



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1009249A3

NUMERO DE DEPOT : 09500228

Classif. Internat. : C03C

Date de délivrance le : 07 Janvier 1997

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 14 Mars 1995 à 14H40 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : VETROTEX FRANCE
avenue des Follaz 130, F-73000 CHAMBERY(FRANCE)

représenté(e)s par : PLUCKER Guy, OFFICE KIRKPATRICK S.A., Avenue Wolfers 32 - B
1310 LA HULPE.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : FIBRES DE VERRE DESTINEES AU RENFORCEMENT DE MATIERES ORGANIQUES ET COMPOSITES OBTENUS.

INVENTEUR(S) : Gasca Jean-Philippe, Chemin des Reys, F-73250 Saint-Jean de la Porte (FR); Arpin Michel, rue de la Pâquerette 119, F-73290 La Motte Servolex (FR); Malgrange Denis, rue de la Liberté 57, F-73000 Chambéry (FR); Caurand Daniel 39, route de Saint-Leu, F-93800 Epinay (FR)

PRIORITE(S) 15.03.94 FR FRA 9402973

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 07 Janvier 1997
PAR DELEGATION SPECIALE :


WUYTS L.
Directeur.

BAD ORIGINAL

5

FIBRES DE VERRE DESTINÉES AU RENFORCEMENT

DE MATIERES ORGANIQUES ET COMPOSITES OBTENUS

10

15 La présente invention concerne des fibres de verre destinées notamment au renforcement de matières organiques, ainsi que les composites réalisés à partir desdites fibres et desdites matières.

Le domaine des fibres de verre est un domaine très particulier de l'industrie du verre. Renforts de choix dans l'industrie des composites, les fibres de verre se caractérisent
20 notamment par leurs bonnes propriétés mécaniques et leur aptitude à recevoir différents enduits ou "ensimages" permettant de créer une liaison entre le verre et les matières à renforcer. Afin de satisfaire à ces critères, les fibres de verre doivent présenter une composition particulière, c'est-à-dire être élaborées à partir d'un verre de composition appropriée pouvant être étiré sous forme de filaments de quelques micromètres de diamètre
25 pour donner les fibres présentant les caractéristiques susmentionnées.

Les fibres de verre les plus couramment utilisées dans l'industrie des renforts sont les fibres présentant une composition dérivée de la composition eutectique du système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ à 1170°C. Elles se caractérisent, pour la grande majorité d'entre elles, par une teneur en oxydes alcalins limitée et, pour les fibres de verre E, dont l'archétype est décrit
30 dans les brevets US-A-2 334 961 et US-A-2 571 074, par la présence d'anhydride borique B_2O_3 remplaçant une partie de la silice SiO_2 . La composition de ces dernières fibres, particulièrement adaptées à la réalisation de composites et mondialement utilisées, est reprise dans de nombreux brevets décrivant des compositions pour fibres de verre permettant d'obtenir des fibres et des produits composites plus performants.

35 Si l'amélioration des caractéristiques techniques et économiques des fibres et des produits composites constitue la préoccupation principale en matière de recherche, il convient néanmoins de remarquer que l'aspect esthétique des produits obtenus est également pris en compte dans de nombreux cas, l'amélioration de cet aspect ne devant cependant pas se faire au détriment des qualités techniques desdits produits. Dans le cas des
40 produits composites se pose notamment le problème de l'obtention des composites

présentant une teinte dite "naturelle", c'est-à-dire une teinte uniquement conférée par la matière organique initiale utilisée pour réaliser lesdits composites, sans ajout de colorants ou de pigments. En effet, il arrive souvent que la coloration des composites obtenus ne soit pas la coloration espérée, l'introduction de fibres de verre ensimées dans la matière organique servant à réaliser lesdits composites ayant pour effet d'altérer la coloration de ladite matière, et les composites obtenus présentant souvent de ce fait des tons jaunâtres et/ou verdâtres peu appréciés et satisfaisants, notamment dans le cas des composites réalisés à partir de matières thermoplastiques.

L'objet de la présente invention est donc de mettre au point des produits composites à partir de fibres de verre et d'une matière organique, ces produits composites présentant, en l'absence de tout autre constituant que les deux constituants précités, une teinte plus naturelle, une telle teinte étant à la fois plus agréable et autorisant plus facilement des changements de couleurs ultérieurs par l'ajout de pigments ou de colorants, les autres caractéristiques et propriétés desdits composites, telles que leurs propriétés mécaniques, demeurant dans le même temps inchangées.

Plus précisément, l'objet de la présente invention est de fournir des produits composites à partir de fibres de verre, notamment de fibres de verre E les plus usitées, et d'une matière organique, ces produits composites présentant une coloration plus naturelle, quels que soient le type de matière organique employé et les procédés utilisés pour réaliser lesdits composites, en évitant de compliquer lesdits procédés, notamment par l'ajout d'une étape de traitement, et sans nuire aux autres caractéristiques et propriétés desdits composites.

Ce but est atteint en proposant des fibres de verre présentant une coloration plus neutre ne modifiant pas ou très peu la coloration des composites susmentionnés.

La présente invention met ainsi au point des fibres de verre, notamment des fibres de verre E, présentant une coloration plus neutre, sans altérer les propriétés, notamment les propriétés mécaniques, desdites fibres ni perturber ou compliquer leur élaboration ou leur mise en oeuvre.

L'obtention de fibres présentant un ton plus neutre selon l'invention se caractérise, comme explicité ci-après, par l'abaissement de certaines valeurs ou indices colorimétriques, ces abaissements de valeurs s'observant également au niveau des composites formés à l'aide desdites fibres de verre et traduisant dans le cas des composites un retour vers des teintes plus naturelles.

Les fibres de verre selon l'invention sont des fibres destinées notamment au renforcement des matières organiques, et présentant une composition de verre silico-alumineux à faible teneur en alcalins comprenant en outre des alcalino-terreux, et sont caractérisées en ce que ladite composition comprend également une combinaison d'agents colorants formée d'oxydes de fer, d'oxyde de cobalt et, éventuellement, d'oxyde de chrome, ladite combinaison permettant de colorer dans la masse lesdites fibres.

Par fibres de verre selon l'invention, on entend notamment des fils de verre continus, des fils de verre coupés, des fils de verre broyés, ou des mats, des tresses, des rubans, des réseaux, tissés ou non... réalisés à l'aide desdits fils. Ces fibres de verre sont obtenues selon des procédés connus en soi et sont recouvertes pendant leur élaboration d'un ensimage dont la composition dépend de l'application ultérieure desdites fibres. Selon un procédé courant de fabrication de fibres de verre, les fibres de verre selon l'invention recouvertes de l'ensimage mentionné précédemment sont obtenues en étirant des filets de verre fondu sous la forme de nappes de filaments continus à partir du verre fondu présentant la composition des fibres selon l'invention et s'écoulant des orifices d'une ou plusieurs filières, puis en revêtant lesdits filaments d'un ensimage approprié avant rassemblement des filaments en un ou plusieurs fils. Ces fils sont ensuite bobinés sur des supports en rotation avant de subir d'autres opérations, sont répartis sur des convoyeurs en mouvement, ou coupés après formation... de façon à obtenir les différentes catégories de fibres mentionnées précédemment.

Les fibres de verre telles que définies selon l'invention présentent une composition qui, en dehors des agents colorants définis précédemment, est essentiellement à base de silice, d'alumine et, dans la plupart des cas, de chaux, et contient très peu d'alcalins. Ce type de composition est spécifique et particulièrement adapté à l'industrie des fibres de verre, notamment des fibres de verre destinées au renforcement de matières organiques. Dans la plupart des cas, la composition de base des fibres de verre selon l'invention comprend également de l'anhydride borique et avantageusement correspond à celle d'un verre E, verre le plus utilisé dans ladite industrie. Dans la composition de base des fibres de verre E selon l'invention, c'est-à-dire les constituants autres que les agents colorants, sont ainsi présents dans les limites pondérales indiquées, les constituants ci-après :

SiO ₂	52 à 58 %
Al ₂ O ₃	12 à 16 %
CaO	16 à 25 %
B ₂ O ₃	4 à 13 %
MgO	0 à 6 %
Oxydes alcalins (essentiellement Na ₂ O + K ₂ O)	0 à 2 %

La composition de base des fibres de verre selon l'invention peut être réalisée à partir de matières premières pures mais dans l'industrie sera réalisée à partir de matières premières naturelles pouvant contenir des impuretés telles que l'oxyde de titane, la proportion de cet oxyde au sein de la composition des fibres de verre selon l'invention ne devant pas dépasser 1 %. De même, il est possible de trouver d'autres composés dans la composition des fibres de verre selon l'invention, tels que l'anhydride sulfurique résultant de la décomposition du sulfate de sodium ou de calcium introduit pour faciliter la fusion du verre et affiner ledit verre mais également l'oxyder, la proportion de cet anhydride ne dépassant pas dans tous les cas 0,4 %. Il est également possible d'ajouter à la composition des fibres selon l'invention jusqu'à 1 % de fluor pour faciliter la fusion du verre, ou, dans des proportions inférieures à

0,1 % en poids, des composés tels que l'oxyde cuivreux pour améliorer la résistance à l'abrasion du verre, l'oxyde de baryum, l'oxyde de zinc, l'oxyde de zirconium, etc... De l'oxyde de lithium peut également être présent à moins de 0,5 % en poids parmi les oxydes alcalins utilisés.

5 Les fibres de verre selon l'invention se caractérisent par la présence d'une combinaison d'agents colorants en plus des constituants de la composition de base ci-avant mentionnée, ladite composition d'agents colorants ne modifiant pas les caractéristiques principales desdites fibres telles que les caractéristiques mécaniques. Parmi les agents colorants présents, se trouvent en premier lieu les oxydes de fer, provenant le plus
10 généralement au moins en partie des matières premières utilisées dans l'industrie au sein desquelles ils se trouvent fréquemment à titre d'impuretés. Leur taux au sein de la composition des fibres de verre selon l'invention est dans la plupart des cas supérieur à 0,05 % en poids et dans tous les cas n'excède pas 0,5 % en poids. De préférence, le taux d'oxydes de fer est inférieur ou égal à 0,4 % en poids, cette valeur correspondant à la fois à
15 la limite supérieure de la teneur en oxydes de fer de la quasi-totalité des verres E actuellement utilisés et à une limite préférée pour obtenir, en combinaison avec les autres agents colorants utilisés dans l'invention, des fibres de verre permettant de réaliser des composites selon l'invention particulièrement satisfaisants.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention, le taux d'oxydes
20 de fer au sein de la composition des fibres de verre selon l'invention est de l'ordre de 0,2 % en poids, comme illustré ultérieurement dans les exemples.

Il convient de remarquer que, avantageusement, les fibres de verre selon l'invention sont des fibres de verre oxydé présentant une composition dans laquelle moins de 40 % et, préférentiellement, moins de 35 % en poids des oxydes de fer présents sont sous forme
25 d'oxydes ferreux. Au-delà de cette limite, l'élaboration des fibres selon des méthodes et dispositifs traditionnels devient plus délicate et les caractéristiques mécaniques des fibres obtenues peuvent se révéler moins satisfaisantes. Le verre constituant les fibres de verre selon l'invention est donc, de préférence, un verre oxydé.

Les fibres de verre selon l'invention contiennent également, en combinaison avec les
30 oxydes de fer précités, de l'oxyde de cobalt. Contrairement aux oxydes de fer apportés fréquemment en partie par les matières premières utilisées, l'oxyde de cobalt est expressément ajouté à la composition des fibres de verre selon l'invention, cet ajout étant déterminant pour l'obtention des composites recherchés, comme explicité ultérieurement dans les exemples. De préférence, le taux d'oxyde de cobalt au sein de la composition est
35 supérieur à 10 ppm, et de façon particulièrement avantageuse supérieur à 30 ppm, pour obtenir, en combinaison avec les autres agents colorants, des fibres et des composites selon l'invention particulièrement avantageux. Par ailleurs, ce taux n'excède pas préférentiellement 150 ppm et, avantageusement, 100 ppm, une proportion plus élevée d'oxyde de cobalt provoquant un abaissement important de la luminance des fibres de verre obtenues, un tel
40 abaissement étant préjudiciable à l'obtention des composites recherchés selon l'invention.

Selon un mode de réalisation avantageux de la présente invention, le rapport entre le taux d'oxyde de cobalt et le taux d'oxydes de fer présents au sein de la composition des fibres de verre selon l'invention est supérieur à 1,25 %. Ainsi, pour un taux d'oxyde de fer de 0,2 % en poids dans la composition, le taux d'oxyde de cobalt présent dans ladite composition est avantageusement supérieur à 25 ppm. De même, pour un taux d'oxyde de fer de 0,4 % en poids dans la composition, le taux d'oxyde de cobalt présent dans ladite composition est avantageusement supérieur à 50 ppm. L'observation de ce rapport permet l'obtention de fibres et de composites selon l'invention particulièrement satisfaisants, comme explicité ultérieurement.

Outre l'oxyde de cobalt et les oxydes de fer, la composition des fibres de verre selon l'invention peut également comprendre, en combinaison avec les deux agents colorants précités, de l'oxyde de chrome. Cet oxyde de chrome peut être introduit dans la composition originale du verre utilisé pour réaliser les fibres selon l'invention et/ou peut provenir du four utilisé pour la fusion du verre avant étirage pour donner les fibres selon l'invention. Afin d'obtenir des fibres suffisamment avantageuses selon l'invention, en combinaison avec l'oxyde de cobalt et les oxydes de fer dans les limites précédemment définies, le taux d'oxyde de chrome présent dans la composition n'excède pas 250 ppm et de préférence 200 ppm.

Les fibres selon l'invention définies précédemment présentent une coloration plus neutre que l'on peut caractériser à l'aide de coordonnées colorimétriques désignées par les lettres a^* , b^* et L^* , a^* et b^* caractérisant la chromaticité du verre et L^* caractérisant la luminance de ce même verre, les coordonnées en question dérivant des coordonnées trichromatiques X, Y et Z définies et proposées en 1931 par la Commission Internationale de l'Éclairage (CIE), commission unanimement reconnue comme organisme faisant référence en matière de colorimétrie. Le système de coordonnées L^* , a^* , b^* , communément appelé CIELAB, a fait l'objet d'une recommandation officielle CIE en 1976 (Commission Internationale de l'Éclairage, Colorimetry-Recommandations Officielles - Publication CIE n° 15-2, Vienne, 1986) et est utilisé par un grand nombre de secteurs industriels.

La mesure des coordonnées colorimétriques L^* , a^* , b^* est en premier lieu effectuée sur le verre à partir duquel les fibres de verre selon l'invention sont obtenues par étirage, comme décrit précédemment, ce verre présentant la composition desdites fibres de verre et étant fondu dans un four en atmosphère non réductrice, puis coulé pour donner des plaques pressées. Les mesures de transmission pour déterminer les valeurs a^* , b^* et L^* sur le verre en masse obtenu sont faites à l'aide d'un spectromètre Lambda 9 Perkin-Elmer, sous illuminant D 65.

Le verre à partir duquel les fibres de verre selon l'invention sont obtenues et présentant la composition desdites fibres se caractérise, pour un taux d'oxyde de cobalt minimal de 30 ppm, et pour des taux d'oxydes de fer et d'oxyde de chrome n'excédant pas respectivement 0,4 % en poids et 200 ppm, par un abaissement d'au moins 25 % de la valeur du b^* mesuré par rapport à la valeur de b^* mesuré sur une même épaisseur pour un

verre sans oxyde de cobalt, les valeurs de a^* respectives variant pour leur part relativement peu et de façon non significative et les deux verres présentant, hormis l'oxyde de cobalt, les mêmes compositions pour un degré d'oxydation identique.

Cet abaissement de la valeur du b^* mesuré du verre servant à l'élaboration des fibres selon l'invention sans variation significative de a^* , par rapport à un verre de même composition, de même degré d'oxydation et de même épaisseur mais sans oxyde de cobalt, atteint au moins 40 % dans le cas où le taux d'oxyde de cobalt du verre servant à l'élaboration des fibres selon l'invention est d'au moins 50 ppm, les taux d'oxydes de fer et d'oxyde de chrome n'excédant pas respectivement 0,4 % en poids et 200 ppm et/ou dans le cas où le taux minimal d'oxyde de cobalt est de 30 ppm et où le rapport entre le taux d'oxyde de cobalt et le taux d'oxydes de fer présents dans la composition du verre constitutif des fibres selon l'invention est supérieur à 1,25 %, les taux d'oxydes de fer et d'oxyde de chrome n'excédant pas respectivement 0,4 % en poids et 200 ppm. Cet abaissement de la valeur du b^* mesuré sans changement significatif de la valeur de a^* va également s'amplifiant avec le taux d'oxyde de cobalt ajouté et traduit une évolution de la coloration du verre à partir duquel les fibres sont élaborées vers des tons plus neutres. Cette évolution vers une coloration plus neutre se retrouve au niveau des fibres de verre et a pour conséquence au niveau des composites réalisés à partir desdites fibres une évolution vers des teintes plus naturelles.

Les mesures des coordonnées colorimétriques sont faites également directement sur fibres et corroborent les affirmations précédentes, les mesures se faisant cette fois en réflexion, à l'aide d'un spectrophotomètre ACS chroma-sensor CS-3 présentant une géométrie d'analyse $45^\circ/0^\circ$ permettant d'éliminer la réflexion spéculaire, 45° correspondant à la direction d'éclairage par rapport à la normale à la surface de l'échantillon et 0° correspondant à la direction d'observation par rapport à ladite normale, les mesures étant effectuées sous illuminant D 65.

Les fibres de verre selon l'invention se caractérisent, pour un taux de cobalt minimal de 30 ppm, et pour des taux d'oxydes de fer et d'oxyde de chrome n'excédant pas respectivement 0,4 % en poids et 200 ppm, par un abaissement d'au moins 20 % de la valeur du b^* mesuré par rapport à la valeur du b^* mesuré pour des fibres de verre sans oxyde de cobalt revêtues du même ensimage, les valeurs de a^* respectives variant pour leur part relativement peu et de façon non significative et les fibres susmentionnées présentant, hormis l'oxyde de cobalt, les mêmes compositions pour un degré d'oxydation identique.

Cet abaissement de la valeur du b^* mesuré des fibres de verre selon l'invention sans variation spécifique de a^* , par rapport à des fibres de même composition, excepté l'oxyde de cobalt, de même degré d'oxydation et revêtues du même ensimage, atteint au moins 30 % dans le cas où le taux d'oxyde de cobalt des fibres selon l'invention est d'au moins 50 ppm, les taux d'oxydes de fer et d'oxyde de chrome n'excédant pas respectivement 0,4 % en poids et 200 ppm et/ou dans le cas où le taux minimal d'oxyde de cobalt est de 30 ppm et où le rapport entre le taux d'oxyde de cobalt et le taux d'oxydes de fer présents dans la

composition des fibres selon l'invention est supérieur à 1,25 %, les taux d'oxydes de fer et d'oxyde de chrome n'excédant pas respectivement 0,4 % en poids et 200 ppm. Cet abaissement de la valeur du b^* mesuré sans changement significatif de la valeur de a^* va également s'amplifiant avec le taux d'oxyde de cobalt ajouté, comme déjà observé sur le verre à partir duquel les fibres selon l'invention sont élaborées.

Il est d'autre part possible de caractériser les fibres de verre selon l'invention en mesurant l'indice de jaune desdites fibres, cet indice étant calculé de la même façon que l'indice de jaune selon la norme ASTM D 1925-70 et dépendant des coordonnées L^* , a^* , b^* obtenues sur fibres. Les mesures sont effectuées en réflexion à l'aide du même spectrophotomètre que précédemment utilisé pour la détermination des coordonnées L^* , a^* , b^* des fibres, mais sous illuminant C. L'indice de jaune permet une évaluation de la coloration des fibres plus globale, prenant à la fois en compte la chromaticité des fibres obtenues et leur luminosité. En effet, si les fibres selon l'invention et les verres à partir desquels elles sont obtenues présentent des valeurs de a^* et de b^* caractérisant leur chromaticité et traduisant leur évolution vers des teintes plus neutres, il convient de remarquer que les valeurs d'indice de luminosité L^* pour les fibres et verres susmentionnés sont en général plus faibles que les valeurs de L^* obtenues pour des fibres et verres identiques mais sans oxyde de cobalt, ce qui traduit une certaine opacification des fibres et verres selon l'invention. Cependant, l'observation de l'indice de jaune permettant de considérer ces valeurs dans leur ensemble et permettant d'établir un bilan sur la coloration des fibres montre l'évolution de la coloration des fibres vers les tons plus neutres recherchés. En effet, pour un taux d'oxyde de cobalt dans la composition des fibres supérieur à 50 ppm et/ou pour un taux d'oxyde de cobalt supérieur à 30 ppm avec un rapport entre le taux d'oxyde de cobalt et le taux d'oxydes de fer supérieur à 1,25 %, les taux d'oxyde de cobalt, d'oxydes de fer et d'oxyde de chrome n'excédant pas dans les deux cas respectivement 150 ppm, 0,4 % en poids et 200 ppm dans ladite composition, l'indice de jaune des fibres selon l'invention est d'au moins 20 % inférieur à l'indice de jaune des fibres de verre présentant une composition identique, excepté l'oxyde de cobalt, cet écart augmentant avec le taux d'oxyde de cobalt présent dans les fibres. L'abaissement de l'indice de jaune au niveau des fibres de verre selon l'invention entraîne un abaissement de l'indice de jaune au niveau des composites obtenus à partir desdites fibres, comme indiqué ultérieurement.

Les fibres de verre selon l'invention sont préférentiellement destinées à renforcer des matières organiques pour réaliser des composites, notamment des composites naturels, selon des procédés traditionnels connus en soi. Les composites réalisés à partir des fibres de verre selon l'invention présentent une valeur de b^* et un indice de jaune selon la norme ASTM D 1925-70 réduits reflétant une évolution desdits composites vers des teintes plus naturelles. La valeur de b^* et l'indice de jaune des composites obtenus sont calculés à partir des mesures en réflexion effectuées sur composites à l'aide du même spectrophotomètre que

précédemment utilisé pour les fibres de verre, sous illuminant D 65 pour la valeur de b^* et sous illuminant C pour l'indice de jaune.

Pour un même taux de fibres de verre utilisées comme renforts au sein d'un composite et une même matière organique renforcée, les composites réalisés à partir des fibres de verre selon l'invention présentent, pour un taux d'oxyde de cobalt dans la composition des fibres supérieur à 50 ppm et/ou pour un taux d'oxyde de cobalt supérieur à 30 ppm avec un rapport entre le taux d'oxyde de cobalt et le taux d'oxydes de fer supérieur à 1,25 %, les taux d'oxyde de cobalt, d'oxydes de fer et d'oxyde de chrome n'excédant pas dans les deux cas respectivement 150 ppm, 0,4 % en poids et 200 ppm dans ladite composition, un indice de jaune et une valeur de b^* inférieurs d'au moins 10 % respectivement à l'indice de jaune et la valeur de b^* des composites réalisés à partir de fibres identiques, excepté l'oxyde de cobalt, et revêtues du même ensimage, cet écart augmentant avec le taux d'oxyde de cobalt présent dans les fibres. Il convient de remarquer par ailleurs que les autres propriétés telles que les propriétés mécaniques des composites obtenus demeurent inchangées par rapport à celles des composites obtenus à l'aide de fibres traditionnelles.

Les exemples suivants illustrent, de manière non exhaustive, l'invention en donnant des compositions de fibres de verre selon l'invention et les résultats obtenus au niveau du verre servant à l'élaboration desdites fibres, au niveau desdites fibres, et au niveau des composites réalisés à partir desdites fibres.

Les exemples 1 à 14 illustrent les résultats obtenus en mesurant les coordonnées colorimétriques L^* , a^* et b^* sur des verres en masse présentant différentes compositions des fibres de verre selon l'invention par rapport à des verres en masse présentant les mêmes compositions, excepté l'agent colorant oxyde de cobalt. La composition de base des différents verres est la suivante, exprimée en pourcentages pondéraux :

SiO ₂	54,6 %
Al ₂ O ₃	14,0 %
CaO + MgO	23,5 %
Na ₂ O + K ₂ O	0,6 %
B ₂ O ₃	6,5 %
SO ₃	0,4 %

les agents colorants ajoutés dans chaque exemple à cette composition de base étant indiqués dans leurs proportions pondérales respectives dans le tableau comparatif I en annexe et la composition étant complétée au besoin avec de la silice pour obtenir un total de 100 %. Ce tableau donne les valeurs des coordonnées colorimétriques a^* , b^* et L^* obtenues dans chaque exemple ainsi que le rédox des verres de chaque exemple, le rédox correspondant au rapport des oxydes de fer présents sous forme d'oxydes ferreux dans la composition desdits verres sur la totalité des oxydes de fer présents, ce rapport étant modifié par un facteur multiplicatif 1,11. Le tableau indique également les valeurs des longueurs d'onde dominantes λ_d pour chaque verre.

Les mesures des coordonnées colorimétriques de chaque verre sont effectuées de façon suivante : chaque verre est fondu dans un four à baguettes permettant d'obtenir des verres de rédox faible, puis affiné et coulé pour donner des plaques pressées de 3,85 mm d'épaisseur. Les mesures de transmission pour déterminer les valeurs a^* , b^* et L^* sont faites à l'aide d'un spectromètre Lambda 9 Perkin-Elmer, sous illuminant D 65. Les résultats obtenus montrent que les verres constitutifs des fibres selon l'invention (verres 2 à 5, 7 à 9 et 11 à 14) présentent une valeur de b^* plus faible que des verres de même composition, excepté l'oxyde de cobalt, et de degré d'oxydation sensiblement égal (verres 1, 6 et 10), les valeurs de a^* respectives variant pour leur part relativement peu et de façon non significative.

Dans les exemples 15 à 19, les mêmes mesures que celles effectuées dans les exemples 1 à 14 sont effectuées sur des verres en masse de composition de base suivante :

SiO ₂	56,0 %
Al ₂ O ₃	13,0 %
CaO + MgO	23,3 %
B ₂ O ₃	6,0 %
Na ₂ O + K ₂ O	0,9 %

les agents colorants ajoutés dans chaque exemple à cette composition de base étant indiqués dans leurs proportions pondérales respectives dans le tableau comparatif II en annexe et la composition étant complétée au besoin avec de la silice pour obtenir un total de 100 %. Des observations identiques à celles effectuées dans les exemples 1 à 14 peuvent être faites sur les résultats obtenus.

Les exemples 20 à 24, consignés dans le tableau III en annexe, illustrent les résultats obtenus en mesurant en réflexion, sur spectrophotomètre ACS chroma-sensor CS-3 à géométrie d'analyse 45°/0°, sous illuminant D 65, les coordonnées colorimétriques L^* , a^* , b^* et, sous illuminant C, l'indice de jaune YI des fibres de verre réalisées respectivement à partir des verres illustrés dans les exemples 15 à 19, ces fibres de verre étant toutes revêtues du même ensimage et obtenues selon le même procédé. Les résultats obtenus montrent que les fibres selon l'invention (fibres 21, 22 et 24) présentent une valeur de b^* et un indice de jaune plus faibles que des fibres de verre de même composition, excepté l'oxyde de cobalt, de même degré d'oxydation et revêtues du même ensimage (fibres 20 et 23).

Les exemples 25 à 28, consignés dans le tableau IV en annexe, illustrent les résultats obtenus en mesurant en réflexion, sur spectrophotomètre ACS chroma-sensor CS-3 à géométrie d'analyse 45°/0°, sous illuminant D 65 les coordonnées colorimétriques L^* , a^* , b^* et, sous illuminant C, l'indice de jaune YI des composites réalisés respectivement à partir des fibres illustrées dans les exemples 20, 22, 23 et 24, ces composites étant tous obtenus selon le même procédé et étant mesurés sur une épaisseur de 4 mm. Les composites mesurés comprennent une matière thermoplastique polyamide 6,6 commercialisé sous la référence Technyl A 216 par la société Rhône-Poulenc et un taux de fibres de verre égal à 30 %. Les mesures sont faites sur des plaques de composites réalisées par

extrusion/injection. Le tableau IV indique également les valeurs des longueurs d'onde dominantes λ_d pour chaque verre.

Dans les exemples 29 à 32, les mêmes mesures que précédemment effectuées dans les exemples 25 à 28 sont faites sur des composites d'épaisseur 8 mm réalisés à partir d'une
5 matière thermoplastique polypropylène commercialisée sous la référence Appryl 3030 MN1 par la société Appryl et sur des composites d'épaisseur 8 mm réalisés à partir d'une matière thermoplastique polytéraphthalate de butylène commercialisée sous la référence Crastine LMC 55 par la société Du Pont de Nemours, lesdits composites comprenant, selon les exemples, 30 % de fibres de verre illustrées dans l'exemple 23 ou 30 % de fibres de verre illustrées
10 dans l'exemple 24. Les résultats obtenus sont également consignés dans le tableau IV en annexe.

Les résultats obtenus dans les exemples 25 à 33 montrent que les composites selon l'invention (composites 26, 28, 30 et 32) présentent une valeur de b^* et un indice de jaune plus faibles que les composites réalisés à partir de fibres identiques, excepté l'oxyde de
15 cobalt, et revêtues du même ensimage, pour un taux de fibres de verre identique et une même matière organique renforcée (composites 25, 27, 29 et 31).

Les fibres de verre selon la présente invention peuvent être utilisées dans plusieurs applications, dont la réalisation de composites, et les composites selon l'invention peuvent servir à la réalisation de différentes pièces présentant de bonnes propriétés mécaniques dans
20 des domaines aussi divers que l'automobile, l'électroménager, l'outillage...

TABLEAU COMPARATIF I

	Fe ₂ O ₃ (% en poids)	CoO (ppm)	Cr ₂ O ₃	Rédox	L*	a*	b*	Id (nm)
Verre 1	0,20	0	0	0,25	94,1	- 2,3	3,1	563
Verre 2	0,20	25	0	0,25	92,4	- 2,2	1,2	534
Verre 3	0,20	50	0	0,26	90,2	- 2,0	- 1,1	489
Verre 4	0,35	100	0	0,25	87,1	- 1,7	- 4,9	482
Verre 5	0,35	30	50	0,24	91,5	- 3,2	1,8	538
Verre 6	0,40	0	50	0,27	90,6	- 4,8	6,7	564
Verre 7	0,40	25	50	0,27	89,2	- 4,8	5,0	559
Verre 8	0,40	50	50	0,27	86,9	- 4,5	3,2	548
Verre 9	0,40	100	50	0,27	84,2	- 4,2	- 0,2	496
Verre 10	0,40	0	100	0,27	89,2	- 6,1	8,1	563
Verre 11	0,40	50	100	0,26	87,1	- 5,7	4,3	550
Verre 12	0,40	100	100	0,27	83,6	- 5,7	0,9	503
Verre 13	0,40	100	150	0,27	82,7	- 6,6	1,9	510
Verre 14	0,40	100	200	0,25	82,7	- 7,5	2,7	516

TABLEAU COMPARATIF II

	Fe ₂ O ₃ (% en poids)	CoO (ppm)	Cr ₂ O ₃	Rédox	L*	a*	b*	Id (nm)
Verre 15	0,20	0	0	0,25	93,4	- 3,4	3,9	561
Verre 16	0,20	30	100	0,25	91,5	- 3,3	1,8	538
Verre 17	0,20	50	100	0,25	89,6	- 3,1	1,6	490
Verre 18	0,35	0	100	0,25	90,6	- 4,8	6,7	564
Verre 19	0,35	50	100	0,25	86,9	- 4,5	3,2	548

TABLEAU COMPARATIF III

	Verre constitutif des fibres	L*	a*	b*	YI
Fibres 20	Verre 15	85,8	- 2,9	4,1	12,9
Fibres 21	Verre 16	84,9	- 2,6	2,5	10,2
Fibres 22	Verre 17	84,8	- 2,4	1,8	9,0
Fibres 23	Verre 18	82,7	- 3,0	4,7	14,0
Fibres 24	Verre 19	82,2	- 2,8	3,0	11,2

TABLEAU COMPARATIF IV

	Matière thermoplastique utilisée	Fibres utilisées	L*	a*	b*	YI	Id (nm)
Composite 25	Polyamide 6,6	Fibres 20	76,2	- 3,4	11,6	22,6	572
Composite 26	Polyamide 6,6	Fibres 22	74,8	- 3,8	9,8	18,7	570
Composite 27	Polyamide 6,6	Fibres 23	75,2	- 3,2	12,4	24,6	573
Composite 28	Polyamide 6,6	Fibres 24	73,2	- 3,3	10,9	21,8	572
Composite 29	Polypropylène	Fibres 23	82,8	- 3,3	11,0	20,1	572
Composite 30	Polypropylène	Fibres 24	82,4	- 3,4	8,3	14,8	570
Composite 31	Polytéréphtalate de butylène	Fibres 23	86,3	- 1,9	9,3	17,5	574
Composite 32	Polytéréphtalate de butylène	Fibres 24	84,7	- 2,1	8,1	15,2	573

REVENDICATIONS

1. Fibre de verre destinée notamment au renforcement de matières organiques et présentant une composition de verre silico-alumineux à faible teneur en alcalins comprenant en outre des alcalino-terreux, caractérisée en ce que ladite composition comprend également
 5 une combinaison d'agents colorants formée d'oxydes de fer, d'oxyde de cobalt et, éventuellement d'oxyde de chrome, ladite composition permettant de colorer dans la masse ladite fibre.

2. Fibre de verre selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite composition comprend notamment de la chaux comme alcalino-terreux.

10 3. Fibre de verre selon la revendication 2, caractérisée en ce que ladite composition comprend également de l'anhydride borique.

4. Fibre de verre selon la revendication 3, caractérisée en ce que ladite composition comprend, outre les agents colorants, les constituants ci-après, dans les limites pondérales indiquées :

SiO ₂	52 à 58 %
Al ₂ O ₃	12 à 16 %
CaO	16 à 25 %
B ₂ O ₃	4 à 13 %
MgO	0 à 6 %
Oxydes alcalins	0 à 2 %
F ₂	0 à 1 %

15 5. Fibre de verre selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'au plus 40 % et, de préférence, au plus 35 % en poids des oxydes de fer présents au sein de ladite composition sont sous forme d'oxydes ferreux.

6. Fibre de verre selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le taux d'oxyde de cobalt au sein de ladite composition est supérieur à 10 ppm.

20 7. Fibre de verre selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le taux d'oxydes de fer, le taux d'oxyde de chrome et le taux d'oxyde de cobalt au sein de ladite composition sont respectivement inférieurs à 0,5 % en poids, 250 ppm et 150 ppm.

8. Fibre de verre selon la revendication 7, caractérisée en ce que le taux d'oxydes de fer et le taux d'oxyde de chrome au sein de ladite composition sont respectivement inférieurs
 25 à 0,4 % en poids et 200 ppm.

9. Fibre de verre selon la revendication 8, caractérisée en ce que le taux d'oxyde de cobalt au sein de ladite composition est supérieur à 30 ppm.

10. Fibre de verre selon la revendication 9, caractérisée en ce que le verre à partir duquel ladite fibre est obtenue et dont la composition est celle de ladite fibre présente une
 30 valeur de b* inférieure d'au moins 25 % à la valeur de b* obtenue pour un verre identique sans oxyde de cobalt.

11. Fibre de verre selon l'une des revendications 9 ou 10, caractérisée en ce que ladite fibre présente une valeur de b^* inférieure d'au moins 20 % à la valeur de b^* obtenue pour une fibre identique mais dont la composition est dénuée d'oxyde de cobalt.

5 12. Fibre de verre selon la revendication 9, caractérisée en ce que le taux d'oxyde de cobalt au sein de ladite composition est supérieur à 50 ppm.

13. Fibre de verre selon l'une des revendications 9 ou 12, caractérisée en ce que le rapport entre le taux d'oxyde de cobalt et le taux d'oxydes de fer présents au sein de ladite composition est supérieur à 1,25 %.

10 14. Fibre de verre selon l'une des revendications 10 ou 11, caractérisée en ce que le verre à partir duquel ladite fibre est obtenue et dont la composition est celle de ladite fibre présente une valeur de b^* inférieure d'au moins 40 % à la valeur de b^* obtenue pour un verre identique sans oxyde de cobalt.

15 15. Fibre de verre selon l'une des revendications 12 à 14, caractérisée en ce que ladite fibre de verre présente une valeur de b^* inférieure d'au moins 30 % à la valeur de b^* obtenue pour une fibre identique mais dont la composition est dénuée d'oxyde de cobalt.

16. Fibre de verre selon l'une des revendications 12 à 15, caractérisée en ce que ladite fibre présente un indice de jaune inférieur d'au moins 20 % à l'indice de jaune obtenu pour une fibre identique mais dont la composition est dénuée d'oxyde de cobalt.

20 17. Composite comprenant au moins une matière organique renforcée à l'aide de fibres de verre telles que définies dans l'une des revendications précédentes.

25 18. Composite comprenant au moins une matière organique renforcée à l'aide de fibres de verre telles que définies dans l'une des revendications 12 à 16, caractérisé en ce que ledit composite présente une valeur de b^* et un indice de jaune inférieurs d'au moins 10 % respectivement à la valeur de b^* et à l'indice de jaune obtenus pour un composite comprenant une matière organique identique renforcée de la même façon par des fibres de verre identiques mais dont la composition est dénuée d'oxyde de cobalt.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 5490
BE 9500228

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
A	FR-A-2 692 248 (VETROTEX) * exemples 9,10 * ---	1-4	C03C13/00
A	FR-A-2 650 268 (NIPPON ELECTRIC GLASS) * revendications; exemples * ---	1-4	
A	EP-A-0 186 077 (PPG INDUSTRIES) * le document en entier * ---	1-4,17	
A	US-A-4 066 466 (HOMER E. NELLY , JR.) * le document en entier * ---	1-4,17	
A	DATABASE WPI Week 9320 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 93-164194 XP002003917 & JP-A-05 097 480 (SHOWA DENKO) , 20 Avril 1993 * abrégé * ---	1	
A	EP-A-0 536 049 (SAINT-GOBAIN VITRAGE INTERNATIONAL) * page 2, ligne 29 - ligne 54 * * page 3, ligne 4 - ligne 10; exemple 6 * ---	1,5-9	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) C03C
A	EP-A-0 565 882 (CENTRAL GLASS COMPANY) * revendications 1,2,6,7; exemples * ---	1,5,6,9	
A	US-A-5 023 210 (KRUMWIEDE ET AL) * le document en entier * ---	1,5-9	
A	EP-A-0 582 808 (CORNING INCORPORATED) * le document en entier * -----	1,5-9	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
24 Mai 1996		Puetz, C	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
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		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

B0 5490
BE 9500228

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

24-05-1996

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A-2692248	17-12-93	AUCUN	
FR-A-2650268	01-02-91	JP-A- 3037136 JP-B- 8022764	18-02-91 06-03-96
EP-A-186077	02-07-86	CA-A- 1248555 JP-C- 1644403 JP-B- 3001250 JP-A- 61155227 US-A- 4771019	10-01-89 28-02-92 10-01-91 14-07-86 13-09-88
US-A-4066466	03-01-78	BE-A- 848490 CA-A- 1078412 DE-A- 2650280 FR-A- 2359089 GB-A- 1552485 JP-A- 53012917 NL-A- 7612133	18-05-77 27-05-80 26-01-78 17-02-78 12-09-79 06-02-78 24-01-78
EP-A-536049	07-04-93	FR-A- 2682101 CA-A- 2097189 CZ-A- 9301210 WO-A- 9307095 JP-T- 6503300 PL-A- 299429 SK-A- 70593	09-04-93 04-04-93 18-05-94 15-04-93 14-04-94 21-03-94 06-10-93
EP-A-565882	20-10-93	JP-A- 5270855 JP-A- 6227839 US-A- 5364820	19-10-93 16-08-94 15-11-94
US-A-5023210	11-06-91	AU-B- 626124 AU-B- 6396390 JP-A- 3153543 JP-B- 6049593	23-07-92 09-05-91 01-07-91 29-06-94
EP-A-582808	16-02-94	US-A- 5256600 BR-A- 9302928 JP-A- 6166541	26-10-93 22-02-94 14-06-94