistance à la corrosion en milieu acide et de résistance aux températures élevées, la teneur en B_2O_3 est de préférence inférieure ou égale à 1%, et de manière encore plus préférée inférieure ou égale à 0,5%. Dans un mode de
20 réalisation de l'invention particulièrement préféré, le taux de B_2O_3 est même inférieur à 0,1%.

L'oxyde de zinc (ZnO) permet de diminuer la viscosité des verres selon l'invention et d'augmenter leur résistance à la corrosion en milieu acide. Toutefois, compte tenu du prix élevé de cet oxyde, sa teneur est inférieure à
25 0,4%, de préférence inférieure à 0,1%.

La teneur en oxyde de manganèse est inférieure à 1%, et de préférence inférieure à 0,3%. Cet oxyde étant susceptible de conférer au verre une coloration violette très intense, le taux de MnO est maintenu de préférence inférieur à 0,1%.

30 Du fluor peut être ajouté en faible quantité pour améliorer la fusion du verre, ou être présent à l'état d'impureté. Il a toutefois été découvert que de faibles quantités de fluor affectaient très nettement la tenue en température des verres selon l'invention. La teneur en fluor est donc avantageusement maintenue en-dessous de 0,5%, et notamment inférieure à 0,1%.

L'oxyde de fer est une impureté inévitable des verres selon l'invention du fait de sa présence dans plusieurs matières premières, et sa teneur est généralement inférieure à 0,5%. Etant donné que l'effet de coloration généralement attribué au titane est en fait dû à un transfert électronique entre les ions Fe^{2+} et Ti^{4+} , la teneur en fer dans les verres selon l'invention est
5 davantageusement inférieure à 0,3%, notamment à 0,2%, grâce à un choix judicieux des matières premières.

Un ou plusieurs autres composants (différents de ceux déjà considérés, c'est-à-dire différents de SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , Li_2O ,
10 B_2O_3 , TiO_2 , F , Fe_2O_3 , ZnO , MnO) peuvent également être présents, généralement à titre d'impuretés, dans la composition selon l'invention, la teneur totale en ces autres composants restant inférieure à 1%, de préférence inférieure à 0,5%, le taux de chacun de ces autres composants n'excédant pas généralement 0,5%.

15 Les fils de verre selon l'invention peuvent être réalisés et mis en œuvre comme les fils de verre E ; ils sont en outre plus économiques, et présentent une meilleure résistance en température, à la corrosion en milieu acide, et à la traction.

Les fils de verre selon l'invention sont obtenus à partir des verres de composition précédemment décrite selon le procédé suivant : une multiplicité
20 de filets de verre fondu, s'écoulant d'une multiplicité d'orifices dispersés à la base d'une ou plusieurs filières est étirée sous la forme d'une ou plusieurs nappes de filaments continus, puis rassemblée en un ou plusieurs fils collectés sur un support en mouvement. Il peut s'agir d'un support en rotation lorsque les
25 fils sont collectés sous forme d'enroulements ou d'un support en translation lorsque les fils sont coupés par un organe servant également à les étirer ou lorsque les fils sont projetés par un organe servant à les étirer de façon à former un mat.

Les fils obtenus, éventuellement après d'autres opérations de transformation, peuvent ainsi se présenter sous différentes formes : fils
30 continus, fils coupés, tresses, rubans, mats, réseaux..., ces fils étant composés de filaments de diamètre pouvant aller de 5 à 30 microns environ.

Le verre fondu alimentant les filières est obtenu à partir de matières premières éventuellement pures (par exemple issues de l'industrie chimique)

mais le plus souvent naturelles, ces dernières comprenant parfois des impuretés à l'état de traces, ces matières premières étant mélangées dans des proportions appropriées pour obtenir la composition désirée, puis étant fondues. La température du verre fondu (et donc sa viscosité) est réglée de façon traditionnelle par l'opérateur de façon à permettre le fibrage du verre en évitant notamment les problèmes de dévitrification et de façon à obtenir la meilleure qualité possible des fils de verre. Avant leur rassemblement sous forme de fils, les filaments sont généralement revêtus d'une composition d'ensimage permettant de les protéger de l'abrasion et facilitant leur association ultérieure avec des matières à renforcer.

Les composites obtenus à partir des fils selon l'invention comprennent au moins une matière organique et/ou au moins une matière inorganique et des fils de verre, une partie au moins des fils étant les fils de verre selon l'invention.

Eventuellement, les fils de verre selon l'invention peuvent déjà avoir été associés, par exemple en cours d'étirage, à des filaments de matière organique de façon à obtenir des fils composites. Par extension, par « fils de verre dont la composition comprend... », on entend selon l'invention des « fils formés à partir de filaments de verre dont la composition comprend... », les filaments de verre étant éventuellement associés à des filaments organiques avant le rassemblement des filaments en fils.

Compte tenu de leurs bonnes propriétés de résistance aux températures élevées, les fils de verre selon l'invention peuvent également être utilisés pour la garniture de pots d'échappement de véhicules automobiles. Dans cette application particulière, les fils de verre selon l'invention confèrent de bonnes propriétés d'isolation phonique, mais sont également soumis à des températures qui peuvent dépasser 850°C ou même 900°C.

Les avantages présentés par les fils de verre selon l'invention seront mieux appréciés à travers les exemples suivants, illustrant la présente invention sans toutefois la limiter.

Le tableau 1 rassemble quatre exemples selon l'invention numérotés de 1 à 4, et trois exemples comparatifs, numérotés C1 à C3. C1 est une composition de verre « E » standard, C2 une composition issue de la demande de brevet WO 99/12858, C3 étant quant à elle comprise dans l'enseignement de la demande WO 96/39362.

La composition des verres est exprimée en pourcentages massiques d'oxydes.

Afin d'illustrer les avantages des compositions de verre selon l'invention, le tableau 1 présente trois propriétés fondamentales :

- 5 - la température correspondant à une viscosité de $10^{2,5}$ poises, notée « Tlog2,5 » et exprimée en degrés Celsius, proche de la température du verre dans la filière,
- 10 - la température de ramollissement, dite « de Littleton » et correspondant à une viscosité de $10^{7,6}$ poises, notée « Tlog7,6 » et exprimée en degrés Celsius, valeur indicative de la résistance en température des fibres, ces deux valeurs de température et leur méthode de mesure respective étant bien connues de l'homme du métier,
- 15 - la valeur de la contrainte à la rupture en flexion trois points de composites à base de résine vinyl-ester (commercialisée par la société Dow Chemical Company sous le nom Derakane 411-350) comprenant une proportion volumique de fibres de 50% après immersion dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl concentration 1N) à température ambiante pendant 100 heures. Cette contrainte est exprimée en MPa et caractérise la résistance des fibres à la corrosion en milieu acide.

Tableau 1

	C1	C2	C3	1	2	3	4
SiO₂	54,4	59,7	60,1	59,7	60,6	60,2	60,2
Al₂O₃	14,5	13,2	12,8	13,0	12,2	12,1	12,6
CaO	22,1	22,2	23,1	22,2	22,2	22,0	22
B₂O₃	7,3	-	-	-	-	1,0	0,5
Na₂O	0,5	0,9	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4
MgO	0,25	2,4	3,3	2,6	2,7	2,4	2,4
TiO₂	0,1	-	-	1,4	1,2	1,2	1,2
K₂O	0,35	0,4	0,2	0,4	0,4	0,4	0,4
F	-	0,9	-	-	-	-	-
Tlog2,5 (°C)	1285	1341	1350	1360	1361	1355	1362
Tlog7,6 (°C)	836	881	920	928	927	930	928
Contrainte à rupture (MPa)	200	420	550	650	700	590	620

Comme indiqué dans le tableau 1, les fibres selon l'invention sont très nettement supérieures aux fibres de verre E (ex. comparatif C1) en termes de tenue en température (près de 100°C de différence) et de résistance à la corrosion en milieu acide (une contrainte à rupture deux à trois fois plus élevée).

Les fibres selon l'invention présentent également des performances améliorées au regard des exemples comparatifs C2 et C3 pour des conditions de fibrage similaires. Le rôle positif de TiO₂ sur les performances thermiques et de résistance aux acides est particulièrement mis en évidence par la comparaison entre l'exemple 2 selon l'invention et l'exemple comparatif C3, dont les compositions ne diffèrent principalement que par la teneur en oxyde de titane.

En comparaison avec l'exemple 1, les exemples 2, 3 et 4 illustrent l'influence de certains oxydes sur la résistance des fibres à la corrosion en milieu acide. L'exemple 2 illustre par exemple le rôle bénéfique de SiO₂ et préjudiciable de Al₂O₃, tandis que les exemples 3 et 4 mettent en évidence l'influence néfaste de l'oxyde de bore.

Les verres selon l'invention présentent donc des propriétés significativement améliorées en terme de résistance en température et à la corrosion en milieu acide, tout en conservant des propriétés de fibrage acceptables.

REVENDECATIONS

1. Fil de verre **caractérisé en ce que** sa composition comprend les
5 constituants suivants, dans les limites définies ci-après exprimées en pourcentages pondéraux :

	SiO ₂	58 à 63
	Al ₂ O ₃	10 à 16
	CaO	16 à moins de 23
10	MgO	0,5 à moins de 3,5
	Na ₂ O + K ₂ O + Li ₂ O	0 à 2
	TiO ₂	supérieur à 1 et inférieur à 1,5
	B ₂ O ₃	0 à 1,5
	Li ₂ O	0 à 0,4
15	ZnO	0 à 0,4
	MnO	0 à 1
	F	0 à 0,5

2. Fil de verre selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la
20 teneur en TiO₂ est supérieure ou égale à 1,1% et inférieure ou égale à 1,4%.

3. Fil de verre selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la teneur en SiO₂ est comprise entre 59 et 61%.

4. Fil de verre selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la teneur en MgO est comprise entre 2,2 et 2,8%.

- 25 5. Fil de verre selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la teneur en anhydride borique B₂O₃ est inférieure ou égale à 0,5%.

6. Composite de fils de verre et de matière(s) organique(s) et/ou inorganique(s) **caractérisé en ce qu'il** comprend des fils de verre tels que
30 définis dans l'une des revendications 1 à 5.

7. Garniture pour pot d'échappement **caractérisée en ce qu'elle** comprend des fibres telles que définies dans l'une des revendications 1 à 5.

8. Composition de verre adaptée à la réalisation de fils de verre de renforcement comprenant les constituants suivants, dans les limites définies ci-après exprimées en pourcentages pondéraux :

5	SiO ₂	58 à 63
	Al ₂ O ₃	10 à 16
	CaO	16 à moins de 23
	MgO	0,5 à moins de 3,5
	Na ₂ O + K ₂ O + Li ₂ O	0 à 2
10	TiO ₂	supérieur à 1 et inférieur à 1,5
	B ₂ O ₃	0 à 1,5
	Li ₂ O	0 à 0,4
	ZnO	0 à 0,4
	MnO	0 à 1
	F	0 à 0,5

15

9. Procédé de fabrication de fils de verres, comprenant les étapes d'étirage sous la forme d'une ou plusieurs nappes de filaments continus d'une multiplicité de filets de verres fondus s'écoulant d'une multiplicité d'orifices disposés à la base d'une ou plusieurs filières, et d'assemblage desdits filaments en un ou plusieurs fils collectés sur un support en mouvement, le verre fondu alimentant les filières présentant une composition selon la revendication 8.

20



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 647808
FR 0402741

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,X	WO 02/20419 A (PPG IND OHIO INC ; WALLENBERGER FREDERICK T (US)) 14 mars 2002 (2002-03-14) * revendications; exemples 9,10,83 *	1-9	C03C13/00 C03C30/87 C03B37/02 F01N716/
X	US 4 542 106 A (SPROULL JAMES F) 17 septembre 1985 (1985-09-17) * revendications; exemple *	1-9	
D,A	WO 99/12858 A (GALLO MARCELO HERNAN ; BAZIN JEAN PAUL (FR); CREUX SOPHIE (FR); FOURNI) 18 mars 1999 (1999-03-18) * revendications; exemples *	1-9	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 14, 31 décembre 1998 (1998-12-31) & JP 10 231142 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD), 2 septembre 1998 (1998-09-02) * abrégé; exemples *	1-9	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C03C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
11 novembre 2004		Van Bomme1, L	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		 & : membre de la même famille, document correspondant	

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0402741 FA 647808**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 11-11-2004

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0220419 A	14-03-2002	AU 8871801 A	22-03-2002
		BR 0107212 A	10-06-2003
		CN 1392870 T	22-01-2003
		CZ 20030665 A3	16-06-2004
		EP 1337486 A1	27-08-2003
		JP 2004508265 T	18-03-2004
		NO 20022155 A	08-07-2002
		SK 6372002 A3	08-06-2004
		WO 0220419 A1	14-03-2002
		US 2003207748 A1	06-11-2003
US 4542106 A	17-09-1985	CA 1226305 A1	01-09-1987
		DE 3570860 D1	13-07-1989
		EP 0165530 A1	27-12-1985
		JP 1789670 C	29-09-1993
		JP 3007614 B	04-02-1991
		JP 61014152 A	22-01-1986
		CN 85104675 A ,B	24-12-1986
WO 9912858 A	18-03-1999	FR 2768144 A1	12-03-1999
		AT 228103 T	15-12-2002
		AU 747760 B2	23-05-2002
		AU 9166698 A	29-03-1999
		BR 9806170 A	19-10-1999
		CA 2272001 A1	18-03-1999
		CN 1138717 C	18-02-2004
		CZ 9901664 A3	17-11-1999
		DE 69809535 D1	02-01-2003
		DE 69809535 T2	02-10-2003
		EP 0951457 A1	27-10-1999
		ES 2187059 T3	16-05-2003
		WO 9912858 A1	18-03-1999
		NO 992227 A	05-07-1999
		NZ 335674 A	28-09-2001
		SK 62799 A3	12-06-2000
		TR 9901012 T1	22-11-1999
		TW 570906 B	11-01-2004
		US 6136735 A	24-10-2000
JP 10231142 A	02-09-1998	AUCUN	