



Office de la Propriété
Intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada

Canadian
Intellectual Property
Office

An agency of
Industry Canada

CA 2212921 C 2004/07/27

(11)(21) **2 212 921**

(12) **BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT**

(13) **C**

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 1996/12/12
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 1997/06/19
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2004/07/27
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 1997/08/05
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 1996/001988
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 1997/021861
(30) Priorité/Priority: 1995/12/12 (95/15113) FR

(51) Cl.Int.⁶/Int.Cl.⁶ C03C 25/02
(72) Inventeurs/Inventors:
ARPIN, MICHEL, FR;
DUCHAMP, FABRICE, FR;
MOTTET, MICHEL, FR
(73) Propriétaire/Owner:
VETROTEX FRANCE S.A., FR
(74) Agent: GOUDREAU GAGE DUBUC

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'UN MAT DE VERRE ET PRODUIT EN RESULTANT
(54) Title: METHOD FOR MAKING A GLASS MAT AND RESULTING PRODUCT

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention a pour objet un procédé de fabrication d'un mat de fils de verre selon lequel on dépose en continu, sur un matelas de fils de verre, réparti sur un convoyeur en mouvement, un liant, puis on soumet ledit matelas à un étuvage et éventuellement à un calandrage, qui consiste à déposer sur le matelas de fils un liant liquide dont la viscosité lors du dépôt est inférieure à environ 40 millipascals/seconde, ledit liant étant formé d'une solution aqueuse d'alcool(s) polyvinylique(s).



PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : D04H	A2	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/21861 (43) Date de publication internationale: 19 juin 1997 (19.06.97)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/01988</p> <p>(22) Date de dépôt international: 12 décembre 1996 (12.12.96)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 95/15113 12 décembre 1995 (12.12.95) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): VETROTEX FRANCE S.A. [FR/FR]; 130, avenue des Follaz, F-73000 Chambéry (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): ARPIN, Michel [FR/FR]; 119, rue de la Pâquerette, F-73290 La Motte-Servolex (FR). DUCHAMP, Fabrice [FR/FR]; 56, rue du Docteur-Blain, F-73290 La Motte-Servolex (FR). MOTTET, Michel [FR/FR]; 6, rue du 8-Mai, F-41100 Aze (FR).</p> <p>(74) Mandataire: BRETON, Jean-Claude; Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien-Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: BR, CA, CN, CZ, JP, KR, NO, PL, RU, SK, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée <i>Sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport.</i></p>
<p>(54) Title: METHOD FOR MAKING A GLASS MAT AND RESULTING PRODUCT</p> <p>(54) Titre: PROCEDE DE FABRICATION D'UN MAT DE VERRE ET PRODUIT EN RESULTANT</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A method for making a glass yarn mat, wherein a binder is continuously deposited on a mat of glass yarns spread over a moving conveyor, and the mat is baked and optionally calendered. For this purpose, a liquid binder with a viscosity on deposition of less than around 40 millipascals per second is deposited on the yarn mat, and said binder consists of an aqueous solution of one or more polyvinyl alcohols.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>L'invention a pour objet un procédé de fabrication d'un mat de fils de verre selon lequel on dépose en continu, sur un matelas de fils de verre, réparti sur un convoyeur en mouvement, un liant, puis on soumet ledit matelas à un étuvage et éventuellement à un calandrage, qui consiste à déposer sur le matelas de fils un liant liquide dont la viscosité lors du dépôt est inférieure à environ 40 millipascals/seconde, ledit liant étant formé d'une solution aqueuse d'alcool(s) polyvinylique(s).</p>		

5

**PROCEDE DE FABRICATION D'UN MAT DE VERRE
ET PRODUIT EN RESULTANT**

10 La présente invention a trait à un procédé de fabrication d'un mat constitué de fils de verre et le produit qui en résulte. On entend par mat de verre un produit formé de fils de verre (coupés ou continus) dont les filaments constitutifs restent liés entre eux, se distinguant ainsi des voiles de verre formés par l'association de filaments de verre dispersés.

15 Lors de la fabrication d'un mat de fils de verre, parmi les principaux problèmes à résoudre figurent le choix de la nature du liant qui permettra de donner sa cohésion au mat, la forme sous laquelle le liant sera utilisé et le procédé qui assurera le contact du liant avec le mat.

Les solutions à ces problèmes sont nombreuses.

20 Ainsi la nature du liant choisi est le plus souvent fonction de sa compatibilité chimique avec le système de résine que le mat devra renforcer.

Le liant peut être utilisé aussi bien sous forme de poudre, de suspension, d'émulsion ou de solution. Lorsque le liant est utilisé sous une autre forme que la poudre sèche, le liquide auquel il est associé est, de plus en plus souvent, l'eau afin d'éviter les difficultés que présente toujours l'emploi
25 de solvants organiques.

Les méthodes d'applications sont également très variées.

Si le dépôt du liant sous la forme d'une poudre sèche évite l'emploi d'un liquide qu'il sera nécessaire d'éliminer ultérieurement, il est difficile de le
30 répartir uniformément au sein de la masse du mat. Par ailleurs, les grains de liant subsistent parfois dans le composite renforcé par le mat, ce qui lui confère un état de surface irrégulier.

Le dépôt d'un liant sous forme d'émulsion ou de solution dans l'eau ou dans un solvant organique donne une bonne cohésion au mat car, le plus souvent, il colle au moins en partie les fils de verre. Cependant cet avantage peut se révéler moins intéressant lorsque le mat doit être associé avec un produit qu'il doit renforcer, qu'il soit organique ou minéral. En effet, lorsque le liant reste sur les fils de verre pendant cette phase d'association, il peut constituer un obstacle au bon mouillage desdits fils par ledit produit. C'est notamment le cas lorsque le mat doit être associé avec une résine qui se trouve sous la forme d'une dispersion ou suspension dans l'eau ou avec un mélange à base de ciment et d'eau. Cela se traduit par une diminution des propriétés mécaniques et par un mauvais état de surface de la pièce composite finale.

La présente invention a pour objet un procédé de fabrication permettant d'obtenir un mat de fils de verre qui présente une bonne cohésion et qui est facilement mouillé par les résines, notamment par les résines en milieu aqueux, notamment en solution, dispersion ou suspension aqueuses ou par un mélange à base de ciment et d'eau.

La présente invention a pour objet un procédé de fabrication qui permet de répartir uniformément le liant dans toute l'épaisseur du mat.

La présente invention a aussi pour objet un procédé de fabrication d'un mat de fils de verre qui permet le recyclage en continu du liant utilisé.

Ces buts sont atteints par un procédé de fabrication qui consiste à déposer en continu sur une nappe de fils de verre, répartis sur un convoyeur en mouvement, un liant dont la viscosité lors du dépôt est inférieure à environ 40 mPa.s, ledit liant étant formé d'une solution aqueuse d'alcool(s) polyvinylique(s).

Le ou les alcools polyvinyliques employés dans le cadre de l'invention présentent, de préférence, un degré de polymérisation inférieur à environ 1000.

Le liant est déposé sur la nappe de fils de verre sous la forme d'une nappe liquide ou d'un rideau de filets liquides qui tombent transversalement sur toute la largeur de ladite nappe de fils. Le liant ainsi déposé, et grâce à sa viscosité relativement faible, pénètre et traverse toute la nappe de fils en se

répartissant dans tout le volume de ladite nappe. Le liant est retenu pour l'essentiel sur une grande partie des points de contact des fils qui se croisent. Le liant est déposé alors que sa température est supérieure à environ 10°C et le plus généralement comprise entre 20 et 60°C.

5 Le débit de liant ainsi déposé est notamment fonction de la vitesse du convoyeur et de la quantité de verre déposée par mètre carré sur ledit convoyeur. Ce débit de liant est déterminé de manière à obtenir entre environ 3 et 15% en poids de liant à l'état de matière sèche par rapport au poids de verre.

10 Dans une variante, le liant peut être déposé, en partie, à la surface de la nappe de fils, en amont de la zone où il est déposé sous la forme de filets ou d'une nappe liquides. Le liant peut être, par exemple, pulvérisé en amont, ce qui a pour effet de tasser légèrement la nappe de fils et d'humecter sa couche superficielle, favorisant ainsi la pénétration du liant déposé en aval.

15 Une fraction du liant ainsi déposé traverse complètement la nappe de fils et peut être récupérée sous le convoyeur. L'un des avantages du liant utilisé est qu'il est stable dans le temps, même après avoir été chauffé à une température supérieure à environ 30°C, contrairement aux liants dont la composition renferme au moins un constituant qui favorise sa réticulation. Le
20 liant utilisé dans le cadre de l'invention peut ainsi être directement recyclé, ce qui constitue un avantage économique.

Une fois le liant déposé, la nappe de fils passe dans une étuve d'une manière connue en soi, puis éventuellement dans une calandre.

Le procédé selon l'invention s'applique aux mats de fils de verre obtenus
25 par tous les moyens connus, qu'il s'agisse de procédés continus ou indirects.

Le premier type de procédé est utilisé pour fabriquer des mats de fils de verre continus. Il consiste, le plus souvent, à étirer une multiplicité de filaments à partir de verre fondu s'écoulant des orifices de plusieurs filières, à réunir ces filaments à raison d'au moins un fil par filière et à répartir
30 mécaniquement les fils ainsi obtenus sur un convoyeur se déplaçant au-dessous desdites filières.

Le second type de procédé est généralement utilisé pour fabriquer les mats de fils de verre coupés. Il consiste à extraire d'une multiplicité

d'enroulements des fils continus, à les couper simultanément et à les répartir sur un convoyeur en mouvement.

Le second type de procédé peut être aussi utilisé pour fabriquer des mats de fils continus lorsque l'extraction des fils de leur enroulement est aussitôt suivi de leur répartition sur le convoyeur.

Pour certaines applications, le mat employé peut être renforcé par des fils de verre continus disposés longitudinalement sur au moins une partie de sa largeur. C'est le cas notamment lorsque le mat est destiné à être associé à un mélange à base de ciment.

Ce mat est obtenu, par exemple, en répartissant simultanément sur le convoyeur en mouvement les fils coupés et les fils continus, ces derniers étant extraits d'une série d'enroulements.

Quel que soit le procédé utilisé, le diamètre moyen des filaments constituant les fils est compris entre environ 9 et 30 micromètres. Lorsqu'il s'agit de fils coupés la longueur desdits fils est généralement supérieure à 20 millimètres.

L'un des avantages de ce mat est que, mis en contact avec une résine en milieu aqueux, le liant disparaît presque entièrement, ce qui favorise le mouillage du verre par la résine.

Les avantages présentés par l'invention seront mieux perçus à travers la description, détaillée ci-après d'un exemple de réalisation nullement limitatif de ladite invention.

On dépose sur un convoyeur se déplaçant à la vitesse de 13 mètres par minute, une nappe de fils coupés de 50 millimètres de longueur, selon un débit total de verre de 250 kilogrammes par heure. Cette nappe est obtenue par la coupe simultanée d'une multiplicité de fils extraits d'une multiplicité d'enroulements. Ces fils de verre, d'un titre de 30 tex, sont constitués d'une multiplicité de filaments d'un diamètre moyen de 12 micromètres ; ils ont été revêtus, lors de leur fabrication, d'un ensimage classique à base d'acétate de polyvinyle et d'agents de couplage tels que des silanes.

Une solution aqueuse d'alcool polyvinylique à une concentration de 8%, maintenue à 30°C et dont la viscosité à cette température est de 15 millipascals/seconde, est déposée sur toute la largeur de la nappe de fils sous

la forme d'un rideau de filets liquides. Cette solution a été obtenue par dissolution dans de l'eau portée à 80°C d'un alcool polyvinylique caractérisé par un degré de polymérisation de 530 et un taux d'hydrolyse de 88%. Cet alcool polyvinylique est commercialisé sous la référence F 105 par la Société LAMBERTI. Cette solution est déversée sur la nappe de fils selon un débit horaire de 3 mètres cubes. L'excédent de solution est aspiré sous le convoyeur et recyclé.

La nappe de fils ainsi traitée passe ensuite dans une étuve à air chaud à l'intérieur de laquelle elle est soumise à une température de l'ordre de 200°C pendant environ 50 secondes. A la sortie de l'étuve, la nappe de fils est calandree et refroidie avant d'être enroulée sur un mandrin rotatif.

Le mat obtenu a un taux de liant de 8% et présente une masse surfacique de 250 grammes au mètre carré. Sa cohésion est bonne comme le montre sa résistance à la traction qui, mesurée selon la méthode ISO 3342, est en moyenne de 40 décanewtons. En comparaison, un mat qui a les mêmes caractéristiques, mais dont le taux de liant est de 4,5%, ce liant étant de l'acétate de polyvinyle plastifié, présente une résistance à la traction, mesurée par la même méthode, inférieure à 20 décanewtons.

Le liant utilisé dans la présente invention offre également l'avantage d'être partiellement solubilisé en présence d'eau. Le test suivant permet de le constater : une série d'échantillons de 100 x 125 millimètres sont découpés dans le mat dont le procédé de fabrication a été décrit précédemment. Ces échantillons sont immergés dans de l'eau à 20°C et soumis à une charge de 100 grammes. L'élimination partielle du liant dans l'eau et l'effet de la charge provoquent la déchirure du mat en deux parties au bout d'un temps moyen de 25 secondes. Ce temps est très court pour ce genre de test. En effet, la déchirure du mat lié avec de l'acétate de polyvinyle plastifié, cité précédemment, n'intervient, dans les mêmes conditions, qu'au bout d'un temps moyen supérieur à 5 minutes.

Cette élimination rapide du liant permet au mat obtenu selon l'invention d'être très facilement associé à toutes sortes de produits mélangés à de l'eau, qu'il s'agisse d'un mélange de ciment ou de résines sous la forme de dispersion ou de suspension en milieu aqueux, et d'obtenir par moulage des

pièces composites dont les propriétés mécaniques et l'état de surface sont particulièrement satisfaisants. L'exemple comparatif décrit ci-après permet de le montrer.

Des plaques de ciment sont réalisées en employant d'une part un mélange à base de ciment et de fils coupés de verre appelé prémix, d'autre part le mat selon l'invention ou, à titre comparatif, un mat connu.

Le mélange lui-même est classique et sa composition est la suivante :

- | | |
|---|----------------------|
| <input type="checkbox"/> ciment portland artificiel CEMI™ | 100 parties en poids |
| <input type="checkbox"/> sable siliceux | 100 parties en poids |
| <input type="checkbox"/> eau | 40 parties en poids |
| <input type="checkbox"/> fluidifiant | 1,8 parties en poids |

À ce mélange sont incorporés de manière connue en soi 4,8 parties en poids de fils coupés de verre d'une longueur moyenne de 12 millimètres.

Le mat selon l'invention a une masse surfacique de 120 grammes par mètre carré, il est constitué de fils coupés de 50 millimètres de longueur, dont le titre est de 38 tex et qui sont constitués d'une multiplicité de filaments d'un diamètre moyen de 14 micromètres. Son taux de liant est de 10 %.

Le mat utilisé à titre comparatif présente les mêmes caractéristiques, hormis le taux de liant, qui est de 4,5% et le liant lui-même qui est de l'acétate de polyvinyle plastifié.

Le verre utilisé pour obtenir ces mats est un verre alcali-résistant commercialisé sous la marque CEMFIL™.

Une première couche de mat est déposée au fond d'un moule et recouverte d'une couche de prémix uniformément répartie en soumettant ledit moule à des vibrations.

Une seconde couche de mat identique à la première est déposée sur le prémix, puis appliquée contre le prémix au moyen d'un rouleau afin de l'imprégner. La plaque ainsi formée est maintenue pendant 24 heures dans le moule, puis ensuite stockée dans une enceinte maintenue à 20°C dans une atmosphère à 50% d'humidité relative.

Des échantillons sont prélevés dans les plaques ainsi obtenues et certaines de leurs propriétés mécaniques en flexion ont été mesurées au bout de 7 jours et de 28 jours de stockage. les résultats de ces mesures, effectuées_____

selon le projet de norme pr.EN 1170-5 de mars 1995, sont rassemblés dans le tableau suivant.

	% de fibre dans le composite	MOR (MPa)		LOP (MPa)		EPS (%)	
		(7)	(28)	(7)	(28)	(7)	(28)
Prémix + mat selon l'invention	3,4	16,1	15,7	8,5	9	0,76	0,72
Prémix + mat connu	3,4	13,5	15,1	8,3	10,2	0,55	0,54

5 Les symboles MOR, LOP et EPS désignent respectivement le module de rupture, la limite de proportionnalité ou d'élasticité et la déformation à la rupture lors du test en flexion.

Le pourcentage de renfort dans le prémix est de 2% en poids par rapport au composite pour les deux sortes de plaques, le pourcentage de renfort dû au mat lui-même étant de 1,4% pour la plaque renforcée par le mat selon l'invention et pour la plaque renforcée par le mat connu.

Ces résultats montrent que le mat selon l'invention confère au composite d'excellentes propriétés mécaniques, notamment une déformation remarquable eu égard à la relativement faible teneur en renfort.

15 Les exemples illustrant l'invention ne sont pas limitatifs et l'association du mat selon l'invention avec un mélange à base de ciment peut être réalisée de bien des manières, par exemple déposé in situ sur tout ou partie d'une dalle ou fixé sur une paroi et recouvert par projection d'une couche de ciment.

L'association avec des résines en milieu aqueux peut être également
20 réalisée par tous les moyens connus de l'homme du métier.

REVENDICATIONS

1. Un procédé de fabrication d'un mat de fils de verre selon lequel on dépose en continu, sur une nappe de fils de verre, répartis sur un convoyeur en mouvement, un liant, puis on soumet ladite nappe à un étuvage et 5 éventuellement à un calandrage, qui consiste à déposer sur la nappe de fil un liant liquide dont la viscosité lors du dépôt est inférieure à environ 40 millipascals•secondes, ledit liant étant formé d'une solution aqueuse d'alcool(s) polyvinylique(s).
2. Le procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le liant est déposé sous la forme d'une nappe liquide ou d'un rideau de filets liquides qui tombent 10 sur toute la largeur de la nappe de fils.
3. Le procédé selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** une partie du liant est déposé en amont de la zone où il est déposé sous la forme d'une nappe liquide ou d'un rideau de filets liquides.
4. Le procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** le liant est 15 déposé en amont par pulvérisation.
5. Le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la fraction de liant qui a traversé la nappe de fils est récupérée sous le convoyeur et recyclée directement.
6. Une nappe de fils de verre obtenue selon le procédé défini par l'une 20 quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** sa teneur en liant est comprise entre approximativement 3 et 15 % en poids par rapport au poids de verre.
7. Un mat de fils de verre obtenu après étuvage et éventuellement calandrage d'une nappe de fils de verre selon la revendication 6, **caractérisé en ce qu'il** est formé de fils constitués de filaments de verre dont le diamètre moyen est compris 25 entre 9 et 30 micromètres.
8. Le mat de fils de verre selon la revendication 7, **caractérisé en ce qu'il** est formé de fils coupés dont la longueur est supérieure à environ 20 millimètres.
9. Le mat de fils de verre selon la revendication 8, **caractérisé en ce qu'il** est renforcé par des fils de verre continus disposés longitudinalement sur au moins une 30 partie de la largeur dudit mat.
10. Le mat de fils de verre selon la revendication 7, **caractérisé en ce qu'il** est formé de fils continus.
11. Une application du mat de fils de verre selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, **caractérisé en ce qu'il** est associé à un mélange à base de

ciment et d'eau et comprend éventuellement des fils de verre afin de réaliser ultérieurement un composite.

12. Une application du mat de fils de verre selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, **caractérisée en ce qu'il** est associé à une résine en milieu aqueux afin de réaliser ultérieurement un composite par moulage.