

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 79 16037**

(54) Verres susceptibles d'être transformés en fibres.

(51) Classification internationale (Int. Cl. <sup>3</sup>). C 03 C 13/00.

(22) Date de dépôt..... 22 juin 1979, à 13 h 57 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 3 du 16-1-1981.

(71) Déposant : SAINT-GOBAIN INDUSTRIES, SA, résidant en France.

(72) Invention de : Jean Battigelli, François Bouquet, Igor Fezenko et Jean-Jacques Massol.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire :

3° demande divisionnaire bénéficiant de la date de dépôt du 8 décembre 1978 de la  
demande de brevet initiale n° 78 34616 (art. 14 de la loi du 2 janvier 1968).

La présente invention concerne des verres susceptibles d'être transformés en fibres, à l'aide d'un centrifugeur dont l'axe est orienté verticalement et dans lequel on introduit un courant de verre qui, lors de la rotation du centrifugeur, est dirigé vers la surface intérieure de la paroi périphérique du centrifugeur, dans laquelle sont ménagés une multiplicité d'orifices de manière que le verre soit projeté sous la forme de filets ou "fibres primaires" à la sortie des orifices précités. Il est prévu des moyens pour produire un courant annulaire de gaz d'étirage à la sortie d'une chambre de combustion, ce courant annulaire étant dirigé vers le bas le long de la surface extérieure de la bande perforée de la paroi périphérique du centrifugeur de manière que les filets de verre soient étirés et les fibres entraînées vers le bas dans le courant d'étirage pour se déposer, généralement revêtues d'un liant, sur la face supérieure d'un convoyeur de réception perforé, habituellement placé de façon à constituer la paroi inférieure d'une chambre collectrice. Dans une installation particulière, il

est prévu des caissons d'aspiration sous le convoyeur, de façon à faciliter la formation d'une nappe ou matelas de fibres sur celui-ci, cette nappe étant évacuée pour subir un autre traitement, un emballage, etc.

5 Dans des systèmes de ce type, couramment utilisés, il est classique d'employer ce qu'on appelle des verres tendres, c'est-à-dire des compositions de verre qui sont conçues en particulier de façon à avoir des caractéristiques de température et viscosité permettant le libre passage du  
10 verre au travers des orifices de la paroi du centrifugeur à une température bien inférieure à celle à laquelle le matériau du centrifugeur est capable de résister sans corrosion et déformation excessives.

Pour atteindre l'objectif défini ci-dessus, on incorpore  
15 habituellement aux compositions de verre utilisées des quantités appréciables d'un ou plusieurs composés du baryum, du bore ou du fluor qui ont tendance à abaisser la température de fusion, la température de dévitrification ou de liquidus et la viscosité et qui sont par conséquent  
20 efficaces pour éviter d'employer des températures de fusion du verre excessivement élevées.

Des teneurs typiques en oxydes du baryum, du bore et du fluor intervenant à l'heure actuelle dans les verres utilisés sont respectivement d'environ 3 %, 6 % et 1,5 % mais  
25 les composés du bore et du fluor qui sont couramment utilisés sont volatils aux températures de fusion adoptées dans la fabrication du verre et même, pour le fluor, aux températures de verre mises en oeuvre lors du fibrage, de sorte que pour obtenir ces teneurs, il faut introduire  
30 initialement de plus grandes quantités d'ingrédients lors de la préparation de la composition. L'emploi de quantités substantielles de ces composés se heurte donc au fait qu'ils augmentent le coût des fibres produites, car ils sont d'un prix élevé, notamment les composés du baryum.

35 D'autre part, l'utilisation de compositions contenant ces quantités substantielles de bore ou de fluor ou même de baryum oblige à des précautions. En particulier, dans le cas du bore ou du fluor, des constituants volatils gênants sont rejetés par l'installation de production de

verre en fusion et pour éviter de polluer l'atmosphère, il est nécessaire de traiter spécialement les gaz évacués en vue de séparer et d'éliminer de façon appropriée ces constituants.

- 5        Enfin, les verres relativement tendres obtenus produisent des fibres qui n'ont pas toute la résistance souhaitable aux températures élevées.

L'invention a en conséquence pour but de remédier aux inconvénients mentionnés ci-dessus des réalisations connues.

- 10       Ainsi l'invention a pour objet d'augmenter la capacité de production d'une installation donnée d'étirage par centrifugation du type décrit, en permettant d'éliminer pratiquement certaines sources de pollution, et en fournissant la possibilité d'utiliser des compositions de verre de
- 15       faible coût pour produire des fibres ayant de meilleures caractéristiques de résistance thermique.

- Avec des fibres produites à l'aide d'un centrifugeur classique à partir de compositions de types connus, on ne peut utiliser les produits d'isolation que dans des appli-
- 20       cations où ils sont soumis à des températures peu supérieures à 400°C. Avec des fibres produites à partir de certaines compositions selon l'invention, la température correspondante peut au contraire aller jusqu'à environ 480°C.

- 25       Considérant la composition du verre, il entre dans le cadre de l'invention que cette composition puisse ne pas contenir de fluor et peu, sinon pas, de baryum et de bore. De telles compositions de verre correspondent à des verres "durs" ayant des températures de fusion et de dévitrification plus élevées qui nécessitent l'emploi d'une température de fibrage relativement haute.
- 30       tion plus élevées qui nécessitent l'emploi d'une température de fibrage relativement haute.

- En outre, ces nouvelles compositions de verres, qui ont l'avantage de ne pas contenir de composés du fluor et même d'être pratiquement exemptes de bore et/ou de baryum, sont
- 35       particulièrement avantageuses car elles sont économiques et pratiquement non polluantes. Les nouvelles compositions évoquées, qui ont des températures de fusion et de dévitrification relativement élevées, permettent également de produire des fibres ayant de meilleures caractéristiques

de résistance à la température. En conséquence, les produits d'isolation thermique fabriqués à partir de ces nouvelles compositions de verre peuvent être utilisés en toute sécurité dans des applications où l'isolation est soumise à des températures élevées, de l'ordre de 450 à 500°C, à comparer avec la température d'environ 400°C que supportent des produits d'isolation formés de fibres constituées de différents verres tendres connus.

Les compositions des verres préférés pour la mise en oeuvre de l'invention caractérisée par les différentes propriétés indiquées ci-dessus vont être mises en évidence dans la suite. Avant de définir spécifiquement ces compositions, il faut rappeler que dans les conditions classiques la viscosité était de l'ordre de 1000 poises à la température de fibrage. On recherchait ainsi une température supérieure de dévitrification aussi faible que possible qui ne pouvait être obtenue que grâce à l'apport de composés du fluor ou encore de composés du bore et du baryum. Certains verres selon l'invention peuvent atteindre une viscosité de l'ordre de 5000 poises à la température de fonctionnement du centrifugeur, température de l'ordre de 1030 à 1050°C, c'est-à-dire à peine supérieure à la température du liquidus des verres mis en oeuvre.

On trouvera ci-dessous des indications concernant cette mise en oeuvre. Toutes les compositions y sont exprimées en parties pondérales, omission faite des impuretés non dosées et à la précision d'analyse près.

Dans le tableau I sont indiquées les compositions de huit verres différents avec leurs principales caractéristiques :

TABLEAU I

	COMPOSITION	0	1	2	3	4	5	6	7
5	SiO <sub>2</sub>	66,90	63,15	62,60	62,70	61,60	63,45	62,10	60,30
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,35	5,05	5,20	5,15	5,90	5,25	5,85	6,35
	Na <sub>2</sub> O	14,70	13,20	15,15	15,20	13,80	14,95	14,55	14,95
	K <sub>2</sub> O	1,0	2,10	2,30	2,30	2,45	2,25	2,70	2,65
	CaO	7,95	5,90	5,25	5,50	5,95	5,40	5,75	6,25
10	MgO	0,30	2,65	3,35	3,35	2,60	4,00	2,75	2,40
	BaO	traces	2,90	4,85	2,70	3,20	traces	traces	traces
	MnO	0,035	2,00	traces	1,50	3,05	3,00	3,40	2,90
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,49	0,78	0,79	0,85	0,89	0,84	1,88	3,37
	SO <sub>3</sub>	0,26	0,55	0,50	0,52	0,45	0,51	0,40	0,36
15	TiO <sub>2</sub>	traces	traces	traces	traces	traces	traces	traces	traces
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,9	1,50	traces	traces	traces	traces	traces	traces
	VISCOSITE $\eta$								
	T(log $\eta$ = 2) °C	1345	1416	1386	1403	1410	1402	1405	1395
	T(log $\eta$ = 2,5) °C	1204	1271	1249	1264	1270	1265	1266	1257
20	T(log $\eta$ = 3) °C	1096	1161	1141	1156	1158	1160	1158	1150
	T(log $\eta$ = 3,7) °C	975	1042	1028	1038	1042	1045	1038	1030
	DEVITRIFICATION								
	Liquidus °C	970	1020	960	1015	1015	1040	1020	1025
	Vitesse maximale $\mu$ /mm	0,93	0,52	0,30	0,46	1,1	0,40	1,08	1,96
25	A la température de °C	855	900	840	800	900	880	915	920
	RESISTANCE CHIMIQUE (DGG)								
30	Attaque à l'eau mg	13,6	10,8	16,5	16,8	11	16,4	12,86	14,9
	Alcalinité résiduelle Na <sub>2</sub> O mg	4,6	3,6	5,9	5,9	3,6	5,6	4,8	4,9

Les compositions chimiques figurant dans ce tableau sont des résultats d'analyse d'échantillons donnés à titre 35 d'exemple.

Il est évident que ces chiffres sont pour l'homme de

l'art à prendre avec des dispersions pouvant atteindre  $\pm 5\%$  environ résultant des erreurs inhérentes à la précision des dosages chimiques et des pesées de la composition et également des phénomènes dus à la constance et à la volatilisation de certaines matières premières.

Le tableau II suivant donne la gamme des compositions pondérales correspondant aux verres susceptibles d'être transformés en fibres selon l'invention :

TABLEAU II

10	COMPOSANTS	A FOURCHETTE GENERALE	B	C
			VERRES AU MANGANESE	
			VERRES AU BARYUM	VERRES AU FER
15	SiO <sub>2</sub>	59 - 65	59 - 65	60 - 64
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4 - 8	4 - 8	5 - 6,5
	Na <sub>2</sub> O	12,5 - 18	12,5 - 18	14,5 - 18
	K <sub>2</sub> O	0 - 3	0 - 3	0 - 3
	R <sub>2</sub> O=Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	15 - 18	15 - 18	16 - 18
20	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /R <sub>2</sub> O	0,25 / 0,40	0,25 / 0,40	( 0,25 / 0,40)
	CaO	4,5 - 9	4,5 - 8	5 - 9
	MgO	0 - 4	0 - 4	0 - 4
	MgO/CaO	0 / 0,75	0 / 0,75	0 / 0,75
	MgO+CaO	7 - 9,5	7 - 9,5	8 - 9,5
25	MnO	0 - 4	1 - 3,5	1,5 - 4
	BaO	0 - 5	2 - 3,5	traces
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1 - 5	0,1 - 1	0,8 - 3,5
	MnO+BaO+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,5 - 8	4 - 8	3,5 - 6,5
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 2	0 - 2	traces
30	Divers	$\leq 1$	$\leq 1$	$\leq 1$
	dont SO <sub>3</sub>	$\leq 0,6$	$\leq 0,6$	$\leq 0,6$

On préfère cependant, à l'intérieur de cette gamme employer pour les fibrer des verres conçus spécialement pour maintenir l'équilibre entre la viscosité d'une part, la

température de dévitrification et la résistance à l'eau d'autre part, équilibre particulièrement difficile à obtenir avec les compositions de verres antérieures.

Ces verres répondent en particulier aux compositions au  
5 manganèse du tableau II, colonnes B et C.

La colonne B correspond à des verres qui renferment de faibles quantités de bore et dans lesquels on incorpore aussi d'assez faibles quantités de baryum.

La colonne C correspond à des verres au manganèse,  
10 plus riches en fer, tels les verres 5, 6 et 7 du tableau I, de la composition desquels on a exclu tout apport volontaire de baryum et de bore, bien qu'il soit naturellement possible d'admettre au moins des traces de ces derniers éléments.



REVENDICATIONS

1. Verres susceptibles d'être transformés en fibres, caractérisés par la composition chimique pondérale suivante :

5	<u>Eléments</u>	<u>Gammes</u>
	$\text{SiO}_2$	59 - 65
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	4 - 8
	$\text{Na}_2\text{O}$	12,5 - 18
	$\text{K}_2\text{O}$	0 - 3
10	$\text{R}_2\text{O}=\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	15 - 18
	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}_2\text{O}$	0,25 / 0,40
	$\text{CaO}$	4,5 - 9
	$\text{MgO}$	0 - 4
	$\text{MgO}/\text{CaO}$	0 / 0,75
15	$\text{MgO}+\text{CaO}$	7 - 9,5
	$\text{MnO}$	0 - 4
	$\text{BaO}$	0 - 5
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,1 - 5
	$\text{MnO}+\text{BaO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$	3,5 - 8
20	$\text{B}_2\text{O}_3$	0 - 2
	Divers	$\leq 1$
	dont $\text{SO}_3$	$\leq 0,6$

2. Verres suivant la revendication 1, caractérisés par la composition chimique pondérale suivante :

25	<u>Eléments</u>	<u>Gammes</u>
	$\text{SiO}_2$	59 - 65
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	4 - 8
	$\text{Na}_2\text{O}$	12,5 - 18
	$\text{K}_2\text{O}$	0 - 3
30	$\text{R}_2\text{O}=\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	15 - 18
	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}_2\text{O}$	0,25 / 0,40
	$\text{CaO}$	4,5 - 8
	$\text{MgO}$	0 - 4
	$\text{MgO}/\text{CaO}$	0 / 0,75

		9	
	<u>Eléments</u>		<u>Gammes</u>
	MgO+CaO	7	- 9,5
	MnO	1	- 3,5
	BaO	2	- 3,5
5	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1	- 1
	MnO+BaO+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	- 8
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	- 2
	Divers	$\sum$	1
	dont SO <sub>3</sub>	$\sum$	0,6

- 10 3. Verres suivant la revendication 1, caractérisés par la composition chimique pondérale suivante :

	<u>Eléments</u>		<u>Gammes</u>
	SiO <sub>2</sub>	60	- 64
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	- 6,5
15	Na <sub>2</sub> O	14,5	- 18
	K <sub>2</sub> O	0	- 3
	R <sub>2</sub> O=Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	16	- 18
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /R <sub>2</sub> O	( 0,25 / 0,40 )	
	CaO	5	- 9
20	MgO	0	- 4
	MgO/CaO	0	- 0,75
	MgO+CaO	8	- 9,5
	MnO	1,5	- 4
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8	- 3,5
25	MnO+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,5	- 6,5
	Divers	$\sum$	1
	dont SO <sub>3</sub>	$\sum$	0,6

4. Verres suivant la revendication 3, caractérisés par la composition chimique pondérale suivante, avec une tolé-  
 30 rance pouvant atteindre 5 % :

	<u>Eléments</u>	<u>Gammes</u>
	SiO <sub>2</sub>	63,45
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,25
	Na <sub>2</sub> O	14,95

	<u>Eléments</u>	<u>Gammes</u>
	$K_2O$	2,25
	$CaO$	5,4
	$MgO$	4
5	$MnO$	3
	$Fe_2O_3$	0,84
	$SO_3$	0,51

5. Verres suivant la revendication 3, caractérisés par la composition chimique pondérale suivante, avec une tolérance pouvant atteindre 5 % :

	<u>Eléments</u>	<u>Gammes</u>
	$SiO_2$	62,1
	$Al_2O_3$	5,85
	$Na_2O$	14,55
15	$K_2O$	2,7
	$CaO$	5,75
	$MgO$	2,75
	$MnO$	3,4
	$Fe_2O_3$	1,88
20	$SO_3$	0,4

6. Verres suivant la revendication 3, caractérisés par la composition chimique pondérale suivante, avec une tolérance pouvant atteindre 5 % :

	<u>Eléments</u>	<u>Gammes</u>
25	$SiO_2$	60,3
	$Al_2O_3$	6,35
	$Na_2O$	14,95
	$K_2O$	2,65
	$CaO$	6,25
30	$MgO$	2,4
	$MnO$	2,9
	$Fe_2O_3$	3,37
	$SO_3$	0,36

7. Fibres produites à partir de verres ayant une

composition chimique pondérale caractérisée selon l'une  
des revendications 1 à 6.