

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
15 janvier 2009 (15.01.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/007599 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C03C 13/00 (2006.01) C03C 13/06 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2008/051152

(22) Date de dépôt international : 25 juin 2008 (25.06.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0756068 27 juin 2007 (27.06.2007) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SAINT-
GOBAIN TECHNICAL FABRICS EUROPE [FR/FR];
517 avenue de la Boisse, F-73000 Chambéry (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
BERTHEREAU, Anne [FR/FR]; 203 Chemin des
Chassettes, F-73190 Challes Les Eaux (FR). LALANDE,
Jérôme [FR/FR]; 101 Quai Gallieni, F-94500 Champigny
Sur Marne (FR).

(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; 39
Quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii)

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont requises

(54) Title: GLASS THREADS CAPABLE OF REINFORCING ORGANIC OR INORGANIC MATERIALS

(54) Titre : FILS DE VERRE APTES A RENFORCER DES MATIERES ORGANIQUES ET/OU INORGANIQUES

(57) Abstract: The invention relates to a glass thread that can be obtained by a method comprising mechanically stretching yarns of molten glass flowing from openings at the base of a die and having a chemical composition substantially free from boron oxide and including the following constituents according to the following limits in weight percent: SiO₂ 40 to 50, Al₂O₃ 18 to 28, CaO 4 to 15, MgO 0 to 6, Na₂O 10 to 14, Na₂O + K₂O + Li₂O 13 to 20. The invention also relates to composites including such threads.

(57) Abrégé : L'invention se rapporte à un fil de verre susceptible d'être obtenu par un procédé consistant à étirer mécaniquement des filets de verre fondu s'écoulant d'orifices disposés à la base d'une filière, dont la composition chimique est sensiblement exempte d'oxyde de bore et comprend les constituants suivants dans les limites définies ci-après exprimées en pourcentages pondéraux : SiO₂ 40 à 50 Al₂O₃ 18 à 28 CaO 4 à 15 MgO 0 à 6 Na₂O 10 à 14 Na₂O + K₂O + Li₂O 13 à 20 Elle concerne également les composites comprenant de tels fils.

WO 2009/007599 A1

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

5

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

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

15

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 précédemment décrit, et devant permettre la formation de fils aptes à remplir
20 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 nom de fils de « verre E », dont l'archétype est décrit dans les publications de brevets US-A-2 334 961 et US-A-2 571 074, et qui présentent une composition
25 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 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
30 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. La marge de formage est définie comme la différence entre la température à laquelle la viscosité du verre est de 1000 Poises (100 Pa.s), température à laquelle le verre est généralement fibré et notée « T3 » dans la suite du texte, et la température au liquidus.

5 Les fils de verre E se caractérisent en outre par une teneur en oxydes alcalins (essentiellement Na₂O et/ou K₂O) limitée.

La demande WO 96/39362 décrit des compositions sans bore ni fluor, formées essentiellement à partir du système quaternaire SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO, contenant de faibles quantités d'oxyde de titane (moins de 0,9%). Les
10 compositions décrites, parmi lesquelles figurent la composition de la fibre commercialisée sous le nom Advantex™ par la société Owens Corning, se caractérisent au niveau de leurs propriétés par un module de Young spécifique élevé, une marge de formage élevée et une température T3 plus élevée que celle du verre E.

15 Des considérations liées à l'interaction entre les fils de verre et l'organisme humain ou animal ont également été développées. Les fibres minérales sont en effet susceptibles, lorsque certains critères géométriques en terme de diamètre et/ou longueur sont respectés, de s'introduire par inhalation dans l'organisme et notamment dans les poumons, parfois jusqu'aux alvéoles
20 pulmonaires. Ces considérations ont été essentiellement développées dans le domaine des laines minérales utilisées pour l'isolation thermique ou acoustique, car la longueur et le diamètre de ces fibres sont assez faibles. En revanche, les fils de verre aptes au renforcement des matières organiques ou inorganiques sont en général continus (mèches, fils textiles...) ou, lorsqu'ils sont coupés,
25 présentent une longueur supérieure à 3 mm, soit beaucoup trop élevée pour s'introduire dans l'organisme par la voie aérienne. De même le diamètre des fils (lesquels sont constitués de plusieurs filaments individuels) est en général beaucoup trop élevé. Ce n'est que dans le cas où les fils seraient broyés que d'éventuelles poussières pourraient être inhalées. Pour éviter tout risque
30 pathogène lié à une éventuelle accumulation de telles poussières dans l'organisme, il peut apparaître intéressant de veiller à ce que lesdites poussières présentent une faible « biopersistance », c'est-à-dire puissent être aisément et rapidement éliminées de l'organisme. La composition chimique des

fibres est un paramètre majeur influençant cette capacité à être éliminées rapidement de l'organisme, car elle joue un rôle considérable sur la vitesse de dissolution des fibres en milieu physiologique. Des fibres présentant une vitesse de dissolution élevée en milieu physiologique sont appelées fibres
5 « biosolubles ».

La demande WO 03/050054 décrit des fils de verre dont la composition chimique a été ajustée (essentiellement par ajout d'alumine Al_2O_3) pour rendre les fibres biosolubles. Néanmoins, la marge de formage de ces fibres les rend impropres à être fibrées par un procédé consistant à étirer mécaniquement des
10 filets de verre fondu s'écoulant d'orifices disposés à la base d'une filière.

La demande WO 2006/103376 décrit des fibres minérales, et notamment des fils de verre susceptibles d'être obtenus par un procédé consistant à étirer mécaniquement des filets de verre fondu s'écoulant d'orifices disposés à la base d'une filière, dont la biosolubilité a été améliorée. La
15 composition chimique de ces fils de verre les rend susceptibles d'être obtenues par un procédé d'étirage mécanique, en particulier grâce à l'ajout d'oxyde de sodium en grande quantité (au moins 14% en poids). Ces compositions contiennent toutefois de l'oxyde de bore.

L'invention a pour but de proposer des fils de verre susceptibles d'être
20 obtenus par un procédé consistant à étirer mécaniquement des filets de verre fondu s'écoulant d'orifices disposés à la base d'une filière dont la composition chimique présente des propriétés similaires à celles obtenues par les fils de verre décrits dans la demande WO 96/39362, en particulier en terme de durabilité chimique, de module de Young spécifique, de température T3 et de
25 marge de formage, tout en présentant une vitesse de dissolution élevée en milieu physiologique, en particulier dans les fluides pulmonaires. 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.

A cet effet, l'invention a pour objet des fils de verre susceptibles d'être
30 obtenus par un procédé consistant à étirer mécaniquement des filets de verre fondu s'écoulant d'orifices disposés à la base d'une filière, dont la composition chimique est sensiblement exempte d'oxyde de bore et comprend les

constituants suivants dans les limites définies ci-après exprimées en pourcentages pondéraux :

	SiO ₂	40 à 50
	Al ₂ O ₃	18 à 28
5	CaO	4 à 15
	MgO	0 à 6
	Na ₂ O	10 à 14
	Na ₂ O + K ₂ O + Li ₂ O	13 à 20

La composition des fils de verre selon l'invention est sensiblement exempte d'oxyde de bore B₂O₃. On entend par cela qu'elle ne contient pas d'anhydride borique, à l'exception d'éventuelles impuretés (en général moins de 0,05%, voire 0,01%) provenant des matières premières employées.

La silice (SiO₂) 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 40%, le verre obtenu n'est pas assez visqueux et dévitrifie trop facilement lors du fibrage. Pour des teneurs supérieures à 50%, (et compte tenu de la teneur élevée en alumine) le verre devient très visqueux et difficile à fondre, et la température au liquidus augmente, la marge de formage diminuant jusqu'à devenir négative et empêcher le fibrage par étirage mécanique. En outre, de fortes teneurs en SiO₂ pénalisent les propriétés de biosolubilité des fibres. De ce fait, la teneur en silice est de préférence inférieure ou égale à 49%, et de façon particulièrement préférée, inférieure ou égale à 48%. La silice jouant un rôle bénéfique essentiel pour améliorer le module de Young, sa teneur est de préférence supérieure ou égale à 42%, 43%, voire 44% et même 45% ou 46%. Un compromis particulièrement préféré consiste à choisir une teneur en silice comprise entre 46 et 48%.

L'alumine (Al₂O₃) constitue également un formateur du réseau des verres selon l'invention et joue un rôle fondamental dans leur stabilité. Dans le cadre des limites définies selon l'invention, une teneur inférieure à 18% entraîne une augmentation sensible de l'attaque hydrolytique du verre et une trop faible biosolubilité, tandis que l'augmentation du pourcentage de cet oxyde au dessus de 28% entraîne des risques de dévitrification et une augmentation

trop importante de la viscosité et donc de la température T3. Compte tenu en particulier de son rôle néfaste sur la température T3, la teneur en alumine est de préférence inférieure ou égale à 27%, voire 26% ou 25%, notamment 24% ou 23%. Il a également été observé qu'au-delà d'un certain seuil, des teneurs élevées en alumine étaient préjudiciables à une biosolubilité élevée. Compte tenu en revanche de son rôle bénéfique sur la biosolubilité et la marge de formage, la teneur en alumine est de préférence supérieure ou égale à 19%, voire 20%. Un optimum intéressant permettant de combiner au mieux les propriétés bénéfiques de l'alumine se situe entre 20 et 23%.

10 La somme des teneurs en silice et alumine, notée $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$, est de préférence supérieure ou égale à 66%, voire 68% et/ou inférieure ou égale à 75%, voire 72%.

La chaux (CaO) et la magnésie (MgO) permettent de régler la viscosité et de contrôler la dévitrification des verres selon l'invention, influençant grandement la marge de formage. Dans le cadre des limites définies selon l'invention, une teneur en CaO supérieure ou égale à 15% engendre une augmentation de la température au liquidus empêchant le fibrage par étirage mécanique. Une teneur en CaO inférieure à 4% entraîne de trop faibles résistances hydrolytiques. La teneur en CaO est donc de préférence supérieure ou égale à 5%, notamment 6% et/ou inférieure ou égale à 14%, voire 12% ou 11%, et même 10% ou 9,5% ou encore 9%, compte tenu de l'effet de CaO sur l'augmentation de la température au liquidus. Une teneur optimale en CaO est comprise entre 6 et 10%, voire entre 6 et 9%. La teneur en MgO est de préférence supérieure ou égale à 1%, voire 2% et même 3% ou 4% et/ou inférieure ou égale à 5%.

La somme des teneurs en CaO et MgO (notée CaO+MgO) est de préférence inférieure ou égale à 15%, voire 14% ou même 13%.

Les oxydes de baryum (BaO) et de strontium (SrO) contribuent à augmenter significativement le coût du verre. Leur teneur individuelle est donc de préférence inférieure ou égale à 5%, ou 2%, et même 1%, voire nulle.

Les oxydes alcalins sont indispensables dans les compositions selon l'invention pour rendre le verre apte à être fibré par un procédé d'étirage

mécanique. Les verres décrits dans la demande WO 96/39362 ne contiennent pas d'oxydes alcalins, ou en très faible teneur, mais peuvent néanmoins être fibrés par étirage mécanique grâce aux teneurs élevées en CaO (au moins 20%). Dans le cas des verres selon l'invention, pour lesquels la teneur en SiO₂ est moindre et la teneur en Al₂O₃ plus élevée, la teneur en CaO doit être limitée pour ne pas dégrader trop fortement la température au liquidus. L'oxyde de sodium (Na₂O) est introduit à hauteur d'au moins 10%, car pour des teneurs moindres, la température au liquidus est trop élevée et augmente plus vite que la viscosité du verre, diminuant de ce fait la marge de formage jusqu'à la rendre négative et empêchant ainsi le fibrage par étirage mécanique. En revanche, pour des teneurs de plus de 14%, telles que décrites dans la demande WO 2006/103376 susmentionnée, il est apparu aux inventeurs que la viscosité diminuait plus vite que la température au liquidus, réduisant certes la température à laquelle les fils peuvent être obtenus mais réduisant également la marge de formage, rendant obligatoire l'ajout d'oxyde de bore pour obtenir une marge de formage adéquate. L'invention est donc en partie basée sur le fait qu'il existe un domaine restreint de teneurs en Na₂O dans lequel des fils de verre sans bore peuvent être obtenus par étirage mécanique avec une bonne qualité de fibrage. Pour obtenir une marge de formage optimale, la teneur en oxyde de sodium est de préférence supérieure ou égale à 11%, notamment 11,5% voire 12%, et/ou inférieure ou égale à 13,5%. L'oxyde de potassium (K₂O) présente également l'intérêt d'augmenter la marge de formage en ayant une forte action de réduction de la température au liquidus. Compte tenu également de son coût élevé, l'oxyde de potassium est avantageusement présent à des teneurs supérieures ou égales à 1%, voire 2% et même 3% ou 4% et/ou inférieures ou égales à 8%, voire 7% ou 6% ou encore 5%.

La teneur en oxyde de lithium (Li₂O) est de préférence maintenue en-dessous de 0,5%, et de préférence inférieure à 0,1%, voire 0,05% ou 0,01%.

La teneur totale en oxydes alcalins (Na₂O+K₂O+Li₂O) est inférieure ou égale à 20%, car au-delà de cette valeur, la résistance hydrolytique et le module de Young sont nettement dégradés, de même que le coût du verre. Cette teneur totale en oxydes alcalins est de préférence inférieure ou égale à 19%, voire 18% et même parfois 17% ou 16%. Afin d'assurer une bonne marge

de formage, la teneur totale en oxydes alcalins est de préférence supérieure ou égale à 14%.

TiO₂ est connu comme agent fluidifiant du verre et susceptible de diminuer la température au liquidus. Au-delà de 1%, la coloration jaune et le surcoût qu'il génère peuvent devenir inacceptables pour certaines applications. L'absorption ultraviolette due aux fortes teneurs en titane peut également être rédhibitoire lorsque les fils sont destinés au renfort de polymères dont la réticulation est réalisée au moyen de rayonnements UV. Pour ces différentes raisons, la teneur en oxyde de titane des verres selon l'invention est de préférence inférieure ou égale à 1%, voire à 0,9%, et même à 0,8%. Compte tenu de son action favorable sur la résistance des fils de verre en milieu acide, sa teneur peut avantageusement être supérieure ou égale à 0,5%.

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 de préférence inférieure ou égale à 0,4%, de préférence inférieure ou égale à 0,1%, voire inférieure à 0,05% ou 0,01%.

L'oxyde de zirconium (ZrO₂) est susceptible d'améliorer la résistance en milieu acide des fils de verre selon l'invention. Pour cette raison, une teneur supérieure ou égale à 0,5% peut être appréciable. Compte tenu toutefois de son rôle défavorable sur la dévitrification du verre, une teneur inférieure ou égale à 1% est préférée.

La teneur en oxyde de manganèse est de préférence 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%, voire 0,05% et même 0,01%.

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%, voire nulle, en particulier pour des raisons environnementales.

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.

De manière préférée, la somme des teneurs en SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O et K_2O est supérieure ou égale à 95%, de préférence 96% ou 97%,
10 voire même 98% ou 99%. Un ou plusieurs autres composants (donc différents de ceux précédemment cités : SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , BaO , SrO , Li_2O , Na_2O , K_2O , TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , MnO , F , Fe_2O_3) peuvent également être présents, généralement à titre d'impuretés, dans la composition chimique des fils selon l'invention, la teneur totale en ces autres composants restant généralement
15 inférieure ou égale à 5%, de préférence inférieure à 2% ou 1%, le taux de chacun de ces autres composants n'excédant pas généralement 0,5%. Il peut s'agir en particulier d'agents employés pour affiner le verre (éliminer les inclusions gazeuses) tels que le soufre, ou de composés provenant de la dissolution dans le verre de petites quantités de matériaux utilisés comme
20 réfractaires dans le four de fusion du verre. Ces différentes impuretés ne modifient pas la manière dont les fils de verre décrits précédemment résolvent le problème technique à la base de l'invention.

Les fils de verre selon l'invention peuvent être réalisés et mis en œuvre comme les fils de verre E ou de verre Advantex™.

25 Les fils de verre selon l'invention sont de préférence obtenus à partir des verres de composition précédemment décrite selon le procédé suivant : une multiplicité 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
30 collectés sur un support en mouvement. Il peut s'agir d'un support en rotation lorsque les 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.

L'invention a donc également pour objet un procédé de fabrication des fils de verre selon l'invention, comprenant les étapes d'étirage sous la forme d'une ou plusieurs nappes de filaments continus d'une multiplicité de filets de verre 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.

Les fils de verres selon l'invention peuvent également être obtenus par un procédé dit « verranne », dans lequel des filets de verre s'écoulant d'une filière sont étirés au moyen de jets d'air comprimé, les filaments discontinus ainsi obtenus tombant en pluie sur un tambour puis étant collectées pour former un fil. Ce fil possède une structure différente de celui obtenu par étirage mécanique et se présente sous forme de mèche de filaments discontinus sensiblement parallèles et sans torsion.

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

Les fils selon l'invention peuvent notamment se présenter sous les formes suivantes, parmi lesquelles on trouve, à titre d'exemple et de manière non limitative :

- les fils coupés, dont la longueur est généralement de l'ordre de quelques millimètres (typiquement entre 3 et 25 mm),
- les fils broyés, obtenus par broyage de fils de base, la longueur variant alors typiquement entre 0,1 et 0,5 mm,
- les stratifils (ou rovings) obtenus par assemblage en pelotes ou bobines,
- les mats, nappe soit de fils continus, soit de fils coupés, dans lesquels les fils sont répartis sans orientation intentionnelle et liés entre eux chimiquement ou enchevêtrés à l'aide d'un métier à aiguilles (mat aiguilleté),
- les tissus, ensemble de stratifils ou de fils ayant subi au moins une torsion (fils simples, retors ou câblés) obtenu à l'aide d'un métier à

tisser et composé d'une chaîne et d'une trame,

- les voiles obtenus par procédé papetier à partir de fils coupés.

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.

L'invention a donc aussi pour objet un composite de fils de verre et de matière(s) organique(s) et/ou inorganique(s) comprenant des 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.

5 Le tableau 1 rassemble quatre exemples selon l'invention numérotés de 1 à 4, et deux exemples comparatifs, numérotés C1 et C2. C1 est une composition de verre de type Advantex™ issu de l'enseignement de la demande WO 96/39362. C2 est un exemple issu de la demande WO 03/050054.

10 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 les propriétés suivantes :

- 15 - la température correspondant à une viscosité de 10^3 poises (100 Pa.s), notée T3, mesurée selon la norme ISO 7884-2 et exprimée en degrés Celsius, proche de la température du verre dans la filière,
- la différence entre la température T3 et la température au liquidus, notée « T3 - Tliq » et exprimée en degrés Celsius, qui représente une marge de formage devant être la plus élevée possible,
- 20 - la valeur du module de Young du verre en masse mesuré selon la norme ASTM C 1259-01, exprimée en GPa,
- la densité ou masse volumique du verre mesurée par la méthode d'Archimède, exprimée en g.cm^{-3} ,
- le module de Young spécifique, qui correspond au rapport du module de Young à la masse volumique de l'échantillon de verre, exprimé en
25 $\text{GPa.cm}^3.\text{g}^{-1}$,
- la résistance hydrolytique, évaluée par la méthode « DGG » (Deutsche Glastechnische Gesellschaft d'après Fisher et Fischer et Tepoel ; Glastech. Ber. ; vol. VI, p. 522 ; 1928) qui consiste à mesurer l'attaque
30 à l'eau du verre. Pour cela, 10 g de verre broyé (taille des grains : 360-400 μm) sont plongés dans 100 ml d'eau à 98°C pendant 5 heures. Après refroidissement rapide, la solution est filtrée. Le résultat, noté

« DGG », est exprimé en mg et correspond à la masse de résidu sec, exprimée en mg/10 g de verre.

- 5 - la vitesse de dissolution en milieu acide, notée « $kSiO_2$ », représentant la vitesse de dissolution de fibres d'un diamètre de 10 micromètres laissées 6 heures en solution saline statique tamponnée à un pH de 4,5. La solution saline contient, en plus du tampon pH, du chlorure de sodium et du citrate de sodium dans des concentrations respectives de 5g/L et 0,15g/L, le rapport entre la surface de verre exposée et le volume de la solution d'attaque étant de $0,5 \text{ cm}^{-1}$. Cette vitesse de dissolution, exprimée en $\text{ng/cm}^2\cdot\text{h}$, exprime la quantité de verre dissoute par unités de surface de fibres et de temps.
- 10

Tableau 1

	C1	C2	1	2	3	4
SiO₂	61	46,5	47,5	47,0	47,7	48,1
Al₂O₃	13	27,3	21,0	24,1	24,1	23,9
B₂O₃	0	0	0	0	0	0
CaO	22	14,9	6,5	9,0	8,2	7,4
MgO	3	2,8	3,6	4,7	3,0	2,2
Na₂O	0,4	7,2	13,9	12,5	11,5	13,7
K₂O	0,4	0,9	6,9	2,1	5,0	4,2
Fe₂O₃ + TiO₂ + SO₃			0,6	0,6	0,5	0,5
T3(°C)	1268	1285	1250	1251	1294	1295
T3 - Tliq (°C)	88	-25	70	61	94	75
Module de Young (GPa)	88,0	88,4	79,5	84,0	80,2	80,1
Densité (g.cm⁻³)	2,66	2,62	2,56	2,60	2,54	2,57
Module spécifique (GPa.cm³.g⁻¹)	33,0	33,7	31,0	32,3	31,6	31,2
DGG (mg)	8,4		10,9	7,1	8,7	9,3
kSiO₂ (x10³)	< 1		18			

- 15 Les exemples 1 à 4 selon l'invention présentent des propriétés proches de celles de l'exemple C1 en termes de température de fibrage, marge de formage, module spécifique ou résistance hydrolytique. Ils présentent

également une marge de formage très améliorée au regard de l'exemple C2, lequel ne peut pas être correctement fibré par étirage mécanique du fait d'une marge de formage négative. La marge de formage des verres selon l'invention, supérieure à 50°C, et pouvant même aller jusqu'à 94°C (ex. 3), garantit en
5 revanche un fibrage de très bonne qualité. La biosolubilité des verres selon l'invention est également très satisfaisante.

REVENDEICATIONS

5 1. Fil de verre susceptible d'être obtenu par un procédé consistant à étirer mécaniquement des filets de verre fondu s'écoulant d'orifices disposés à la base d'une filière, dont la composition chimique est sensiblement exempte d'oxyde de bore et comprend les constituants suivants dans les limites définies ci-après exprimées en pourcentages pondéraux :

10		SiO_2	40 à 50
		Al_2O_3	18 à 28
		CaO	4 à 15
		MgO	0 à 6
		Na_2O	10 à 14
15		$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$	13 à 20

2. Fil de verre selon la revendication 1, tel que la teneur en SiO_2 est inférieure ou égale à 49%, notamment 48% et/ou supérieure ou égale à 42%, notamment 43%, voire 44% et même 45% ou 46%.

20 3. Fil de verre selon les revendications 1 ou 2, tel que la teneur en Al_2O_3 est inférieure ou égale à 27%, voire 26% ou 25%, notamment 24% ou 23% et/ou supérieure ou égale à 19%, voire 20%.

4. Fil de verre selon l'une des revendications précédentes, tel que la somme $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ est supérieure ou égale à 66%, voire 68% et/ou inférieure ou égale à 75%, voire 72%.

25 5. Fil de verre selon l'une des revendications précédentes, tel que la teneur en CaO est supérieure ou égale à 5%, notamment 6% et/ou inférieure ou égale à 14%, voire 12% ou 11%, et même 10% ou 9,5% ou encore 9%.

30 6. Fil de verre selon l'une des revendications précédentes, tel que la teneur en MgO est supérieure ou égale à 1%, voire 2% et même 3% ou 4% et/ou inférieure ou égale à 5%.

7. Fil de verre selon l'une des revendications précédentes, tel que la somme des teneurs en CaO et MgO est inférieure ou égale à 15%, notamment 14% ou 13%.

5 8. Fil de verre selon l'une des revendications précédentes, tel que la teneur en Na₂O est supérieure ou égale à 11%, notamment 11,5% voire 12%, et/ou inférieure ou égale à 13,5%.

9. Fil de verre selon l'une des revendications précédentes, tel que la teneur en K₂O est supérieure ou égale à 1%, voire 2% et même 3% ou 4% et/ou inférieure ou égales à 8%, voire 7% ou 6% ou encore 5%.

10 10. Fil de verre selon l'une des revendications précédentes, tel que la teneur totale en oxydes alcalins est inférieure ou égale à 19%, voire 18% et même 17% ou 16% et/ou supérieure ou égale à 14%.

15 11. Fil de verre selon l'une des revendications précédentes, tel que la somme des teneurs en SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, Na₂O et K₂O est supérieure ou égale à 95%.

12. Composite de fils de verre et de matière(s) organique(s) et/ou inorganique(s) comprenant des fils de verre tels que définis dans l'une des revendications 1 à 11.

20 13. Procédé de fabrication des fils de verre selon l'une des revendications 1 à 11, comprenant les étapes d'étirage sous la forme d'une ou plusieurs nappes de filaments continus d'une multiplicité de filets de verre 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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2008/051152

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C03C13/00 C03C13/06

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)
C03C

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)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97/31870 A (ROCKWOOL INT [DK]; RASMUSSEN SVEND GROVE [DK]; JENSEN SOREN LUND [DK];) 4 September 1997 (1997-09-04) example 8	1-10,12,13
A	WO 2006/103376 A (SAINT GOBAIN ISOVER [FR]; MAQUIN BERTRAND [FR]; LALANDE JEROME [FR]; L) 5 October 2006 (2006-10-05) cited in the application example 22	1-10,12,13
A	FR 2 778 401 A (SAINT GOBAIN ISOVER [FR]) 12 November 1999 (1999-11-12) example 3	1-13
A	FR 2 778 399 A (SAINT GOBAIN ISOVER [FR]) 12 November 1999 (1999-11-12) example 3	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family 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

6 novembre 2008

Date of mailing of the international search report

17/11/2008

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Reedijk, Anne

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2008/051152

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9731870	A	04-09-1997	AT 200774 T 15-05-2001
			AU 1879897 A 16-09-1997
			CZ 9802645 A3 14-07-1999
			DE 69704659 D1 31-05-2001
			DE 69704659 T2 06-09-2001
			EP 0883581 A1 16-12-1998
			ES 2157554 T3 16-08-2001
			HU 9902430 A2 28-12-1999
			PL 328711 A1 15-02-1999
			RU 2178776 C2 27-01-2002
			SK 118998 A3 11-02-1999
US 6156683 A 05-12-2000			
WO 2006103376	A	05-10-2006	EP 1871718 A2 02-01-2008
			FR 2883864 A1 06-10-2006
			US 2008182317 A1 31-07-2008
FR 2778401	A	12-11-1999	AT 244689 T 15-07-2003
			AU 761462 B2 05-06-2003
			AU 3527499 A 23-11-1999
			BR 9906421 A 11-07-2000
			CA 2295871 A1 11-11-1999
			CN 1273571 A 15-11-2000
			DE 69909404 D1 14-08-2003
			DE 69909404 T2 22-04-2004
			DK 998432 T3 03-11-2003
			EP 0998432 A1 10-05-2000
			ES 2204122 T3 16-04-2004
			WO 9957073 A1 11-11-1999
			HR 20000010 A2 31-08-2000
			HU 0003288 A2 28-02-2001
			JP 2002513730 T 14-05-2002
			NO 20000028 A 05-01-2000
			NZ 502064 A 01-03-2002
			PL 337877 A1 11-09-2000
			RU 2222506 C2 27-01-2004
			SK 189099 A3 11-07-2000
			TR 200000010 T1 21-11-2000
US 6313050 B1 06-11-2001			
ZA 200000070 A 02-08-2000			
FR 2778399	A	12-11-1999	AT 312506 T 15-12-2005
			AU 762595 B2 26-06-2003
			AU 3527399 A 23-11-1999
			BR 9906418 A 11-07-2000
			CA 2295868 A1 11-11-1999
			CN 1273504 A 15-11-2000
			CZ 20000033 A3 14-06-2000
			DE 69928892 T2 24-08-2006
			DK 0994647 T3 27-03-2006
			EP 0994647 A1 26-04-2000
			ES 2253885 T3 01-06-2006
			WO 9956525 A1 11-11-1999
			HR 20000008 A2 31-08-2000
			HU 0002448 A2 28-11-2000
			IS 5327 A 28-12-1999
			JP 2002512937 T 08-05-2002
			NO 20000030 A 05-01-2000

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2008/051152

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2778399	A	NZ 502123 A	21-12-2001
		PL 337878 A1	11-09-2000
		SK 189199 A3	11-07-2000
		TR 200000071 T1	21-11-2000
		UA 70305 C2	15-10-2004
		ZA 200000072 A	01-08-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2008/051152

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C03C13/00 C03C13/06		
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) C03C		
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) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 97/31870 A (ROCKWOOL INT [DK]; RASMUSSEN SVEND GROVE [DK]; JENSEN SOREN LUND [DK];) 4 septembre 1997 (1997-09-04) exemple 8	1-10, 12, 13
A	WO 2006/103376 A (SAINT GOBAIN ISOVER [FR]; MAQUIN BERTRAND [FR]; LALANDE JEROME [FR]; L) 5 octobre 2006 (2006-10-05) cité dans la demande exemple 22	1-10, 12, 13
A	FR 2 778 401 A (SAINT GOBAIN ISOVER [FR]) 12 novembre 1999 (1999-11-12) exemple 3	1-13
A	FR 2 778 399 A (SAINT GOBAIN ISOVER [FR]) 12 novembre 1999 (1999-11-12) exemple 3	1-13
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> 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 *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">6 novembre 2008</p>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">17/11/2008</p>
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, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Reedijk, Anne</p>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2008/051152

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9731870	A	04-09-1997	AT 200774 T	15-05-2001
			AU 1879897 A	16-09-1997
			CZ 9802645 A3	14-07-1999
			DE 69704659 D1	31-05-2001
			DE 69704659 T2	06-09-2001
			EP 0883581 A1	16-12-1998
			ES 2157554 T3	16-08-2001
			HU 9902430 A2	28-12-1999
			PL 328711 A1	15-02-1999
			RU 2178776 C2	27-01-2002
			SK 118998 A3	11-02-1999
			US 6156683 A	05-12-2000
			WO 2006103376	A
FR 2883864 A1	06-10-2006			
US 2008182317 A1	31-07-2008			
FR 2778401	A	12-11-1999	AT 244689 T	15-07-2003
			AU 761462 B2	05-06-2003
			AU 3527499 A	23-11-1999
			BR 9906421 A	11-07-2000
			CA 2295871 A1	11-11-1999
			CN 1273571 A	15-11-2000
			DE 69909404 D1	14-08-2003
			DE 69909404 T2	22-04-2004
			DK 998432 T3	03-11-2003
			EP 0998432 A1	10-05-2000
			ES 2204122 T3	16-04-2004
			WO 9957073 A1	11-11-1999
			HR 20000010 A2	31-08-2000
			HU 0003288 A2	28-02-2001
			JP 2002513730 T	14-05-2002
			NO 20000028 A	05-01-2000
			NZ 502064 A	01-03-2002
			PL 337877 A1	11-09-2000
			RU 2222506 C2	27-01-2004
			SK 189099 A3	11-07-2000
			TR 200000010 T1	21-11-2000
			US 6313050 B1	06-11-2001
			ZA 200000070 A	02-08-2000
FR 2778399	A	12-11-1999	AT 312506 T	15-12-2005
			AU 762595 B2	26-06-2003
			AU 3527399 A	23-11-1999
			BR 9906418 A	11-07-2000
			CA 2295868 A1	11-11-1999
			CN 1273504 A	15-11-2000
			CZ 20000033 A3	14-06-2000
			DE 69928892 T2	24-08-2006
			DK 0994647 T3	27-03-2006
			EP 0994647 A1	26-04-2000
			ES 2253885 T3	01-06-2006
			WO 9956525 A1	11-11-1999
			HR 20000008 A2	31-08-2000
			HU 0002448 A2	28-11-2000
			IS 5327 A	28-12-1999
			JP 2002512937 T	08-05-2002
			NO 20000030 A	05-01-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2008/051152

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2778399	A	NZ 502123 A	21-12-2001
		PL 337878 A1	11-09-2000
		SK 189199 A3	11-07-2000
		TR 200000071 T1	21-11-2000
		UA 70305 C2	15-10-2004
		ZA 200000072 A	01-08-2000
