

(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  
18 janvier 2007 (18.01.2007)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2007/006989 A2

- (51) Classification internationale des brevets : **Non classée**
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2006/050632
- (22) Date de dépôt international : 27 juin 2006 (27.06.2006)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
0552072 6 juillet 2005 (06.07.2005) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **SAINT-GOBAIN VETROTEX FRANCE S.A.** [FR/FR]; 130, avenue des Follaz, F-73000 Chambéry (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **GASCA, Jean-Philippe** [FR/FR]; Bourg Evescal, F-73250 St-Jean de la Porte (FR). **CHIVAS, Carine** [FR/FR]; Les Diamantines, Résidence le Vert Galant, Appt.A 16, 2, rue H. d'Entraigues, F-60550 Verneuil-en-Halatte (FR). **BERG-ERET, Anne** [FR/FR]; 4, chemin du Vignal, F-30100 Ales (FR). **LOPEZ-CUESTA, José-Marie** [FR/FR]; 487, avenue de la Pyramide, F-30380 Saint Christophe les Ales (FR).
- (74) Mandataire : **GOLDENBERG, Virginie**; 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, 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), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.



WO 2007/006989 A2

(54) Title: REINFORCING YARNS AND COMPOSITES WITH AN IMPROVED FIRE-RESISTANCE

(54) Titre : FILS DE RENFORCEMENT ET COMPOSITES AYANT UNE TENUE AU FEU AMELIOREE

(57) Abstract: The invention relates to a composition for reinforcing yarns, characterised in that it comprises at least one additive that can modify the matrix/yarn interface in order to improve the fire-resistance of the matrix/yarn composite. The invention also relates to the yarns and composites obtained.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition pour fils de renfort caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un additif apte à agir à l'interface matrice/fils pour améliorer la résistance au feu du composite matrice/fils, et concerne également les fils et composites obtenus.

FILS DE RENFORCEMENT ET COMPOSITES  
AYANT UNE TENUE AU FEU AMELIOREE

5

La présente invention concerne des fils (ou fibres) aptes à renforcer des matières organiques et/ou inorganiques, ainsi que les produits renforcés (ou composites) obtenus, ces fils de renforcement et ces composites ayant une tenue au feu améliorée. La présente invention concerne également la composition utilisée pour revêtir ces fils et le procédé de fabrication de ces fils.

La présente invention s'intéresse en particulier aux fils de verre de renforcement, susceptibles d'être obtenus par étirage mécanique à grande vitesse (jusqu'à quelques dizaines de mètres par seconde) de filets de verre fondu s'écoulant d'orifices disposés à la base de filière(s). Ces filets sont étirés sous forme de filaments, lesquels sont revêtus, avant leur rassemblement en fils, d'une composition, dite d'ensimage, destinée notamment à protéger les fils de l'abrasion, à permettre l'association des fils avec la matrice (matière(s) organiques et/ou matière(s) inorganique(s)) à renforcer, etc.

Si les fils de verre possèdent de remarquables propriétés que l'on retrouve dans les produits composites réalisés, ils ont en revanche un effet négatif en ce qui concerne la tenue au feu de ces composites en facilitant le cas échéant la propagation du feu au sein desdits composites. Les agents ignifugeants classiques insérés dans la matrice ne permettent pas véritablement de supprimer cet effet car les valeurs de résistance au feu atteintes dans ce cas restent insuffisantes, en particulier inférieures au niveau atteint en l'absence de fils de renfort.

La présente invention a cherché à résoudre ce problème et a découvert que l'ajout à la composition d'ensimage d'un composant qui n'est pas forcément en lui-même un agent ignifugeant reconnu mais qui agit à l'interface matrice/fils au sein des composites réalisés, repoussant ainsi l'inflammation ou accélérant l'auto-extinction, améliore la résistance au feu du composite sans par ailleurs nuire à ses propriétés (notamment mécaniques) ou à la mise en oeuvre des fils de renfort.

-2-

La présente invention a donc d'abord pour objet une composition, en particulier une composition d'ensimage, utilisée pour revêtir les fils de renfort, en particulier les fils de verre, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un additif apte à agir à (ou à modifier) l'interface matrice/fils de façon à améliorer la  
5 résistance au feu du composite matrice/fils de renfort, notamment en repoussant l'inflammation et/ou en accélérant l'auto-extinction, sans pour autant nuire aux propriétés mécaniques du composite ou à la mise en œuvre des fils.

Le retard d'inflammation et/ou l'accélération de l'auto-extinction ont lieu par suite d'au moins un phénomène se produisant essentiellement à l'interface  
10 matrice/fils et conduisant préférentiellement à la diminution du transfert thermique à l'interface, notamment par formation d'une couche carbonée, l'additif étant par exemple un donneur de carbone ou agissant comme oxydant coupant les chaînes de la matrice à l'interface et favorisant la réticulation, ou interagissant avec un retardateur de flamme de la matrice, etc , sans que l'on puisse être lié par une  
15 quelconque théorie sur ces différents modes d'action possibles.

Le ou les additifs aptes à modifier l'interface matrice/fils de façon à améliorer la résistance au feu du composite matrice/fils (sans pour autant nuire aux propriétés mécaniques ou à la mise en œuvre) peuvent être choisis notamment parmi :

- 20 - les nitrates, tels que le nitrate de potassium ( $\text{KNO}_3$ ), ou le nitrate de guanidine ;
- les alcools et leurs dérivés, tels que le pentaérythritol et ses dérivés, en particulier le dipentaérythritol, le tripentaérythritol, le pentaérythritol éthoxylé, le pentaérythritol propoxylé, le pentaérythritol éthoxylé/propoxylé,  
25 ou le sorbitol (ou D-glucitol) ; et
- les dérivés du phosphore ou de l'acide phosphorique, les organophosphorés, les phosphates d'ester cyclique ou les organophosphinates, tels que le polyphosphate d'ammonium, le phosphate de guanidine, le 1,2,3 dioxaphosphorinane, ou le pyrophosphate  
30 d'ammonium,

ce(s) additif(s) étant préférentiellement choisi(s) parmi les nitrates tels que le nitrate de potassium ( $\text{KNO}_3$ ) ou le nitrate de guanidine (le nitrate préféré étant le nitrate de potassium), et/ou parmi les alcools (et leurs dérivés) de type sorbitol ou dérivés du pentaérythritol, de préférence (notamment lorsque les fils de renfort  
35 sont destinés à être coupés) parmi le pentaérythritol éthoxylé, le pentaérythritol

propoxylé, le pentaérythritol éthoxylé/propoxylé, et le sorbitol, et de façon particulièrement préférée parmi le pentaérythritol éthoxylé et le sorbitol.

Les additifs choisis selon l'invention ne font normalement pas partie des produits habituellement classés comme ignifugeants, et n'auraient par exemple  
5 aucun effet contre le feu s'ils étaient incorporés, en particulier seuls et au même taux, au sein même de la matrice plutôt que sur les fils. Comme indiqué précédemment, leur action s'exerce essentiellement à l'interface de la matrice et du fil (en particulier à l'interface ensimage/(fil et/ou matrice)), ce(s) composé(s) pouvant interagir le cas échéant, au niveau de ladite interface, avec la matrice  
10 et/ou le(s) retardateur(s) de flamme de la matrice et/ou avec d'autres composants de l'ensimage.

A noter que la composition selon l'invention est avantageusement exempte de phosphore rouge, d'oxyde d'antimoine et de composés halogénés, ces derniers étant par ailleurs nuisibles pour l'environnement.

De préférence, le(s) additif(s) apte(s) à modifier l'interface matrice/fils selon  
15 l'invention est(sont) soluble(s), dispersable(s) ou émulsionnable(s) dans l'eau et/ou dans (le reste de) la composition. La composition selon l'invention étant généralement une composition aqueuse, l'extrait sec de la composition est dans ce cas préférentiellement compris entre 1 et 20 % en poids de la composition (la  
20 composition comprenant entre 80 et 99 % en poids d'eau), notamment entre 2 et 10% en poids. Dans d'autres modes de réalisation, la composition selon l'invention peut être dénuée d'eau ou comprendre d'autres solvants.

Le taux d'additif(s) apte(s) à modifier l'interface matrice/fils selon l'invention est généralement compris entre 1 et 60%, et de préférence entre 2 et 40%, en  
25 poids de l'extrait sec de la composition.

La composition (préférentiellement d'ensimage) peut également contenir au moins un agent de couplage, permettant généralement de coupler les fils de renfort (en particulier de verre) à la matrice à renforcer. Cet agent de couplage peut être choisi notamment parmi les silanes, les titanates et les zirconates, et est  
30 préférentiellement choisi parmi les silanes (en particulier parmi les aminosilanes, les époxysilanes, etc). Le taux d'agent(s) de couplage est alors préférentiellement compris entre 1 et 50% en poids, avantageusement entre 2 et 20% en poids, et de façon particulièrement préférée entre 5 et 15% en poids de l'extrait sec de la composition.

La composition peut également contenir au moins un agent (filmogène)  
35 collant, cet agent agissant, généralement, sur l'aptitude à la mise en œuvre du fil (raideur, cohésion inter filamentaire, etc.), cet agent étant par exemple choisi

parmi les polyuréthanes, les résines époxyde, les copolymères acryliques, les polyacétates de vinyles et les émulsions polyoléfiniques, le taux d'agent(s) collant(s) étant le cas échéant (lorsqu'il(s) est(sont) présent(s)) compris entre 10 à 90%, et de préférence entre 20 et 80%, en poids de l'extrait sec de la composition.

5 De préférence, la composition comprend au moins un agent collant apte à fixer l'additif selon l'invention à la surface du fil pour qu'il reste à l'interface fil/matrice, cet agent étant avantageusement sous forme d'un polyuréthane et étant choisi en particulier peu soluble dans la matrice ou ne diffusant pas (trop) à l'interface. Il peut s'agir par exemple d'un polyuréthane destiné à être réticulé après dépôt de  
10 la composition sur le fil (par exemple lors d'une opération de séchage), ce polyuréthane étant autoréticulant (en particulier comprenant des fonctions susceptibles de réticuler tel que des groupes isocyanates au sein même de la chaîne du polymère) ou étant mélangé à un agent réticulant (représentant par exemple de l'ordre de 2 à 50% en poids du mélange polyuréthane/agent  
15 réticulant) tel qu'un polyisocyanate ou un polycarbodiimide, ces fonctions réticulantes étant éventuellement bloquées par un agent bloquant (pouvant être par exemple débloqué par traitement thermique) tel que le caprolactam ou la butanone oxime.

Le cas échéant, on peut utiliser plusieurs agents collants (en particulier  
20 polyuréthanes) différents ou un même agent collant remplissant plusieurs fonctions, par exemple on peut utiliser au moins un agent collant favorisant notamment l'obtention de bonnes propriétés mécaniques (et/ou permettant le cas échéant le maintien de l'additif, et éventuellement des autres composants, sur le fil, comme vu précédemment), et éventuellement au moins un autre agent collant  
25 apte à assurer la protection et/ou facilitant la mise en œuvre du fil de renfort.

La composition (en particulier d'ensimage) selon l'invention peut enfin  
comprendre au moins un autre agent usuel (généralement jusqu'à 20% en poids de son extrait sec), cet agent étant par exemple choisi parmi les lubrifiants (par  
exemple un ester d'alcool gras éthoxylé), les émulsifiants ou tensioactifs (par  
30 exemple l'alcool stéarylique à 20 moles d'oxyde d'éthylène), les antistatiques, les antimousses, les agents mouillants, les agents textiles, etc.

Comme déjà évoqué, la composition comprend généralement au moins un  
solvant, notamment l'eau. Le cas échéant, certains composants actifs peuvent  
déjà être en solution ou dispersion dans un solvant lors de leur ajout au mélange  
35 devant former la composition, et/ou le ou les solvants peuvent être ajoutés au mélange après les composants actifs afin d'obtenir la viscosité et les proportions habituellement requises pour le dépôt sur les filaments.

Une composition d'ensimage préférée selon l'invention présente par exemple la formulation suivante :

Ingrédients	% en poids de l'extrait sec de la composition
Agent(s) de couplage organosilane(s)	1-50
Agent(s) collant(s) polyuréthane(s)	10-90
KNO <sub>3</sub>	1-60
Lubrifiant(s)	0-20

5 La présente invention porte également sur des fils de renforcement (avantageusement des fils de verre) revêtus de la précédente composition, lesdits fils pouvant se présenter sous différentes formes telles que fils continus, fils coupés, tresses, rubans, mats, etc.

Le taux de composition déposée (ou perte au feu) est avantageusement de  
10 0,1 à 3% en poids, de préférence de 0,2 à 1,5% en poids, des fils.

La composition selon l'invention peut être déposée en une ou plusieurs étapes sur des filaments (devant former les fils) et/ou sur les fils de renfort. Les composites obtenus à partir des fils comprennent généralement au moins une matière organique et des fils de renfort, une partie au moins des fils de renfort  
15 étant les fils selon l'invention.

La présente invention porte également sur un procédé de fabrication de fils de verre revêtus de la composition selon l'invention, selon lequel on étire (à des vitesses de plusieurs mètres à dizaines de mètres par seconde) une multiplicité de filets de verre fondu, s'écoulant d'une multiplicité d'orifices disposés à la base  
20 d'une ou plusieurs filières, sous la forme d'une ou plusieurs nappes de filaments continus (de diamètre généralement compris entre 5 et 24 µm), puis on rassemble les filaments en un ou plusieurs fils que l'on collecte sur un support en mouvement, ledit procédé consistant à déposer à la surface des filaments en cours d'étirage et avant rassemblement des filaments en fils au moins une partie  
25 de la composition d'ensimage selon l'invention, le(s) fil(s) étant le cas échéant revêtus de la composition complète au plus tard lors de la collecte du (des) fil(s).

Les fils peuvent être collectés de différentes manières ; en particulier, ils peuvent être coupés, soit, après formation, par l'organe servant à les étirer, soit

dans une opération ultérieure, ou bien ils peuvent être bobinés sur des supports en rotation (pour former des enroulements tels que des stratifils ou rovings, des cops, des gâteaux, etc), ou encore être répartis sur des convoyeurs en mouvement (pour former par exemple des mats ou des voiles). Le cas échéant les  
5 fils peuvent être séchés (par exemple par rayonnement infra-rouge, air chaud, haute fréquence, etc.), l'eau pouvant nuire à la bonne adhérence entre les fils et les matières à renforcer, et/ou ils peuvent être traités thermiquement (à des températures pouvant aller par exemple jusqu'à 200°C) de façon à permettre le cas échéant la polymérisation et/ou la réticulation de tout ou partie de l'ensimage.

10 A noter que par " fils de verre " dans la présente invention, on entend des fils à base de verre, c'est-à-dire non seulement des fils formés uniquement de filaments de verre mais également des fils formés de filaments de verre et de filaments organiques, notamment de filaments thermoplastiques. Dans ce dernier cas, pendant l'étirage des filaments de verre, on extrude et on entraîne  
15 simultanément les filaments organiques (ou on amène simultanément les fils organiques issus par exemple d'enroulements), les trajets suivis par les filaments de verre et les filaments (ou fils) organiques convergeant l'un vers l'autre avant que lesdits filaments soient rassemblés en au moins un fil composite entraîné mécaniquement.

20 La présente invention a également pour objet un composite comprenant au moins une matière organique et au moins des fils tels que définis précédemment.

La matière organique est avantageusement une matière thermoplastique, choisie notamment parmi les polyamides, les polyesters thermoplastiques tels que le polytéréphtalate de butylène (PBT) ou le polytéréphtalate d'éthylène (PET), les  
25 polyoléfines, les polyacétals, les polycarbonates, etc.

La composition de matrice moulable utilisée pour obtenir le composite par moulage peut renfermer également (outre la matière à renforcer et les fils de renfort) au moins un agent retardateur de flamme (par exemple un cyanurate, comme le cyanurate de mélamine et/ou un agent organophosphoré, comme le  
30 pyrophosphate de mélamine), et/ou peut renfermer notamment des charges permettant une meilleure résistance mécanique et/ou stabilisation dimensionnelle du composite (par exemple des charges minérales de type mica, talc, etc.).

Une composition de matrice moulable selon l'invention peut avantageusement présenter la formulation suivante :

35 - de 20 à 95% en poids de matière(s) organique(s);

-7-

- de 1 à 60 %, notamment de 5 à 40%, et de préférence de 10 à 30%, en poids d'au moins un agent retardateur de flamme ;
  - de 1 à 60 % en poids, et de préférence de 10 à 40% en poids, de fils ensimés selon l'invention ; et
- 5        - de 0 à 50% en poids de charges inorganiques/minérales.

L'exemple suivant illustre la présente invention sans toutefois en limiter la portée :

On prépare une composition d'ensimage ayant la formulation ci-après en mélangeant dans l'eau ses différents ingrédients.

Ingrédient	% en poids de l'extrait sec de la composition
Aminosilane commercialisé par la Société « GE Silicone » sous la dénomination « A 1100 »	10
Polyuréthane, avec agent réticulant, commercialisé par la Société « Bayer » sous la dénomination « Baybond PU130 » (introduit sous forme de dispersion aqueuse à 30 % en poids d'extrait sec)	67
KNO <sub>3</sub>	20
Alcool stéarylique à 20 moles d'oxyde d'éthylène	3

10

On fabrique un ou plusieurs fils de verre par étirage de filaments de verre fondu à partir d'une filière, l'ensimage de composition ci-dessus étant déposé avant le regroupement des filaments en fils.

- 15        Le ou les fils obtenus sont ensuite directement coupés sous filière, puis on prépare une composition moulable ayant la formulation suivante :

Ingrédient	% en poids
Matrice composée de polyamide 6 (Ultramid B3 commercialisé par BASF)	50
Agent retardateur de flamme pyrophosphate de mélamine (commercialisé par Buddenheim sous le nom Budit 311 MPP)	25
Fils ensimés coupés	25



Une pièce moulée composite est ensuite obtenue à partir de la composition moulable précédente par moulage par extrusion puis injection.

On effectue ensuite chacun des tests suivants : test LOI (selon la norme ISO 4589-2/1996F), test Epiradiateur (selon la norme NFP 92-505) et test du Cône Calorimètre (selon la norme ASTM E1354). L'essai est effectué sur des éprouvettes réalisées selon le présent exemple (résultats « fibre (KNO<sub>3</sub>) » ci-dessous) et sur des éprouvettes comparatives obtenues en remplaçant les fils selon le présent exemple par des fils ayant été ensimés par la même composition mais sans KNO<sub>3</sub> (résultats « fibres réf » ci-dessous). Les résultats sont indiqués dans le tableau suivant.

Test		Fibre réf.	Fibre (KNO <sub>3</sub> )
Indice limite Oxygène ISO 4589-2/1996F	(%)	25.6	28.2
Epiradiateur NF P92-505	Temps Ignition (s)	30	170
	Temps moyen inflammation (s)	41	18
Cône Calorimètre ASTM E1354	Pic HRR (KW/m <sup>2</sup> )	306	203

Le test LOI consiste à déterminer la concentration d'oxygène dans un mélange oxygène/azote qui permet de maintenir la combustion d'une matière pendant une durée donnée (180 secondes) ou sur une longueur donnée (50mm). Les résultats de ce test montrent qu'il est plus difficile de maintenir la combustion dans le cas des produits selon l'invention. De même dans le cas du test Epiradiateur, il apparaît clairement qu'il faut beaucoup plus de temps pour enflammer les produits selon l'invention et que ceux-ci s'éteignent bien plus rapidement. Enfin le test du cône calorimètre montre que l'énergie libérée par la combustion est bien plus faible dans le cas des produits selon l'invention.

On note de plus dans le tableau suivant que ces améliorations ne se font pas au détriment des propriétés mécaniques des composites, les valeurs de résistance mécanique obtenues étant du même ordre que l'on utilise les fils de l'exemple ou les fils comparatifs (valeurs de résistance à la traction obtenues

-9-

selon la norme ISO 527-2 et valeurs de résistance au choc Charpy selon la norme ISO 179-1).

	Fibre réf	Fibre (KNO <sub>3</sub> )
Contrainte Traction (Mpa)	149.4	150.1
Choc Charpy (KJ/m <sup>2</sup> )	78.6	78.4

5 Les fils de renfort et produits composites réalisés selon l'invention peuvent servir dans diverses applications, par exemple dans la connectique, dans la fabrication de boîtiers électriques et électroniques, etc.

### REVENDEICATIONS

1. Composition, en particulier composition d'ensimage, pour revêtir des fils aptes à renforcer une matrice pour obtenir un composite, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un additif apte à agir à l'interface matrice/fils pour améliorer la résistance au feu du composite.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le ou les additifs aptes à modifier l'interface matrice/fils sont choisis parmi :

- les nitrates, tels que le nitrate de potassium ( $KNO_3$ ), ou le nitrate de guanidine ;
- les alcools et leurs dérivés, tels que le pentaérythritol et ses dérivés, en particulier le dipentaérythritol, le tripentaérythritol, le pentaérythritol éthoxylé, le pentaérythritol propoxylé, le pentaérythritol éthoxylé/propoxylé, ou le sorbitol (ou D-glucitol)
- les dérivés du phosphore ou de l'acide phosphorique, les organophosphorés, les phosphates d'ester cyclique ou les organophosphinates, tels que le polyphosphate d'ammonium, le phosphate de guanidine, le 1,2,3 dioxaphosphorinane, ou le pyrophosphate d'ammonium.

3. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle est exempte de phosphore rouge, d'oxyde d'antimoine et de composés halogénés.

4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un agent de couplage, choisi notamment parmi les silanes tels que les aminosilanes ou les époxysilanes.

5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un agent collant choisi parmi les polyuréthanes, les époxy, les copolymères acryliques, le poly(acétate de vinyle) et les émulsions polyoléfiniques.

6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un agent collant, tel qu'un polyuréthane, apte à fixer l'additif à la surface du fil pour qu'il reste à l'interface fil/matrice.

7. Composition selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins deux agents collants polyuréthanes différents.

8. Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle présente la formulation suivante :

-11-

Ingrédients	% en poids de l'extrait sec de la composition
Organosilane(s)	1-50
Polyuréthane(s)	10-90
KNO <sub>3</sub>	1-60
Lubrifiant(s)	0-20

9. Fils de renfort, en particulier fils de verre, revêtus par la composition d'ensimage telle que définie selon l'une des revendications 1 à 8.

10. Procédé de fabrication de fils de verre selon lequel on étire une multiplicité de filets de verre fondu, s'écoulant d'une multiplicité d'orifices disposés à la base d'une ou plusieurs filières, sous la forme d'une ou plusieurs nappes de filaments continus, puis on rassemble les filaments en un ou plusieurs fils que l'on collecte sur un support en mouvement, ledit procédé consistant à déposer à la surface des filaments en cours d'étirage et avant rassemblement des filaments en fil(s) au moins une partie de la composition d'ensimage selon l'une des revendications 1 à 8, le(s) fil(s) étant le cas échéant revêtus de la composition complète au plus tard lors de la collecte du (des) fil(s).

11. Composition moulable comprenant au moins des fils tels que définis selon la revendication 9.

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce qu'elle renferme également au moins un agent retardateur de flamme et/ou au moins des charges.

13. Composition selon l'une des revendications 11 à 12, caractérisée en ce qu'elle présente la formulation suivante :

- de 20 à 95% en poids de matière(s) organique(s);
- de 1 à 60 %, notamment de 5 à 40%, et de préférence de 10 à 30%, en poids d'au moins un agent retardateur de flamme ;
- de 1 à 60 % en poids, et de préférence de 10 à 40% en poids, de fils ensimés selon l'invention ; et
- de 0 à 50% en poids de charges inorganiques/minérales.

14. Pièce composite à résistance au feu améliorée, obtenue à partir de la composition telle que définie selon l'une des revendications 11 à 13 et/ou comprenant au moins des fils selon la revendication 9.