

(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
5 octobre 2006 (05.10.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/103376 A2

(51) Classification internationale des brevets : **Non classée**

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2006/050281

(22) Date de dépôt international : 31 mars 2006 (31.03.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

0550861 1 avril 2005 (01.04.2005) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :

SAINT-GOBAIN ISOVER [FR/FR]; 18 Avenue
D'alsace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : MAQUIN,
BERTRAND [FR/FR]; 5, Rue De La Saïda, F-75015 Paris
(FR). LALANDE, Jérôme [FR/FR]; 101 Quai Gallieni,
F-94500 Champigny Sur Marne (FR). LEFRERE, Yan-
nick [FR/FR]; 28 Rue Salvador Allende, F-92240 Malakoff
(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, 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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KM, KN, KP, KR, KZ, 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, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, 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, 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 abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: GLASS FIBRE COMPOSITIONS

(54) Titre : COMPOSITIONS POUR FIBRES DE VERRE

(57) Abstract: The invention relates to glass fibres having a chemical composition that contains the following constituents in the limits defined hereafter and expressed in percentage by weight, namely: 38 to 49 SiO₂; 15 to 25 Al₂O₃; 1 to 15 CaO; 0 to 4 MgO; 14 to 25 Na₂O; 0 to 10 K₂O; 0 to 8 B₂O₃; 0 to 3 Fe₂O₃; and 0 to 3 P₂O₅.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet des fibres de verre présentant une composition chimique comprenant les constituants suivants dans les limites définies ci-après exprimées en pourcentages pondéraux : SiO₂ 38 à 49 Al₂O₃ 15 à 25 CaO 1 à 15 MgO 0 à 4 Na₂O 14 à 25 K₂O 0 à 10 B₂O₃ 0 à 8 Fe₂O₃ 0 à 3 P₂O₅ 0 à 3.



WO 2006/103376 A2

5

COMPOSITIONS POUR FIBRES DE VERRE

La présente invention concerne le domaine des fibres de verre ou fibres
10 minérales présentant une forte vitesse de dissolution en milieu physiologique. Elle
concerne plus particulièrement de nouvelles compositions de verre aptes à former
des fibres, en particulier sous forme de laines minérales pour l'isolation thermique
et/ou acoustique ou pour substrats de culture hors-sol ou sous forme de fils de
verre continus destinés au renfort de matières organiques et/ou inorganiques ou
15 utilisables comme fils textiles.

Les fibres minérales sont 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 pulmonaires. Pour éviter tout risque pathogène lié à une
20 éventuelle accumulation de fibres dans l'organisme, il est apparu nécessaire de
veiller à ce que les fibres 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
25 vitesse de dissolution des fibres en milieu physiologique. Des fibres minérales
présentant de fortes vitesses de dissolution en milieu physiologique
(« biosolubles ») ont donc été formulées et décrites dans l'art antérieur.

La principale difficulté consiste toutefois à augmenter la vitesse de
dissolution des fibres en milieu physiologique tout en conservant une faisabilité
30 industrielle, et notamment une bonne aptitude à être fibrées, ainsi que les bonnes
propriétés d'usage du produit fini. Parmi les propriétés influençant la faisabilité
industrielle figurent au premier plan la viscosité et les propriétés de dévitrification
(température de liquidus et vitesses de cristallisation). Les propriétés d'usage les
plus importantes sont la résistance mécanique (principalement le module de

Young ou module élastique et la ténacité), la résistance aux températures élevées et la résistance à l'humidité ou résistance hydrolytique. Ce dernier point est particulièrement crucial et délicat, car les deux critères de résistance hydrolytique et de biosolubilité sont à de nombreux égards contradictoires puisqu'ils concernent tous les deux la capacité à se dissoudre dans un milieu majoritairement aqueux. Les exigences en terme de résistance à l'humidité sont toutefois de plus en plus fortes dans de nombreuses applications, en particulier dans le domaine des laines de verre utilisées pour la réalisation de panneaux pour la construction, notamment de panneaux dits « sandwichs », dans lesquels la laine minérale constitue une âme isolante entre deux panneaux métalliques (par exemple en acier ou aluminium). Il importe en effet que la résistance mécanique et notamment la résistance à l'arrachement de ces produits soumis à l'humidité ambiante ne s'affaiblisse pas avec le temps. Ces différentes exigences sont en particulier spécifiées dans le projet de norme prEN 14509 « Panneaux sandwichs autoportants, isolants, double peau à parements métalliques - Produits manufacturés – Spécifications ».

Il est connu du document de brevet FR 2650821 des compositions de laine minérale du type « laine de verre » biosolubles et présentant toutefois de bonnes propriétés de résistance à l'humidité de l'ordre de 16 à 25mg/g (exprimées en valeurs « DGG »), soit proches des valeurs obtenues pour la composition de référence non biosoluble. Le brevet EP 1 218 304 décrit également des compositions de laine de verre biosolubles, présentant des valeurs de dissolution DGG de l'ordre de 24 à 32mg/g. De telles valeurs se révèlent toutefois encore trop élevées compte tenu de certaines exigences actuelles : la résistance à l'arrachement dans les conditions spécifiées dans le projet de norme prEN 14509 susmentionné est en particulier insuffisante.

L'invention a donc pour but de proposer de nouvelles compositions de verre aptes à former des fibres présentant de fortes vitesses de dissolution en milieu physiologique et une très forte résistance hydrolytique (de très faibles valeurs « DGG »), ainsi qu'une bonne capacité à être fibrées et de bonnes propriétés de résistance mécanique (en particulier après vieillissement en milieu humide) et aux températures élevées.

L'invention a pour objet des fibres de verre présentant une composition chimique comprenant les constituants suivants dans les limites définies ci-après exprimées en pourcentages pondéraux :

5	SiO_2	38 à 49
	Al_2O_3	15 à 25
	CaO	1 à 15
	MgO	0 à 4
	Na_2O	14 à 25, de préférence 14 à 23
10	K_2O	0 à 10
	B_2O_3	0 à 8
	Fe_2O_3	0 à 3
	P_2O_5	0 à 3

La silice est un oxyde formateur du réseau vitreux, et joue un rôle essentiel pour sa stabilité, tant thermique que chimique. Dans le cadre des limites définies précédemment, un pourcentage en silice inférieur à 38% conduirait à une viscosité trop faible et une trop forte capacité à dévitrifier (c'est-à-dire à cristalliser) pendant l'étape de fibrage. Ce point est crucial quelque soit le procédé de fibrage employé, en particulier les procédés de fibrage par centrifugation interne et par étirage de fils continus. Au contraire, une teneur trop élevée, supérieure à 49%, engendrerait une viscosité trop élevée. La teneur en silice est également limitée car cet oxyde s'est révélé préjudiciable à la biosolubilité en milieu acide. Elle est donc de préférence inférieure ou égale à 48%, voire à 47%.

L'alumine joue un rôle particulièrement important dans le cadre de la présente invention. En tant qu'élément formateur de réseau cet oxyde joue un rôle primordial sur la stabilité thermique et la résistance mécanique. Son intérêt réside également dans sa capacité à améliorer la résistance hydrolytique en même temps que la vitesse de dissolution en milieu acide (et donc la biosolubilité du verre). Pour ces raisons, la teneur en alumine ne doit pas être inférieure à 15%. L'alumine ayant toutefois un effet d'augmentation de la viscosité et des températures de liquidus, sa teneur ne doit pas dépasser 25%, et est même avantageusement inférieure ou égale à 24%, voire à 23%.

Les oxydes alcalins jouent un rôle de modificateur du réseau vitreux, c'est-à-dire qu'ils s'insèrent dans la structure vitreuse en rompant certaines liaisons covalentes réalisées entre les éléments formateurs du réseau. Leur effet dans la présente invention est, à l'instar de l'alumine, multiple. L'oxyde de sodium possède un rôle de fluidifiant et permet donc de diminuer la viscosité du verre, facilitant le formage, des températures de fibrage trop élevées diminuant drastiquement la durée de vie des organes de fibrage. Pour cette raison, la teneur en oxyde de sodium ne doit pas être inférieure à 14%, et est avantageusement supérieure ou égale à 15%, voire à 16%. Son rôle est toutefois négatif sur la résistance hydrolytique, et sa teneur doit donc être inférieure ou égale à 25%, préférentiellement inférieure ou égale à 24% et même à 23%. Les verres obtenus se révèlent néanmoins extrêmement résistants à l'humidité, ce qui est particulièrement étonnant et inattendu eu égard aux très fortes teneurs en oxydes alcalins, et particulièrement en oxyde de sodium des verres selon l'invention. L'introduction d'oxyde de potassium permet de diminuer la température de liquidus tout en diminuant la viscosité du verre, ce qui contribue à améliorer la fibrabilité et donc la qualité des produits fibrés. Pour cette raison, l'oxyde de potassium est avantageusement présent à des teneurs supérieures ou égales à 2, voire à 3%, et même à 4%. Compte tenu de la rareté des matières premières riches en potassium, la teneur en potassium est limitée à 10%, et même de préférence inférieure ou égale à 9, voire à 8%. Il s'est révélé en outre que contrairement à l'oxyde de sodium, l'oxyde de potassium n'améliore pas la biosolubilité des verres dans ce domaine particulier de compositions, ce qui contribue à limiter la teneur en cet oxyde, pour favoriser au contraire l'introduction d'oxyde de sodium.

Les oxydes alcalino-terreux, principalement CaO et MgO, jouent également le rôle de modificateurs du réseau vitreux. Leur présence est bénéfique sur les propriétés de biosolubilité et de résistance à l'humidité (pour cette dernière propriété, en comparaison avec l'oxyde de sodium). En terme de biosolubilité, la présence de MgO s'est révélée encore plus avantageuse que celle de CaO. La teneur en MgO des verres selon l'invention est donc de préférence supérieure ou égale à 1%. La viscosité à haute température des verres est également diminuée par l'introduction des ces oxydes, mais dans une moindre mesure que par

l'introduction d'oxyde de sodium. En terme de dévitrification, ces deux oxydes jouent toutefois un rôle différent, voire parfois opposé. Si l'introduction de CaO dans des teneurs modérées (de 3 à 10%) permet d'obtenir une diminution des températures de liquidus, en particulier lorsqu'il remplace l'oxyde de sodium, ce qui était tout à fait inattendu, l'oxyde de magnésium augmente au contraire très fortement ces mêmes températures. Pour cette raison, la teneur en MgO doit absolument être inférieure à 4%, et de préférence inférieure ou égale à 3,5%, voire à 3%. Pour de fortes teneurs en CaO, la température de liquidus augmente toutefois dans fortes proportions. La teneur en CaO est ainsi avantageusement inférieure ou égale à 14%, et même à 12%, voire à 10%.

L'oxyde de bore est intéressant pour diminuer la viscosité du verre et améliorer la biosolubilité des fibres. Sa présence tend en outre à améliorer les propriétés d'isolation thermique de la laine minérale, notamment en abaissant son coefficient de conductivité thermique dans sa composante radiative. Il semble en revanche augmenter les températures de liquidus, ce qui est assez surprenant. En outre, compte tenu de son coût élevé et de son aptitude à se volatiliser à haute température, engendrant des émanations nocives et obligeant les sites de production à s'équiper en installations de retraitement des fumées, la teneur en oxyde de bore est inférieure à 8%, et de préférence inférieure ou égale à 7% et même à 6%.

L'oxyde de fer est limité à une teneur inférieure à 3% du fait de son rôle sur la coloration du verre, mais également sur la faculté du verre à dévitrifier. Une teneur en fer élevée permet de conférer une résistance à très haute température aux laines minérales du type « laine de roche », mais rend le fibrage par centrifugation interne difficile voire impossible dans certains cas.

L'oxyde de phosphore (P_2O_5) peut être avantageusement utilisé, notamment du fait de son rôle bénéfique sur la biosolubilité. Sa teneur est toutefois avantageusement limitée à 2%, voire 1%. Compte tenu de son coût et de son influence négative sur la viscosité du verre, les verres selon l'invention ne contiennent de préférence pas d'oxyde de phosphore, excepté d'inévitables traces provenant des matières premières.

Les fibres selon l'invention peuvent également contenir d'autres oxydes, en une teneur massique ne dépassant généralement pas 3%, voire 2% et même 1%.

Parmi ces oxydes figurent les impuretés communément apportées par les matières premières naturelles ou artificielles (par exemple le verre recyclé, appelé calcin) utilisées dans ce type d'industrie (parmi les plus courantes figurent TiO_2 , MnO , BaO ...). Des impuretés telles que ZrO_2 sont également couramment
5 apportées par la dissolution partielle dans le verre d'éléments chimiques provenant des matériaux réfractaires servant à la construction des fours. Certaines traces proviennent encore des composés employés pour l'affinage du verre : on citera en particulier l'oxyde de soufre SO_3 très couramment employé. Des oxydes alcalino-terreux tels que BaO , SrO , et/ou alcalins tels que Li_2O
10 peuvent être volontairement inclus dans les fibres selon l'invention. Compte tenu de leur coût, il est toutefois préférable que les fibres selon l'invention n'en contiennent pas. Ces divers oxydes, du fait de leur faible teneur, ne jouent en tout état de cause aucun rôle fonctionnel particulier pouvant modifier la manière dont les fibres selon l'invention répondent au problème posé.

15 Selon un premier mode de réalisation, les fibres de verre selon l'invention se présentent sous forme de laine minérale de type « laine de verre », pouvant être obtenue par un procédé de centrifugation interne, c'est-à-dire en ayant recours à des centrifugeurs (« assiettes ») tournant à grande vitesse et percés d'orifices.

20 Dans ce cas il est préférable que la température de liquidus, qui fixe la limite de température inférieure à laquelle il est possible de fibrer le verre, soit inférieure à 1150°C , notamment inférieure à 1100°C , voire à 1060°C . Des températures plus élevées impliqueraient en effet une limitation inacceptable de la durée de vie des assiettes de fibrage, voire une modification des matériaux
25 constitutifs desdites assiettes. Afin d'obtenir des fibres de bonne qualité et d'assurer une bonne marche des installations, la marge de formage, c'est-à-dire la différence entre la température à laquelle la viscosité du verre est de 1000 poises et la température de liquidus est de préférence supérieure ou égale à 0, et avantageusement supérieure ou égale à 10°C , notamment à 25°C , voire à 50°C
30 et même à 100°C . Les laines de verre selon l'invention présentent de préférence des valeurs de dissolution DGG inférieures à 18mg/g , notamment inférieures ou égales à 16mg/g , voire 12mg/g et même 10mg/g .

Pour atteindre une combinaison de telles propriétés, une optimisation de la composition a permis d'aboutir à un domaine particulièrement préféré.

La teneur en silice est avantageusement supérieure ou égale à 40%, voire 42% et même 44%. Elle est de préférence inférieure ou égale à 48%, voire à 47%, ou encore 46,7% ou 46,5%, et même à 46%. La silice est en effet un oxyde augmentant la résistance des verres aux acides et donc diminuant la biosolubilité des fibres en milieu acide. Une teneur trop faible impliquerait en revanche une faible stabilité vis-à-vis de la dévitrification.

Compte tenu des diverses influences de l'alumine relatées *supra* et notamment sa forte influence sur la température de liquidus d'une part et la biosolubilité d'autre part, la teneur en alumine est avantageusement supérieure ou égale à 18%, notamment à 18,5% et inférieure ou égale à 22%, voire 21% et même 20%. Une plage particulièrement préférée se situe entre 18 et 20%, pour laquelle de très faibles valeurs de dissolution DGG sont obtenues.

Compte tenu des rôles contradictoires de la silice et de l'alumine sur la biosolubilité en milieu acide, il a été observé que les valeurs de biosolubilité les plus fortes étaient obtenues en fixant le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 2,0 et 2,5, de préférence entre 2,2 et 2,4.

Les teneurs en oxyde de sodium sont avantageusement supérieures ou égales à 15%, notamment à 16%, voire à 16,5% et inférieures ou égales à 22%, voire à 21%, principalement du fait de son action en tant que fluidifiant. Les plus faibles valeurs de dissolution DGG sont toutefois obtenues lorsque la teneur en oxyde de sodium est inférieure ou égale à 20%, voire même à 19% ou 18,5%. Compte tenu de son rôle bénéfique sur la température de liquidus, l'oxyde de potassium est de préférence présent dans des proportions supérieures ou égales à 4%, voire à 4,5% et inférieures ou égales à 6%, notamment à 5,5%. La teneur totale en oxydes alcalins est avantageusement supérieure ou égale à 21%, voire 22%. Malgré ces valeurs particulièrement élevées, les verres selon ce mode de réalisation présentent de manière surprenante des valeurs de dissolution DGG extrêmement basses.

L'oxyde de calcium est présent dans la composition selon l'invention dans une teneur avantageusement supérieure ou égale à 4%, voire à 5% et inférieure ou égale à 10%, notamment 8,5%, voire 8%, et notamment à 7%. Son introduction

au détriment de l'oxyde de sodium s'est révélée étonnamment bénéfique sur la température de liquidus. L'oxyde de magnésium, du fait de son influence sur la température de liquidus, est de préférence présent dans des proportions inférieures ou égales à 3,5%, voire 3,2%. Du fait de son influence sur la biosolubilité, sa teneur est avantageusement supérieure ou égale à 1%.

La teneur en oxyde de bore est avantageusement inférieure ou égale à 5%, voire à 4,5% et supérieure ou égale à 3% (du fait de son rôle bénéfique sur la biosolubilité).

L'oxyde de fer est avantageusement présent dans des teneurs comprises entre 0 et 3%, en particulier entre 1 et 3%, et notamment de l'ordre de 2%. La présence d'oxyde de fer permet en effet de limiter la corrosion des assiettes de fibrage par le verre chaud.

Les laines minérales selon l'invention présentent de préférence une composition comprenant les constituants suivants dans les limites définies ci-après exprimées en pourcentages pondéraux :

	SiO ₂	40 à 48
	Al ₂ O ₃	18 à 22
	CaO	1 à 8,5
	MgO	0 à 3,5
20	Na ₂ O	15 à 22
	K ₂ O	0 à 6
	B ₂ O ₃	0 à 6
	Fe ₂ O ₃	0 à 3
	P ₂ O ₅	0 à 3

Une composition préférée comprend les constituants suivants dans les limites définies ci-après exprimées en pourcentages pondéraux :

	SiO ₂	44 à 46,7
	Al ₂ O ₃	18 à 21
	CaO	1 à 8
30	MgO	0 à 3,5
	Na ₂ O	15 à 21, notamment 16 à 21
	K ₂ O	3 à 6

B_2O_3	0 à 5
Fe_2O_3	0 à 3
P_2O_5	0 à 3

Une telle composition présente une biosolubilité accrue, une marge de
5 formage positive et des valeurs de dissolution DGG jusqu'à environ 16mg/g.

Une composition selon l'invention particulièrement préférée comprend les
constituants suivants dans les limites définies ci-après exprimées en
pourcentages pondéraux :

10	SiO_2	44 à 46
	Al_2O_3	18 à 20
	CaO	4 à 8
	MgO	1 à 3,2
	Na_2O	16,5 à 18,5
	K_2O	4 à 5
15	B_2O_3	3 à 5
	Fe_2O_3	0 à 3
	P_2O_5	0 à 3

Une telle composition permet en effet de combiner des valeurs de
dissolution DGG inférieures à 10mg/g, voire inférieures à 9mg/g avec de très
20 fortes vitesses de dissolution en milieu physiologique et une marge de formage
supérieure à 10°C.

Une autre famille de compositions particulièrement préférée comprend les
constituants suivants dans les limites définies ci-après exprimées en
pourcentages pondéraux :

25	SiO_2	46 à 48
	Al_2O_3	18 à 20
	CaO	5 à 10
	MgO	0 à 1
	Na_2O	14 à 16,5
30	K_2O	4 à 6
	B_2O_3	3 à 5
	Fe_2O_3	1 à 3
	P_2O_5	0 à 3

Ces compositions permettent d'obtenir des valeurs de DGG de l'ordre de 10mg/g, voire moins, des marges de formage élevées (plus de 50°C), et des vitesses de dissolution en milieu physiologique convenables, en particulier supérieures ou égales à 20000 ng/cm².h, mais moins élevées que celles
5 obtenues par les compositions plus pauvres en SiO₂ et plus riches en Na₂O décrites ci-avant.

Selon un second mode de réalisation, les fibres selon l'invention se présentent sous forme de fils de verre susceptibles d'être produits par un procédé consistant à étirer mécaniquement des filets de verre fondu s'écoulant d'orifices
10 disposés à la base d'une filière généralement chauffée par effet Joule 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 collectés sur un support en mouvement. Il peut s'agir d'un
15 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. Les fils obtenus, éventuellement après d'autres opérations de transformation, peuvent ainsi se présenter sous différentes formes :
20 fils continus, fils coupés, tresses, rubans, mats, réseaux..., ces fils étant composés de filaments de diamètre pouvant aller de 5 à 30 microns environ.

Les fibres présentent alors de préférence une température de liquidus inférieure à 1250°C, notamment 1200°C, et une marge de formage, exprimée comme étant la différence entre la température à laquelle le verre présente une
25 viscosité de 1000 poises (« Tlog3 ») et la température de liquidus supérieure à 60°C, notamment 75°C et même 100°C.

Compte tenu de la moindre limitation sur la température de liquidus, mais de la plus forte contrainte sur la marge de formage, une première famille de fibres préférées présente une teneur en alumine plutôt élevée, supérieure ou égale à
30 20%, et même à 22%, une teneur en chaux élevée, supérieure ou égale à 5%, voire à 8% et même à 10%, et une faible teneur en oxydes alcalins, notamment en oxyde de sodium (teneur inférieure ou égale à 20%, et même à 18% ou 16%). La teneur en oxyde de potassium est quant à elle avantageusement supérieure

ou égale à 5%. La quantité de magnésie est avantageusement supérieure ou égale à 1%, voire à 2%, tandis que la teneur en oxyde de bore est de préférence inférieure ou égale à 5%, et même à 2%. Il est préférable, pour des raisons de coloration, que la teneur en oxyde de fer soit inférieure ou égale à 2%, et même à 1%. La teneur en silice est avantageusement supérieure ou égale à 40%, voire à 45%. Cette première famille de fibres présente une biosolubilité particulièrement forte, mais doit être fibrée à assez haute température.

Une deuxième famille de fibres de verre préférées, pour laquelle la température de fibrage est privilégiée par rapport aux valeurs de biosolubilité, comprend de l'alumine à une teneur plus faible, inférieure ou égale à 19% et même à 18%, de la silice à hauteur d'au moins 45%, voire 46%, une teneur en chaux inférieure ou égale à 5%, une teneur en magnésie inférieure ou égale à 2%, une teneur assez élevée en oxyde de sodium, supérieure ou égale à 16% et inférieure ou égale à 20%, de l'oxyde de potassium à des teneurs comprises entre 2 et 6%, et une faible teneur en oxyde de bore, inférieure ou égale à 6%, de préférence 3%. La teneur en oxyde de fer est avantageusement inférieure ou égale à 2%, voire 1%.

L'invention a encore pour objet des produits d'isolation thermique et/ou acoustique comprenant les fibres de verre selon l'invention, en particulier des éléments de construction du type « sandwich », dans lesquels la laine minérale constitue une âme isolante entre deux panneaux métalliques (par exemple en acier ou aluminium). Ces éléments servent à la construction de parois internes ou externes ou de toitures.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication des fibres selon l'invention. Ce procédé peut consister à étirer mécaniquement des filets de verre fondu s'écoulant d'orifices disposés à la base d'une filière généralement chauffée par effet Joule selon les étapes suivantes : 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 collectés sur un support en mouvement. Le procédé peut également être du type « centrifugation interne », c'est-à-dire en ayant recours à des centrifugeurs tournant à grande vitesse et percés d'orifices, les fibres obtenues étant ensuite étirées par un jet gazeux.

L'invention a enfin pour objet l'utilisation des fibres selon l'invention en tant que matériaux d'isolation thermique et/ou acoustique, substrats de culture hors sol, et notamment dans la réalisation de systèmes constructifs de type « sandwich », dans lesquels la laine minérale constitue une âme isolante entre deux panneaux métalliques (par exemple en acier ou aluminium). Les fibres selon l'invention peuvent enfin être utilisées comme renfort de matières organiques et/ou inorganiques ou comme fils textiles.

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

Le tableau 1 rassemble des compositions de verre selon l'invention ainsi que leurs propriétés.

La composition des verres est exprimée en pourcentages massiques d'oxydes. Les impuretés inévitables provenant des matières premières, des agents affinants ou des matériaux réfractaires du four, dont certaines ne sont du reste pas analysées, n'ont été transcrites que dans leur teneur totale. Il est bien apparent pour l'homme du métier que ces impuretés, présentes à des teneurs généralement inférieures à 1%, voire à 0,5% dans les exemples qui suivent, ne jouent aucun rôle fonctionnel dans le cadre de la présente invention.

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

- la température correspondant à une viscosité de 10^2 poises, notée « Tlog2 » et exprimée en degrés Celsius, correspondant à la température minimale à laquelle il convient de chauffer le bain de verre pour pouvoir obtenir une pâte de verre homogène et sans inclusions gazeuses,
- la température correspondant à une viscosité de $10^{2,5}$ poises, notée « Tlog2,5 » et exprimée en degrés Celsius,
- la température correspondant à une viscosité de 10^3 poises, notée « Tlog3 » et exprimée en degrés Celsius, correspondant à la température de fibrage,
- la température de liquidus, notée « Tliq », correspondant à la température en dessous de laquelle se forment les premiers cristaux,

- la marge de formage correspondant à la différence entre Tlog3 et Tliq, notée « ΔT » et exprimée en degrés Celsius,
- la valeur de dissolution « DGG », notée « DGG » : selon cette méthode on plonge une poudre de verre broyée pour constituer une poudre de granulométrie de 360 à 400 micromètres dans de l'eau chauffée à reflux pendant 5 heures. Après un refroidissement rapide, on filtre le mélange et l'on effectue une mesure de matière sèche contenue dans le filtrat. La valeur de dissolution « DGG » exprime la quantité de matière dissoute exprimée en milligrammes par gramme de verre traité,
- 10 - 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 ng/cm².h, exprime la quantité de verre dissoute par unités de surface de fibres et de temps.

L'exemple C1 est un exemple comparatif du type « laine de verre », correspondant à l'exemple 3 du document EP 1 218 304. Ce type de composition procure des valeurs de dissolution DGG trop importantes pour certaines applications, notamment pour les applications du type « sandwich », où les panneaux de laine minérale sont soumis à de fortes exigences en terme de résistance à l'humidité.

25 Les exemples selon l'invention montrent qu'il est possible d'améliorer cette propriété tout en ne sacrifiant pas les propriétés de biosolubilité et la capacité à être fibrée. Les exemples 9, 10 et 12 à 15 démontrent qu'il est même possible de diminuer cette propriété à des valeurs inférieures à 10mg/g, ce par un choix particulier des teneurs en silice, alumine et oxydes alcalins, tout en obtenant des marges de formage positives, et même supérieures ou égales à 10°C et une vitesse de dissolution en milieu acide supérieure à 25000 ng/cm².h.

Les exemples 1 et 2 montrent que la silice est préjudiciable à la biosolubilité des fibres, des teneurs supérieures à 47% étant associées à des valeurs de $kSiO_2$ inférieures à $15000ng/cm^2.h$.

Un effet étonnant de l'oxyde de sodium dans le cadre de la présente invention réside dans son effet d'augmentation de la température de liquidus. Cet effet se distingue notamment en comparant les exemples 4 et 5, une augmentation de 2,3% de la teneur en oxyde de sodium essentiellement compensée sur la silice provoquant une élévation de $40^{\circ}C$ de la température de liquidus. Dans la plupart des verres connus, cet oxyde possède pourtant un rôle totalement opposé. Une explication possible de ce phénomène inattendu résiderait dans le fait que la plupart des verres selon l'invention ont tendance à dévitrifier en formant des cristaux de type « néphéline » de formule $(Na, K)AlSiO_4$.

Des teneurs en oxyde de sodium supérieures ou égales à 18,5% couplées avec des teneurs en silice inférieures ou égales à 44% (et éventuellement des teneurs en alumine supérieures ou égales à 20%) ont pour conséquence des marges de formage négatives, ce qui est préjudiciable au fibrage des verres, même s'il ne le rend pas impossible (des facteurs cinétiques tels que la vitesse de cristallisation interviennent). Les exemples 4, 5, 8 et 11 illustrent ce point.

Les exemples 17 à 20 et 22 montrent que la substitution de l'oxyde de sodium par de la chaux permet d'améliorer de manière intéressante la valeur de dissolution DGG, sans modifier trop sensiblement la capacité à être formé ou la valeur de $kSiO_2$. Les exemples 19, 20 et 22 sont en particulier préférés car ils combinent une marge de formage élevée (plus de $50^{\circ}C$) avec une faible DGG (10mg/g ou moins) tout en présentant une solubilité convenable en milieu physiologique (plus de $20000 ng/cm^2.h$).

Des panneaux sandwich comprenant des laines minérales dont les compositions correspondent à celle des exemples C1, 6, 9, 17 et 20 et dont la densité est proche de $60kg/m^3$ ont été soumis au test de résistance à l'arrachement après vieillissement en milieu humide décrit dans le projet de norme prEN 14509 « Panneaux sandwichs autoportants, isolants, double peau à parements métalliques - Produits manufacturés – Spécifications ». Selon ce test, les panneaux sandwich sont placés pendant 28 jours dans un caisson climatique

à 65°C et 100% d'humidité relative et la perte de résistance à l'arrachement après cette étape de vieillissement ne doit pas excéder 60%.

Le tableau 2 ci-après indique pour chacune des compositions testées la perte de résistance à l'arrachement après vieillissement (en %).

5

Tableau 2

Exemple	Perte de résistance à l'arrachement (%)
C1	80-85%
6	20-28%
9	14-34%
17	30%
20	20-44%

Tandis que la perte de résistance à l'arrachement de l'échantillon comparatif C1 témoigne de sa piètre résistance en milieu humide, les échantillons 6, 9, 17 et 20 présentent une perte de résistance bien inférieure à 60%. Les fibres de verre selon l'invention présentent ainsi un comportement remarquablement amélioré en terme de résistance en milieu humide.

10

Tableau 1

	C1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂ (%)	63,4	47,9	47,3	44,7	42,2	40,0	44,4	44,2	43,9	46,0	44,9
Al ₂ O ₃ (%)	1,7	18,1	16,8	19,0	20,0	20,1	19,0	19,0	18,8	18,8	18,9
Fe ₂ O ₃ (%)	0,1	1,92	2,2	2,2	2,2	2,3	2,1	2,2	2,1	2,0	2,0
CaO (%)	6,8	3,45	3,8	4,3	4,8	4,6	4,3	4,3	6,2	6,2	6,15
MgO (%)	3,6	0,4	0,4	1,3	1,4	1,4	1,4	1,3	1,3	1,3	1,31
Na ₂ O (%)	17,6	18	19,2	19,2	18,5	20,8	19,0	19,0	19,0	16,9	17,8
K ₂ O (%)	0,9	4,45	4,5	4,5	4,8	5,0	5,2	4,5	4,5	4,5	4,5
B ₂ O ₃ (%)	5,9	5,05	5,2	4,1	5,35	5,1	4,1	5,0	3,8	3,8	3,9
Impuretés		0,7	0,6	0,7	0,75	0,7	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5
Tlog2 (°C)		1398	1355	1367	1362	1304	1367	1353	1322	1374	1353
Tlog2,5 (°C)		1255	1213	1232	1225	1176	1232	1218	1194	1241	1220
Tlog3 (°C)		1141	1100	1124	1117	1072	1123	1109	1092	1135	1114
Tliq (°C)		1010	960	1070	1130	1170	1060	1080	1110	1060	1090
ΔT (°C)		131	140	54	-13	-98	63	29	-18	75	24
DGG	24	13,5	14,5	16,9	14,1	19,4	15,1	12,9	10,1	9,7	10,1
kSiO ₂ (x10 ³)		12,4	5,1	25,0	37,3	57,5	24,3	29,8	41,8	24,6	30,6

Tableau 1 (suite)

	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
SiO ₂ (%)	43,7	46,0	44,9	44,9	45,0	43,0	46,5	46,6	46,6	46,7	46,8	46,7
Al ₂ O ₃ (%)	18,8	18,8	18,9	19,8	19,7	20,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,1	18,1
Fe ₂ O ₃ (%)	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
CaO (%)	4,2	4,2	4,3	6,3	4,2	8,2	5,5	6,4	7,35	8,3	4,4	9,2
MgO (%)	3,18	3,2	3,14	1,31	3,1	1,3	0,5	0,5	0,5	0,5	2,0	0,5
Na ₂ O (%)	19,0	16,8	17,9	16,7	16,7	15,0	18,2	17,2	16,2	15,2	17,3	14,1
K ₂ O (%)	4,5	4,2	4,5	4,5	4,5	6,5	5,35	5,35	5,35	5,35	5,4	5,4
B ₂ O ₃ (%)	4,0	3,8	3,8	3,9	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Impuretés	0,5	0,9	0,5	0,5	0,7	0	0	0	0	0	0	0
Tlog2 (°C)	1339	1383	1362	1375	1385		1344	1345	1343	1347		1352
Tlog2,5 (°C)	1208	1252	1232	1244	1259		1214	1216	1218	1223		1230
Tlog3 (°C)	1105	1146	1129	1139	1156	1150	1108	1111	1116	1123		1131
Tliq (°C)	1130	1090	1110	1120	1130	1090	1050	1070	1060	1060	1060	1070
ΔT (°C)	-25	56	19	19	26	60	58	41	56	63		61
DGG	13,2	9,7	8,9	9,4	9,8		13,7	12,4	10,1	10,8		9,8
kSiO ₂ (x10 ³)	45,7	25,0	37,3	28,3	30,8		21,3	21,6	21,1	20,9	20,5	23,0

REVENDEICATIONS

1. Fibre de verre susceptible de se dissoudre dans un milieu physiologique, **caractérisée en ce qu'elle** présente une composition chimique comprenant les constituants suivants dans les limites définies ci-après exprimées en pourcentages pondéraux :

SiO ₂	38 à 49
Al ₂ O ₃	15 à 25
CaO	1 à 15
MgO	0 à 4
Na ₂ O	14 à 25
K ₂ O	0 à 10
B ₂ O ₃	0 à 8
Fe ₂ O ₃	0 à 3
P ₂ O ₅	0 à 3

2. Fibre de verre selon la revendication 1, dans laquelle la teneur en silice est inférieure ou égale à 48%.

3. Fibre de verre selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle la teneur en oxyde de bore est inférieure ou égale à 6%.

4. Fibre de verre selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la teneur en oxyde de sodium est supérieure ou égale à 16%.

5. Fibre de verre selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la teneur en magnésie est inférieure ou égale à 3,5%.

6. Fibre de verre selon l'une des revendications précédentes, se présentant sous forme de laine minérale et dont la composition chimique comprend les constituants suivants dans les limites définies ci-après exprimées en pourcentages pondéraux :

SiO ₂	40 à 48
Al ₂ O ₃	18 à 22
CaO	1 à 8,5
MgO	0 à 3,5
Na ₂ O	15 à 22

K_2O	0 à 6
B_2O_3	0 à 6
Fe_2O_3	0 à 3
P_2O_5	0 à 3

7. Fibre de verre selon l'une des revendications précédentes, se présentant sous forme de laine minérale et dans laquelle la teneur totale en oxydes alcalins est supérieure ou égale à 21%.

8. Fibre de verre selon l'une des revendications précédentes, se présentant sous forme de laine minérale et dont la composition chimique comprend les constituants suivants dans les limites définies ci-après exprimées en pourcentages pondéraux :

SiO_2	44 à 46,7
Al_2O_3	18 à 21
CaO	1 à 8
MgO	0 à 3,5
Na_2O	15 à 21
K_2O	3 à 6
B_2O_3	0 à 5
Fe_2O_3	0 à 3
P_2O_5	0 à 3

9. Fibre de verre selon la revendication précédente, telle que la teneur en Na_2O est comprise entre 16 et 21%.

10. Fibre de verre selon la revendication précédente, présentant une composition chimique comprenant les constituants suivants dans les limites définies ci-après exprimées en pourcentages pondéraux :

SiO_2	44 à 46
Al_2O_3	18 à 20
CaO	4 à 8
MgO	1 à 3,2
Na_2O	16,5 à 18,5
K_2O	4 à 5
B_2O_3	3 à 5
Fe_2O_3	0 à 3

P_2O_5 0 à 3

11. Fibre de verre selon la revendication 1, se présentant sous forme de laine minérale et dont la composition chimique comprend les constituants suivants dans les limites définies ci-après exprimées en pourcentages pondéraux :

SiO_2	46 à 48
Al_2O_3	18 à 20
CaO	5 à 10
MgO	0 à 1
Na_2O	14 à 16,5
K_2O	4 à 6
B_2O_3	3 à 5
Fe_2O_3	1 à 3
P_2O_5	0 à 3

12. Fibre de verre selon la revendication 1, se présentant sous la forme de fil de verre et dont la composition chimique comprend les constituants suivants dans les limites définies ci-après exprimées en pourcentages pondéraux :

SiO_2	40 à 49
Al_2O_3	20 à 25
CaO	5 à 15
MgO	1 à 4
Na_2O	14 à 20
K_2O	5 à 10
B_2O_3	0 à 5
Fe_2O_3	0 à 2
P_2O_5	0 à 3

13. Fibre de verre selon la revendication 1, se présentant sous la forme de fil de verre dont la composition chimique comprend les constituants suivants dans les limites définies ci-après exprimées en pourcentages pondéraux :

SiO_2	45 à 49
Al_2O_3	15 à 19
CaO	1 à 5
MgO	0 à 2
Na_2O	16 à 20

K_2O	2 à 6
B_2O_3	0 à 6
Fe_2O_3	0 à 2
P_2O_5	0 à 3

14. Utilisation des fibres de verre selon l'une des revendications 1 à 13 en tant que matériaux d'isolation thermique et/ou acoustique, substrats de culture hors sol, comme renfort de matières organiques et/ou inorganiques ou comme fils textiles.

15. Élément de construction comprenant des fibres de verre selon l'une des revendications 1 à 11 en tant qu'âme isolante entre deux panneaux métalliques.