

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
18 octobre 2007 (18.10.2007)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2007/116191 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C03C 25/28 (2006.01) **C08L 5/08** (2006.01)
C09D 131/04 (2006.01) **C08K 7/14** (2006.01)
C08L 31/04 (2006.01) **B29C 70/00** (2006.01)

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2007/051082

(22) Date de dépôt international : 6 avril 2007 (06.04.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0651333 12 avril 2006 (12.04.2006) FR

(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, MT, 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).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **SAINT-GOBAIN VETROTEX FRANCE S.A.** [FR/FR]; 130 Avenue des Follaz, F-73000 Chambéry (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **LOMBINO, Dino** [FR/FR]; 433 Avenue Costa de Beauregard, F-73290 La Motte Servolex (FR). **ROEDERER, François** [FR/FR]; 1178 Montée de Chaloup, F-73000 Chambéry (FR). **METRA, Claire** [FR/FR]; Clos Parc Trivier, F-73190 Challes Les Eaux (FR).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(74) Mandataire : **SAINT-GOBAIN RECHERCHE**; 39 Quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

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

(54) Title: SIZED GLASS FILAMENTS INTENDED FOR REINFORCING POLYMERIC MATERIALS, MORE PARTICULARLY BY MOULDING.

(54) Titre : FILS DE VERRE ENSIMES DESTINES AU RENFORCEMENT DE MATIERES POLYMERES, NOTAMMENT PAR MOULAGE.

(57) Abstract: The invention relates to glass filaments which are intended for reinforcing polymeric materials and which are coated with a sizing composition comprising, as adhesive film-forming agents, a mixture of at least one polyvinyl acetate and at least one polyvinylpyrrolidone, said at least one polyvinyl acetate representing 70% to 90% by weight of the solids of the size. The resulting glass filaments are used as reinforcements in the production of mouldings having a thermosetting matrix that are obtained by simultaneous spraying of said filaments and resin, in particular by LFI (Long Fibre Injection) moulding.

(57) Abrégé : L'invention concerne des fils de verre destinés au renforcement de matières polymères qui sont revêtus d'une composition d'ensimage comprenant, en tant qu'agents filmogènes collants, le mélange d'au moins un polyacétate de vinyle et d'au moins une polyvinylpyrrolidone, ledit au moins polyacétate de vinyle représentant 70 à 90 % en poids des matières solides de l'ensimage. Les fils de verre obtenus sont utilisés en tant que renforts dans la fabrication de pièces moulées à matrice thermodurcissable obtenues par la technique de moulage par projection simultanée desdits fils et de résine, notamment par moulage LFI (« Long Fiber Injection »).

WO 2007/116191 A1

FILS DE VERRE ENSIMES DESTINES AU RENFORCEMENT DE MATIERES POLYMERES, NOTAMMENT PAR MOULAGE.

L'invention concerne des fils de verre revêtus d'une composition
5 d'ensimage destinés à renforcer des matières organiques du type polymère, la
composition d'ensimage utilisée pour revêtir lesdits fils et les composites ainsi
obtenus, notamment par moulage.

Les fils de verre utilisés pour le renforcement en général sont produits
industriellement à partir de filets de verre fondu s'écoulant des multiples orifices
10 d'une filière. Ces filets sont étirés mécaniquement sous la forme de filaments
continus, puis sont rassemblés en fils de base qui sont ensuite collectés, par
exemple par bobinage sur un support en rotation. Avant leur rassemblement,
les filaments sont revêtus d'une composition d'ensimage par passage sur un
dispositif adapté tel que des rouleaux d'enduction.

15 La composition d'ensimage s'avère essentielle à plusieurs titres.

Lors de la fabrication des fils de renforcement, la composition
d'ensimage protège les filaments de verre de l'abrasion qui se produit lorsque
ces derniers frottent à grande vitesse sur les différents organes servant à les
guider et à les collecter. Elle établit également des liaisons entre les filaments
20 ce qui permet de donner de la cohésion au fil. Le fil étant rendu plus intègre, sa
manipulation, notamment lors d'opérations de tissage, s'en trouve améliorée et
les ruptures intempestives sont évitées.

Lors de la fabrication des matériaux composites, la composition
d'ensimage favorise le mouillage et l'imprégnation des fils de verre par la
25 matrice à renforcer, laquelle matrice est généralement mise en œuvre sous la
forme d'une résine plus ou moins fluide. Les propriétés mécaniques du
composite final sont de ce fait nettement améliorées.

Les matières à renforcer peuvent intégrer les fils de verre sous
différentes formes : fils continus ou coupés, mats de fils continus ou coupés,
30 tissus, ...

Les composites qui incorporent des fils de verre coupés peuvent être
obtenus, entre autres, par la technique de « moulage par projection
simultanée » qui consiste à projeter à l'intérieur d'un moule une résine à
renforcer et des fils de verre de longueur variable. Les fils et la résine sont

projetés ensemble sur les parois internes du moule au moyen d'un « pistolet » comprenant un coupeur incorporé apte à sectionner les fils extraits d'un ou plusieurs enroulements et un dispositif permettant de pulvériser la résine. Ce procédé, simple et modulable, est particulièrement adapté à la production à l'unité ou en petite série de pièces à base de polymères thermodurcissables appartenant à la famille des polyesters ou des époxydes.

Une technique particulière pour la fabrication de composites par moulage par projection simultanée est connue sous la dénomination « Long Fiber Injection » (LFI). Elle consiste à projeter simultanément dans un moule des fils coupés à une vitesse élevée (de l'ordre de 300 à 1200 mètres par minute) par cycles d'une durée de quelques dizaines de secondes et des monomères réactifs aptes à donner une résine par polymérisation, et à appliquer ensuite un contre-moule. Cette technique est particulièrement adaptée à la réalisation de pièces en polyuréthane, notamment pour l'automobile, par exemple des garnitures intérieures de portières, des tablettes arrière, des tableaux de bord et des pavillons.

La qualité des composites obtenus par ces procédés dépend largement des propriétés apportées par les fils de verre, et donc de l'ensimage qui les revêt et des conditions de mise en oeuvre. Notamment, on recherche des compositions d'ensimage permettant d'obtenir un fil qui peut être extrait d'un enroulement, par exemple un gâteau ou un stratifil (« roving » en anglais), en formant le moins de boucles possible et qui conserve son intégrité après la coupe.

La formation de boucles n'est pas souhaitée pour les raisons suivantes :

- en premier lieu, les boucles gênent le passage du fil à l'intérieur du bras flexible qui sert à couper et à projeter ledit fil dans le moule. Il s'ensuit un mauvais fonctionnement du coupeur qui ne délivre pas une quantité constante de verre coupé dans le moule,

- ensuite, la forte sollicitation du fil lors du démarrage de chaque cycle de coupe provoque la « filamentisation » du fil au niveau des boucles, c'est à dire une rupture des filaments constituant le fil et la production conjointe de « bourre » qui s'accumule en divers endroits du procédé. En se détachant du coupeur, la bourre forme des amas dans la résine qui nuisent à la qualité de la pièce moulée.

Dans l'un ou l'autre cas, la production se trouve diminuée à cause des arrêts nécessaires pour procéder au nettoyage des organes souillés.

Il est également souhaité que l'intégrité du fil reste à un niveau élevé afin qu'il ne « s'ouvre » pas en séparant les filaments qui le constituent lors du démarrage de chaque cycle de coupe où la tension sur le fil est importante. Mais il faut aussi que les filaments restent liés après la coupe afin que le fil coupé puisse remplir son rôle de renfort de la matrice dans la pièce finale.

L'amélioration de ces propriétés ne doit pas se faire au détriment des autres propriétés. Notamment, il est important que le fil ait du « glissant » afin qu'il puisse être déroulé ou dévidé facilement de l'enroulement sans tension importante risquant d'endommager le fil, tout en ayant une raideur suffisante pour permettre qu'il soit coupé dans de bonnes conditions.

Il faut encore que le fil coupé puisse être rapidement imprégné par les monomères précurseurs de la résine et que le mélange obtenu soit homogène et se répartisse uniformément dans le moule, sans « s'effondrer » par gravité.

On connaît déjà des fils de verre ensimés adaptés à ces techniques de moulage par projection.

Dans EP-A-0 869 927, il est décrit des fils de verre revêtus d'une composition d'ensimage comprenant, en tant qu'agents filmogènes collants, l'association d'au moins un acétate de polyvinyle A de bas poids moléculaire et d'au moins un copolymère d'acétate de vinyle B autoréticulable thermiquement dans un rapport pondéral A/B supérieur ou égal à 1. Ces fils présentent une vitesse élevée d'imprégnation par la résine.

Dans WO-A-02/059055, les fils de verre sont revêtus d'une composition d'ensimage essentiellement aqueuse qui comprend au moins un bis-silane A et au moins un monosilane insaturé (B) choisi parmi les vinylsilanes et les méthyl(acrylosilanes). L'ensimage permet d'augmenter la durée de vie des lames du coupeur. La vitesse d'imprégnation des fils est importante.

Dans FR-A-2 279 688, on revêt les fils de verre d'un produit d'ensimage comprenant un mélange aqueux à base d'acétate de polyvinyle, d'un lubrifiant à base d'acide gras, de chlorure méthacrylate chromique et de gamma(éthylène diamine) propyltriméthoxysilane.

Si le niveau de performances de ces fils est globalement satisfaisant, le nombre de boucles par unité de longueur de fil reste élevé et l'intégrité est insuffisante.

La présente invention a pour but de proposer un fil de renforcement en
5 verre, notamment destiné au moulage par projection simultanée, en particulier au moulage par LFI, qui forme peu de boucles lorsqu'il est extrait d'enroulement et qui possède une meilleure intégrité que les fils connus adaptés à ce type de moulage.

L'invention a pour objet un fil de verre revêtu d'une composition
10 d'ensimage aqueuse qui comprend en tant qu'agents filmogènes collants le mélange d'au moins un polyacétate de vinyle et d'au moins une polyvinylpyrrolidone.

Dans la présente invention, par « fils de verre revêtus d'une composition d'ensimage qui comprend... », on entend non seulement les fils de verre
15 revêtus de la composition en question tels qu'obtenus à la sortie immédiate de l'organe ou des organes d'ensimage, mais aussi ces mêmes fils après qu'ils ont subi un ou plusieurs autres traitements. A titre d'exemple, on peut citer les opérations de séchage visant à éliminer la phase liquide de la composition, et les traitements conduisant à la polymérisation/réticulation de certains
20 constituants de la composition d'ensimage.

Toujours dans le contexte de l'invention, par « fils » il faut entendre les fils de base issus du rassemblement sous la filière d'une multitude de filaments, et les produits dérivés de ces fils, notamment les assemblages de ces fils de base en stratifils. De tels assemblages peuvent être obtenus en dévidant
25 simultanément plusieurs enroulements de fils de base, puis en les rassemblant en mèches qui sont bobinées sur un support en rotation. Ce peut être également des stratifils « directs » de titre (ou de masse linéique) équivalents à celui des stratifils assemblés, obtenus par le rassemblement de filaments directement sous la filière et l'enroulement sur un support en rotation.

30 Encore selon l'invention, on entend par « composition d'ensimage aqueuse » une composition d'ensimage sous forme d'une solution dans laquelle la phase liquide est constituée à 97 % en poids d'eau, de préférence 99 % et mieux encore 100 %, le complément étant constitué le cas échéant d'un ou plusieurs solvants essentiellement organiques pouvant aider à solubiliser

certaines constituants de la composition d'ensimage. De manière générale, la composition d'ensimage renferme 85 à 95 % en poids d'eau, de préférence 89 à 94 %.

Conformément à l'invention, la composition d'ensimage comprend en tant qu'agents filmogènes collants le mélange d'au moins un polyacétate de vinyle et d'au moins une polyvinylpyrrolidone.

Le polyacétate de vinyle est important pour atteindre rapidement un niveau élevé d'imprégnation des fils par la résine et obtenir une bonne conformabilité du mélange fils/résine dans le moule. Le polyacétate de vinyle apporte également de la raideur au fil.

Le poids moléculaire du polyacétate de vinyle est généralement inférieur ou égal à 80 000 g/mol, de préférence inférieur ou égal à 70 000 g/mol et de préférence est compris entre 29 000 et 65 000 g/mol. La quantité de polyacétate de vinyle représente généralement 70 à 90 % en poids des matières solides de l'ensimage déposé sur le fil, de préférence 75 à 85 %.

La polyvinylpyrrolidone participe au collage des filaments de verre, permettant ainsi d'augmenter l'intégrité du fil après la coupe, et permet en outre d'ajuster la pégosité du fil et de réduire l'aptitude du fil à former des boucles.

Le poids moléculaire de la polyvinylpyrrolidone est généralement inférieur ou égal à 4000 g/mol, de préférence inférieur ou égal à 3000 g/mol, et avantageusement compris entre 1000 et 2000 g/mol.

Dans l'ensimage, la quantité de polyvinylpyrrolidone est telle que le rapport pondéral polyacétate de vinyle/polyvinylpyrrolidone varie de 14 à 900, de préférence 18,75 à 106,25.

En plus des composants précités qui participent essentiellement à la structure de l'ensimage, la composition d'ensimage peut comprendre un ou plusieurs autres composants (ci-après désignés par « additifs »).

La composition d'ensimage peut ainsi comprendre au moins un agent plastifiant qui a pour fonction d'assouplir les chaînes polymériques des agents filmogènes collants. En contribuant à abaisser la température de transition vitreuse des agents collants, l'agent plastifiant permet d'obtenir une meilleure « conformabilité » du mélange fils coupés/résine dans un moule de forme complexe. En général, l'agent plastifiant est choisi parmi les dérivés de glycols

tels que les dibenzoates d'alkylèneglycol, de préférence les dibenzoates d'éthylène et/ou de propylène glycol.

La quantité d'agent plastifiant dans l'ensimage dépend du degré de souplesse que l'on souhaite conférer au fil, étant entendu que le fil doit être
5 suffisamment rigide pour lui permettre de se répartir correctement au sein de la résine. Généralement, l'agent plastifiant représente 6 à 20 % en poids des matières solides de l'ensimage.

La composition peut encore comprendre au moins un agent lubrifiant en une quantité représentant 3 à 9 % en poids des matières solides de la
10 composition d'ensimage. Outre le rôle de protection des filaments contre l'abrasion mécanique, le lubrifiant contribue à limiter la formation de bourre et à éviter le collage des spires sur les enroulements de fils de base.

En général, ces agents sont choisis parmi les composés cationiques du type polyalkylène imide et les composés ioniques du type esters d'acides gras
15 et de poly(alkylèneglycols) poly(oxyalkylène) tel que le monolaurate de polyéthylèneglycol, ou du type amides d'acides gras et de poly(oxyalkylène) tels que les amides de suif hydrogénés et de polyéthylène.

La composition d'ensimage peut encore comprendre au moins un agent de couplage permettant d'accrocher l'ensimage à la surface des filaments de
20 verre. L'agent de couplage est généralement choisi parmi les silanes tels que le gamma-glycidoxypropyltriméthoxysilane, le gamma-acryloxypropyltriméthoxysilane, le gamma-méthacryloxypropyltriméthoxysilane, le poly(oxyéthylène/oxypropylène)-triméthoxysilane, le gamma-aminopropyltriéthoxysilane, le vinyltriméthoxysilane, le
25 phénylaminopropyltriméthoxysilane ou le styrylaminoéthylaminopropyltriméthoxy-silane, les siloxanes, les titanates, les zirconates et les mélanges de ces composés.

De préférence, on choisit les silanes.

La quantité d'agent de couplage représente généralement moins de 7 %
30 en poids des matières solides de la composition d'ensimage, de préférence est supérieure à 2 % et le plus souvent est de l'ordre de 5 %.

L'ensimage peut encore comprendre au moins un agent antistatique qui contribue à améliorer l'aptitude à la coupe du fil de verre. L'agent antistatique est choisi parmi les sels métalliques tels que le chlorure de lithium. La quantité

d'agent antistatique représente généralement au plus 5 % du poids des matières solides de l'ensimage.

Tous ces additifs concourent à l'obtention de fils de renforcement que l'on peut fabriquer facilement, qui peuvent être extraits sans difficulté des enroulements avec un nombre réduit de boucles et qui peuvent être coupés sans problème et projetés dans un moule en conservant une bonne intégrité.

Le fil conforme à l'invention peut subir une étape supplémentaire visant à le revêtir d'un ensimage supplémentaire (« surensimage ») dans le but de lui conférer un meilleur glissant et de réduire le niveau de charges électrostatiques pour conférer au fil une meilleure aptitude à la coupe. L'application d'un surensimage s'avère avantageuse dans le cas où la composition d'ensimage ne renferme aucun agent anti-statique. Le surensimage comprend alors en tant qu'agent antistatique au moins un sel d'ammonium quaternaire. En règle générale, la quantité de surensimage représente 0,02 à 0,2 % du poids du fil, de préférence 0,05 à 0,10 %.

Le fil de verre revêtu de la composition d'ensimage conforme à l'invention présente une perte au feu inférieure à 3 %, de préférence inférieure ou égale à 2 %. Avantageusement, la perte au feu est supérieure à 1,25 % et mieux encore est comprise entre 1,3 et 1,7 %.

Le plus souvent, les fils de verre conformes à l'invention se présentent sous la forme d'enroulements de fils de base que l'on soumet à un traitement thermique. Ce traitement est destiné essentiellement à éliminer l'eau apportée par la composition d'ensimage et, le cas échéant permet d'accélérer la réticulation des agents filmogènes collants. Les conditions du traitement peuvent varier selon la masse de l'enroulement. En général, le séchage est réalisé à une température de l'ordre de 110 à 140°C pendant plusieurs heures, de préférence 12 à 18 heures.

Les fils revêtus de la composition d'ensimage selon l'invention peuvent être constitués de verre de toute nature pour autant qu'il soit apte à être fibré, par exemple du verre E, C, AR (alcali-résistant), ou à bas taux de bore (moins de 5 %).

Ces mêmes fils sont constitués de filaments dont le diamètre peut varier dans une large mesure, par exemple 10 à 20 µm, de préférence 11 à 16 µm.

De manière avantageuse, ces fils ont un titre compris entre 30 et 200 tex, de préférence 50 et 160 tex.

Un autre objet de l'invention concerne la composition d'ensimage aqueuse apte à revêtir lesdits fils de verre, laquelle composition se caractérise en ce qu'elle comprend les constituants ci-après, dans les teneurs pondérales
5 suivantes exprimées en pourcentages des matières solides :

- 70 à 90 % d'au moins un polyacétate de vinyle, de préférence 75 à 85 %
- 0,1 à 5 % d'au moins une polyvinylpyrrolidone, de préférence 0,8 à 4 %
- 6 à 20 % d'au moins un agent plastifiant, de préférence 7 à 15 %
- 10 - 3 à 9 % d'au moins un agent lubrifiant de préférence 3,5 à 6,5 %
- 2 à 7 % d'au moins un agent de couplage de préférence 3,5 à 6 %
- 0 à 5 % d'au moins un agent anti-statique.

De préférence, la composition d'ensimage comprend entre 5 et 15 % en poids de matières solides, de préférence entre 6 et 14 % et mieux encore entre
15 8 et 12 %.

La composition d'ensimage est préparée par simple mélange des constituants précités et d'eau. Lorsque l'agent de couplage est un silane, celui-ci est subit une étape d'hydrolyse préalable en présence d'un acide.

Un autre objet de l'invention concerne les composites comprenant les fils
20 de verre revêtus de la composition d'ensimage. De tels composites comprennent au moins une matière therm durcissable, de préférence un polyester, un vinylester, un polymère acrylique, un polyuréthane, une résine phénolique ou epoxy, et des fils de verre constitués, pour tout ou partie, de fils de verre conformes à l'invention.

25 Le taux de verre au sein du composite est généralement compris entre 20 et 45 % en poids, et de préférence entre 25 et 35 %.

L'invention a aussi pour objet l'utilisation des fils de verre revêtus de la composition d'ensimage pour la réalisation de pièces composites par la technique de moulage par projection simultanée, notamment par la technique
30 LFI.

L'exemple suivant permet d'illustrer l'invention sans toutefois la limiter.

Les propriétés relatives aux fils de verre revêtus de la composition d'ensimage sont mesurés comme suit :

- la perte au feu, en pourcentage, du fil de verre ensimé est mesurée dans les conditions de la norme ISO 1887.
- le nombre de boucles est mesuré en dévidant le fil à partir d'un stratifil, sur une longueur de 500 mètres, et en le faisant défiler entre deux
- 5 capteurs optiques qui détectent les défauts. Le nombre de boucles est donné par kg de fil.
- la bourre est mesurée en faisant passer 0,5 kg de fil dévidé à partir d'un stratifil sur un embarrage, à la vitesse de 80 m/mn, et en déterminant la
- 10 masse de fibrilles générée lors du défilement. La bourre est donnée en mg/kg de fil.
- le temps de demi-décharge (en seconde) est calculé à partir des mesures du champ électrique obtenues au moyen d'un voltmètre statique, sur le fil placé dans une enceinte statique à 20°C et 20 % d'humidité relative.
- 15 - l'intégrité du fil est mesurée en faisant dérouler le fil dans un coupeur WOLFANGEL à la vitesse de 1200 m/min, sans procéder à la coupe, et en observant l'aspect du fil selon l'échelle de valeur allant de 1 = mauvais, fil non intègre, les fils de base individualisés à 5 = très bon, fil intègre.
- 20 - l'intégrité du fil après la coupe est mesurée de la manière suivante : le fil dévidé à partir d'un stratifil est introduit dans un coupeur WOLFANGEL 500 qui le coupe et le projette sensiblement à l'horizontale sur une paroi verticale (vitesse de coupe : 1200 m/min ; longueur : 12 mm). L'intégrité du fil coupé est appréciée visuellement selon l'échelle de valeurs
- 25 suivantes : 1 = mauvais, aspect cotonneux ; 3 = moyen, aspect « chevelure » ; 5 = très bonne, pas d'éclatement du fil.

EXEMPLE

On prépare une composition d'ensimage sous la forme d'une solution aqueuse comprenant, en pourcentage pondéral des matières solides :

- | | | |
|----|-----------------------------------------------------------------------|------|
| 30 | ▪ agents filmogènes collants | |
| | - polyacétate de vinyle ; poids moléculaire : 50000 ⁽¹⁾ | 80 |
| | - polyvinylpyrrolidone ; poids moléculaire : 1200-2000 ⁽²⁾ | 3,75 |
| | ▪ agents de couplage | |
| | - gamma-méthacryloxypropyltriéthoxysilane ⁽³⁾ | 1 |

- aminosilane ⁽⁴⁾ 4
- agent plastifiant
 - mélange de dibenzoate de diéthylèneglycol et de dibenzoate de dipropylène glycol (rapport pondéral 50:50) ⁽⁵⁾ 7,45
- 5. ▪ agents lubrifiants
 - polyéthylène imide à fonctions amides libres ⁽⁶⁾ 3,8
- eau : quantité suffisante pour donner 100 ml de composition d'ensimage

La préparation de la composition d'ensimage est réalisée de la manière suivante :

- 10 On procède à l'hydrolyse des groupes méthoxy des silanes ^{(3) (4)} par ajout d'acide dans une solution aqueuse de ce silane maintenue sous agitation. On introduit ensuite les autres constituants, toujours sous agitation, et on ajuste le pH à une valeur de $4 \pm 0,2$, si nécessaire.

- 15 La teneur pondérale en matières solides dans la composition d'ensimage est égale à 9,9 %.

La composition d'ensimage est utilisée pour revêtir, de manière connue, des filaments de verre E d'environ 12 µm de diamètre étirés à partir de filets de verre s'écoulant des orifices d'une filière, les filaments étant ensuite rassemblés sous forme d'enroulements de fils de base de titre égal à 57 tex.

- 20 L'enroulement est ensuite séché à 130°C pendant 12 heures.

Les fils de base extraits de 6 enroulements sont rassemblés pour former un stratifil.

Le fil ainsi obtenu présente une perte au feu égale à 1,4 %.

- 25 Dans le tableau 1 ci-après sont rassemblés les résultats des mesures effectuées sur le fil selon l'invention, noté Exemple, et sur un fil adapté à la technique de moulage LFI (commercialisé par OWENS CORNING sous la référence ME1020) revêtu d'un ensimage à base de polyacétate de vinyle, noté Référence.

TABLEAU 1

| | Exemple | Référence |
|-----------------------------|---------|-----------|
| Nombre de boucles/kg de fil | 40 | 60 |
| Bourre (mg/kg de fil) | 11 | 12 |
| Temps de demi-décharge (s) | 1 | 2 |
| Intégrité du fil | 3,5 | 2,5 |
| Intégrité du fil coupé | 4,4 | 3 |

5

On observe à la lecture du tableau 1 que le fil de l'exemple selon l'invention présente de meilleures performances que le fil de référence à quantité de bourre et temps de demi-décharge équivalents, à savoir qu'il présente un nombre de boucles plus faible et une meilleure intégrité avant et après la coupe.

10

-
- (1) Commercialisé sous la référence « Rhodopas[®] V1865 » par RHODIA ; teneur en matières solides : 54 %
 - 15 (2) Commercialisé sous la référence « Luviskol[®] K90 » par BASF ; teneur en matières solides : 20 %
 - (3) Commercialisé sous la référence « Silquest[®] A-174 » par GESM ; teneur en matières solides : 70 %
 - (4) Commercialisé sous la référence « Silquest[®] A-1128 » par GESM ; teneur en matières solides : 50 %
 - 20 (5) Commercialisé sous la référence « K-Flex[®] 500 » par NOVEON ; teneur en matières solides : 100 %
 - (6) Commercialisé sous la référence « Emery[®] 6717 » par COGNIS ; teneur en matières solides : 100 %

25

REVENDICATIONS

1. Fil de verre revêtu d'une composition d'ensimage aqueuse, **caractérisé en ce que** ladite composition d'ensimage comprend en tant
5 qu'agents filmogènes collants un mélange d'au moins un polyacétate de vinyle et d'au moins une polyvinylpyrrolidone et **en ce que** ledit au moins polyacétate de vinyle représente 70 à 90 % en poids des matières solides de l'ensimage.

2. Fil de verre selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** ledit au moins polyacétate de vinyle représente préférence 75 à 85 % des matières
10 solides de l'ensimage.

3. Fil de verre selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le rapport pondéral polyacétate de vinyle/polyvinylpyrrolidone varie de 14 à 900, de préférence 18,75 à 106,25.

4. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce**
15 **que** le polyacétate de vinyle a un poids moléculaire inférieur à 80000 g/mol, de préférence inférieur à 70000 g/mol et de préférence compris entre 29000 et 65000 g/mol.

5. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce**
20 **que** la polyvinylpyrrolidone a un poids moléculaire inférieur ou égal à 4000 g/mol, de préférence inférieur ou égal à 3000 g/mol et de préférence compris entre 1000 et 2000 g/mol.

6. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce**
qu'il présente une perte au feu inférieure à 3 %, de préférence inférieure ou égale à 2 %.

25 7. Fil de verre selon la revendication 6, **caractérisé en ce qu'il** présente une perte au feu supérieure à 1,25 %, de préférence comprise entre 1,3 et 1,7 %.

8. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce**
30 **que** la composition d'ensimage comprend en outre au moins un agent plastifiant choisi parmi les dérivés de glycols tels que les dibenzoates d'alkylèneglycol.

9. Fil de verre selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** l'agent plastifiant est un dibenzoate d'éthylène et/ou de propylène glycol.

10. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** la composition d'ensimage comprend en outre au moins un agent lubrifiant choisi parmi les composés cationiques du type polyalkylène imide, et les composés ioniques du type esters d'acides gras et de poly(alkylèneglycols) poly(oxyalkylène) ou du type amides d'acides gras et de poly(okyalkylène).

11. Fil de verre selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** l'agent lubrifiant est un monolaurate de polyéthylèneglycol ou un amide de suif hydrogéné et de polyéthylène.

12. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** la composition d'ensimage comprend en outre au moins un agent de couplage choisi parmi les silanes, les siloxanes, le titanates, les zirconates et les mélanges de ces composés.

13. Composition d'ensimage aqueuse destinée à revêtir un fil de verre selon l'une des revendications 1 à 12, **caractérisée en ce qu'elle** comprend les constituants ci-après, dans les teneurs pondérales suivantes exprimées en pourcentages des matières solides :

- 70 à 90 % d'au moins un polyacétate de vinyle, de préférence 75 à 85 %
- 0,1 à 5 % d'au moins une polyvinylpyrrolidone, de préférence 0,8 à 4 %
- 6 à 20 % d'au moins un agent plastifiant, de préférence 7 à 15 %
- 3 à 9 % d'au moins un agent lubrifiant de préférence 3,5 à 6,5 %
- 2 à 7 % d'au moins un agent de couplage de préférence 3,5 à 6 %
- 0 à 5 % d'au moins un agent anti-statique.

14. Composition d'ensimage selon la revendication 13, **caractérisée en ce qu'elle** comprend entre 5 et 15 % en poids de matières solides, de préférence entre 6 et 14 % et mieux encore entre 8 et 12 %.

15. Composite comprenant au moins une matière polymère thermodurcissable et des fils de verre de renforcement, **caractérisé en ce que** tout ou partie des fils de verre est constituée de fils selon l'une des revendications 1 à 12.

16. Composite selon la revendication 15, **caractérisé en ce que** la matière thermodurcissable est un polyester, un vinylester, un polymère acrylique, un polyuréthane, une résine phénolique ou epoxy.

17. Composite selon la revendication 15 ou 16, **caractérisé en ce qu'il** présente un taux de verre compris entre 20 et 45 % en poids, de préférence entre 25 et 35 %.

18. Utilisation des fils de verre selon l'une des revendications 1 à 12 pour la réalisation de composites par la technique de moulage par projection simultanée, notamment par la technique LFI.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2007/051082

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C03C25/28 C09D131/04 C08L31/04 C08J5/08 C08K7/14
B29C70/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D C08L C08J C08K C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X | FR 2 140 443 A (OWENS CORNING FIBERGLAS; OWENS CORNING FIBERGLAS CORP) 19 January 1973 (1973-01-19) page 6, lines 3-9,20,21 claim 1; example 3 | 1-3,6-8, 10,12 |
| Y | page 6, lines 20,21; example 3 | 1-14 |
| Y | WO 98/18737 A (VETROTEX FRANCE SA [FR]; GONTHIER MICHEL [FR]) 7 May 1998 (1998-05-07) cited in the application claims 1-4,7,10,11,14,16 | 1-14 |
| A | WO 02/059055 A (SAINT-GOBAIN VETROTEX FRANCE S.A; GONTHIER, MICHEL) 1 August 2002 (2002-08-01) cited in the application the whole document | 1-18 |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 September 2007

Date of mailing of the international search report

18/09/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pollio, Marco

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2007/051082

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|-----------------------------|
| FR 2140443 | A | 19-01-1973 | BE 784464 A1 06-12-1972 |
| | | | CA 998892 A1 26-10-1976 |
| | | | DE 2227213 A1 21-12-1972 |
| | | | GB 1371574 A 23-10-1974 |
| | | | IT 956162 B 10-10-1973 |
| | | | NL 7207748 A 11-12-1972 |
| | | | US 3772870 A 20-11-1973 |
| WO 9818737 | A | 07-05-1998 | AT 254585 T 15-12-2003 |
| | | | AU 744458 B2 21-02-2002 |
| | | | AU 4952797 A 22-05-1998 |
| | | | BR 9706901 A 20-07-1999 |
| | | | CN 1212672 A 31-03-1999 |
| | | | CZ 9802081 A3 14-10-1998 |
| | | | DE 69726253 D1 24-12-2003 |
| | | | DE 69726253 T2 02-09-2004 |
| | | | EP 0869927 A1 14-10-1998 |
| | | | ES 2210505 T3 01-07-2004 |
| | | | FR 2755127 A1 30-04-1998 |
| | | | JP 2000503296 T 21-03-2000 |
| | | | NO 982928 A 23-06-1998 |
| | | | SK 89898 A3 02-12-1998 |
| | | | TR 9801243 T1 18-01-1999 |
| | | | US 6183676 B1 06-02-2001 |
| WO 02059055 | A | 01-08-2002 | AT 272033 T 15-08-2004 |
| | | | BR 0116772 A 23-12-2003 |
| | | | CN 1487905 A 07-04-2004 |
| | | | CZ 20032032 A3 15-09-2004 |
| | | | DE 60104569 D1 02-09-2004 |
| | | | EP 1353883 A1 22-10-2003 |
| | | | FR 2819801 A1 26-07-2002 |
| | | | JP 2004517026 T 10-06-2004 |
| | | | MX PA03006221 A 22-09-2003 |
| | | | NO 20033281 A 21-07-2003 |
| | | | SK 9202003 A3 06-04-2004 |
| | | | UA 73644 C2 15-10-2003 |
| | | | US 2004096659 A1 20-05-2004 |
| | | | US 2006251894 A1 09-11-2006 |
| | | | ZA 200305302 A 31-03-2004 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2007/051082

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C03C25/28 C09D131/04 C08L31/04 C08J5/08 C08K7/14
B29C70/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

C09D C08L C08J C08K C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| X | FR 2 140 443 A (OWENS CORNING FIBERGLAS; OWENS CORNING FIBERGLAS CORP) 19 janvier 1973 (1973-01-19) page 6, ligne 3-9,20,21 revendication 1; exemple 3 | 1-3,6-8, 10,12 |
| Y | page 6, ligne 20,21; exemple 3 | 1-14 |
| Y | WO 98/18737 A (VETROTEX FRANCE SA [FR]; GONTHIER MICHEL [FR]) 7 mai 1998 (1998-05-07) cité dans la demande revendications 1-4,7,10,11,14,16 | 1-14 |
| A | WO 02/059055 A (SAINT-GOBAIN VETROTEX FRANCE S.A; GONTHIER, MICHEL) 1 août 2002 (2002-08-01) cité dans la demande le document en entier | 1-18 |



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

6 septembre 2007

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

18/09/2007

Norm et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Pollio, Marco

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2007/051082

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|-------------------------------------------------|---|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| FR 2140443 | A | 19-01-1973 | BE 784464 A1 | 06-12-1972 |
| | | | CA 998892 A1 | 26-10-1976 |
| | | | DE 2227213 A1 | 21-12-1972 |
| | | | GB 1371574 A | 23-10-1974 |
| | | | IT 956162 B | 10-10-1973 |
| | | | NL 7207748 A | 11-12-1972 |
| | | | US 3772870 A | 20-11-1973 |
| WO 9818737 | A | 07-05-1998 | AT 254585 T | 15-12-2003 |
| | | | AU 744458 B2 | 21-02-2002 |
| | | | AU 4952797 A | 22-05-1998 |
| | | | BR 9706901 A | 20-07-1999 |
| | | | CN 1212672 A | 31-03-1999 |
| | | | CZ 9802081 A3 | 14-10-1998 |
| | | | DE 69726253 D1 | 24-12-2003 |
| | | | DE 69726253 T2 | 02-09-2004 |
| | | | EP 0869927 A1 | 14-10-1998 |
| | | | ES 2210505 T3 | 01-07-2004 |
| | | | FR 2755127 A1 | 30-04-1998 |
| | | | JP 2000503296 T | 21-03-2000 |
| | | | NO 982928 A | 23-06-1998 |
| | | | SK 89898 A3 | 02-12-1998 |
| | | | TR 9801243 T1 | 18-01-1999 |
| | | | US 6183676 B1 | 06-02-2001 |
| WO 02059055 | A | 01-08-2002 | AT 272033 T | 15-08-2004 |
| | | | BR 0116772 A | 23-12-2003 |
| | | | CN 1487905 A | 07-04-2004 |
| | | | CZ 20032032 A3 | 15-09-2004 |
| | | | DE 60104569 D1 | 02-09-2004 |
| | | | EP 1353883 A1 | 22-10-2003 |
| | | | FR 2819801 A1 | 26-07-2002 |
| | | | JP 2004517026 T | 10-06-2004 |
| | | | MX PA03006221 A | 22-09-2003 |
| | | | NO 20033281 A | 21-07-2003 |
| | | | SK 9202003 A3 | 06-04-2004 |
| | | | UA 73644 C2 | 15-10-2003 |
| | | | US 2004096659 A1 | 20-05-2004 |
| | | | US 2006251894 A1 | 09-11-2006 |
| | | | ZA 200305302 A | 31-03-2004 |