

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 18.09.89.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 22.03.91 Bulletin 91/12.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : SAINT-GOBAIN RECHERCHE
Société Anonyme — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Maugendre Stéphane et Dubois
Bernard.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Breton Jean-Claude Saint-Gobain
Recherche.

⑤4 Procédé d'élaboration d'un verre destiné à être transformé en fibres continues ou discontinues.

⑤7 L'invention a pour objet un procédé permettant de régler le degré d'oxydo-réduction d'un verre lors de son élaboration.

Selon l'invention, qui vise les verres destinés à être transformés en fibres continues ou discontinues, le degré d'oxydation du verre est obtenu en incorporant dans le mélange de matières vitrifiables au moins deux oxydants, l'un d'entre eux étant un nitrate inorganique, l'autre étant au choix un composé oxygéné du manganèse dans lequel l'état d'oxydation du manganèse est supérieur à 2, le bichromate de potassium et/ou l'oxyde cérique.

L'invention favorise notamment le recyclage de déchets de produits à base de fibres de verre dans le mélange vitrifiable.

FR 2 652 078 - A1



5

10 L'invention concerne un procédé d'élaboration d'un
verre, obtenu par fusion d'un mélange de matières vitri-
fiables, selon lequel on règle au niveau désiré son degré
d'oxydo-réduction. L'invention vise les verres destinés à
être transformés en fibres continues par étirage mécanique
15 ou en fibres discontinues par centrifugation et/ou par
étirage au moyen d'un fluide.

Les verres, destinés à être transformés sous forme de
fibres, sont élaborés à partir de matières premières natu-
relles qui contiennent différentes impuretés, en particu-
20 lier de l'oxyde de fer. Lorsque les conditions d'élabora-
tion ne permettent pas d'obtenir un verre suffisamment
oxydé, cette situation est à l'origine de graves inconvé-
nients. Ainsi le rapport fer ferreux/fer ferrique dans le
verre fondu va augmenter et provoquer de ce fait une dimi-
25 nution de la conductivité de rayonnement du verre. Cette
diminution de la conductivité va se traduire par une aug-
mentation de l'écart existant entre les températures me-
surées en deux points déterminés dans le bain de verre. Ce
phénomène va entraîner une modification des courants de
30 convection du verre et perturber la conduite du four, tout
particulièrement lorsqu'il s'agit d'un four électrique
beaucoup plus sensible à la teneur en fer qu'un four à
flammas.

Par ailleurs, il est bien connu d'introduire du sul-
35 fate de sodium, de calcium ou d'ammonium dans le mélange
vitriifiable. Ce composé a pour rôle de faciliter la fusion
du mélange et de favoriser l'affinage du verre. Lorsque le
verre est insuffisamment oxydé, la capacité de dissolution
du sulfate est plus faible. Il s'ensuit que la vitesse de

fusion du mélange est ralentie et que cet inconvénient ne peut être compensé que par une augmentation de la température dans la zone de fusion. Ceci a pour contrepartie une augmentation de la quantité d'énergie pour fondre le verre 5 et une usure accélérée des réfractaires constituant les parois et la sole du four.

Il faut également souligner que la réduction du verre peut provoquer son dégazage. L'excès du sulfate qu'il contient à l'état dissous se dégage alors sous forme de SO_2 et 10 donne naissance à une couche isolante entre le mélange vitrifiable et le verre fondu. Ce phénomène entrave considérablement la fusion.

Il est aussi connu que les fibres obtenues à partir d'un verre insuffisamment oxydé présentent des propriétés 15 mécaniques amoindries. Le document intitulé : "The effect of batch carbon on the strength of E-glass fibres" (Glass Technology, vol. 10 - n° 3, June 1969 - p. 90-91) met clairement en évidence ce phénomène à propos du verre E, mondialement utilisé pour fabriquer des fibres continues.

20 Le maintien d'un degré d'oxydation minimum est donc impératif pour assurer le bon fonctionnement des dispositifs d'élaboration du verre et l'obtention des qualités requises pour les fibres qui en résultent.

Pour éviter les inconvénients, décrits précédemment, 25 il est d'usage d'utiliser des matières premières contenant peu d'impuretés, notamment peu de fer. Ces matières sont extraites souvent loin des usines qui les emploient, ce qui majore d'autant leur coût. Il est également d'usage d'éviter d'introduire en trop grandes quantités dans le 30 mélange vitrifiable des produits susceptibles de réduire le verre ; cette précaution limite en particulier la quantité de déchets de fabrication, formés de fibres revêtues de produits organiques, susceptible d'être recyclée. Le seul moyen économique, connu à ce jour, de recycler une impor- 35 tante quantité de déchets est d'augmenter considérablement le taux de sulfate dans le mélange vitrifiable. Cette possibilité se heurte actuellement aux normes à respecter pour limiter la pollution atmosphérique.

La présente invention a pour objet un procédé

- 3 -

d'élaboration d'un verre permettant de régler le degré d'oxydation dudit verre en évitant les inconvénients rencontrés habituellement dans un tel procédé.

La présente invention a notamment pour objet un procédé d'élaboration d'un verre, qui permet d'utiliser des matières premières vitrifiables moins pures que celles qui sont habituellement employées dans l'industrie de la fibre de verre, sans réduire la capacité de production du four ou la qualité du verre produit et en maintenant les émanations polluantes dans des limites acceptables.

La présente invention a en particulier pour objet un procédé d'élaboration d'un verre, qui permet de fondre un mélange vitrifiable formé de matières premières naturelles et de déchets de produits à base de fibres de verre, en maintenant la capacité de production du four et la qualité du verre produit.

Ces objets sont atteints grâce à un procédé d'élaboration d'un verre, destiné à être transformé en fibres continues ou discontinues, selon lequel on fond un mélange de matières vitrifiables et qui consiste à régler le degré d'oxydation du verre obtenu en incorporant dans le mélange au moins deux oxydants, l'un d'entre eux étant un nitrate inorganique, l'autre étant au choix un composé oxygéné du manganèse dans lequel cet élément se présente sous un état d'oxydation supérieur à 2, le bichromate de potassium et/ou l'oxyde cérique.

Le composé oxygéné de manganèse est généralement une matière première naturelle apportant de préférence MnO_2 ou Mn_2O_3 .

Il a été en effet découvert que l'incorporation dans le mélange vitrifiable d'au moins un nitrate, tel que par exemple le nitrate de sodium, de calcium ou d'ammonium, et celle d'au moins un autre oxydant, tel que le bioxyde de manganèse, le bichromate de potassium ou l'oxyde cérique, permet de disposer d'une capacité d'oxydation nettement supérieure à celle procurée par les moyens traditionnellement employés dans l'élaboration des verres utilisés dans les industries de la fibre de verre. Ces moyens consistent à introduire un ou plusieurs sulfates dans le mélange comme

le décrit à titre d'exemple le document précité.

La capacité d'oxydation de l'association des oxydants dans le procédé selon l'invention est telle qu'elle permet de réduire considérablement le taux de sulfate dans le mélange, voire même de l'éliminer. Ainsi, grâce à l'invention, les inconvénients liés à la présence de sulfate sont-ils fortement atténués ou même supprimés.

Les associations d'oxydants définies par l'invention, qui présentent à la fois une excellente capacité d'oxydation et le coût le plus faible, sont formées de nitrate de sodium et/ou de nitrate de potassium et/ou de nitrate de calcium et de bioxyde de manganèse.

Il a été déterminé que le contrôle du degré d'oxydation du verre peut s'effectuer de manière satisfaisante en introduisant dans le mélange vitrifiable environ 0,05 à environ 6 parties en poids d'oxydants pour 100 parties en poids dudit mélange.

La quantité d'oxydants nécessaire est de préférence comprise entre environ 1 et environ 3 parties en poids pour 100 parties en poids de mélange vitrifiable.

Selon le procédé de l'invention la teneur en nitrate (s) est généralement comprise entre environ 0,02 et environ 3 parties en poids pour 100 parties en poids de mélange vitrifiable. Afin de réduire la quantité de gaz de formule NO_x dégagée lors de la fusion et donc de réduire les émanations polluantes, il est préférable de limiter la teneur en nitrate à environ 1,5 parties en poids.

La teneur totale en nitrate est généralement comprise entre environ 0,5 partie en poids et environ 1,5 parties en poids.

Le procédé selon l'invention s'applique aux différents verres susceptibles d'être transformés en fibres discontinues selon les différents procédés connus, tel celui qui consiste à obtenir des fibres par centrifugation du verre fondu contenu dans un dispositif rotatif muni d'orifices à sa périphérie.

Ainsi, le procédé selon l'invention peut s'appliquer, par exemple en introduisant les oxydants dans un mélange calculé de manière à obtenir un verre dont la composition

- 5 -

chimique est définie par les limites pondérales suivantes :
 SiO_2 : 61 à 72 % - Al_2O_3 : 2 à 8 % - CaO : 5 à 10 % - MgO :
 0 à 5 % - Na_2O : 13 à 17 % - K_2O : 0 à 2 % - B_2O_3 : 0 à 7% -
 F_2 : 0 à 1,5 % - BaO : 0 à 2,5 % - fer total exprimé sous
 5 forme de Fe_2O_3 : < à 1 % ; les impuretés apportées par les
 différentes matières vitrifiables et comprenant d'autres
 éléments, demeurent inférieures à 2 %. Du fait de l'ad-
 jonction des oxydants selon l'invention, le verre final est
 susceptible de contenir, en outre, des oxydes de manganèse,
 10 de chrome et/ou de cérium. La teneur pondérale de ces der-
 niers oxydes peut atteindre environ 3 %.

Le procédé selon l'invention s'applique aux différents
 verres susceptibles d'être transformés en fibres continues
 par étirage mécanique du verre fondu.

15 Le procédé selon l'invention peut s'appliquer, par
 exemple, en introduisant les oxydants dans un mélange cal-
 culé de manière à obtenir un verre dont la composition
 chimique est définie par les limites pondérales suivantes :
 SiO_2 : 52 à 58 % - Al_2O_3 : 12 à 16 % - CaO et éventuelle-
 20 ment MgO : 19 à 25 % - B_2O_3 : 4 à 8 % - F_2 : 0 à 1,5 % -
 oxydes alcalins : < à 2 % - fer total exprimé sous forme de
 Fe_2O_3 : < à 1 % ; les impuretés apportées par les
 matières vitrifiables et comprenant d'autres éléments, de-
 meurent inférieures à 2 %. Comme dans l'exemple précédent
 25 le verre final est susceptible de contenir des oxydes de
 manganèse, de chrome et/ou de cérium ; la teneur pondérale
 de ces oxydes peut atteindre environ 3 %.

Dans le cas de verres comprenant peu d'oxydes alca-
 lins, il est préférable d'utiliser des nitrates autres que
 30 les nitrates alcalins, par exemple le nitrate de calcium.

Les avantages de l'invention seront mieux appréciés à
 travers les différents résultats décrits ci-après. Le verre
 choisi pour illustrer l'invention est un verre utilisé pour
 fabriquer des fibres discontinues, la composition chimique
 35 duquel ayant pour base les constituants ci-après selon les
 limites pondérales suivantes : SiO_2 : 64 % - Al_2O_3 : 3,3 %
 - CaO : 7 % - MgO : 2,9 % - Na_2O : 15,8 % - K_2O : 1,4 % -
 B_2O_3 : 4,5 %. Ces différents pourcentages sont susceptibles
 de varier en fonction de la teneur en fer dans le verre

final et de la teneur en oxydes apportés par les oxydants introduits dans le mélange.

Le tableau I, en annexe, rassemble les résultats mesurés sur des verres élaborés dans un four dont le mode de 5 chauffage est électrique. Les verres n° 1 à 8 présentent une composition chimique très proche de celle indiquée ci-dessus. La marche des fours électriques étant très sensible à la teneur en fer et surtout à la teneur en FeO , les verres étudiés contiennent moins de 0,15 % de fer total, 10 exprimé sous la forme Fe_2O_3 .

Les verres n° 1 à 8 sont élaborés à partir de mélanges vitrifiables contenant une quantité croissante de déchets de fibres de verre. Ces déchets sont formés des résidus de fabrication broyés et séchés avant d'être incorporés dans 15 le mélange. Ces mélanges ne contiennent pas de sulfate ajouté volontairement sous forme de matière première, comme par exemple le sulfate de sodium. Les verres obtenus peuvent néanmoins contenir un peu de SO_3 provenant le cas échéant des déchets recyclés, si ces derniers sont issus 20 de verres élaborés traditionnellement.

Ces mélanges ne contiennent pas les oxydants préconisés par l'invention. Cette série de verres sert en quelque sorte de référence ; elle montre dans quelle mesure l'introduction de déchets provoque la réduction du verre. 25 L'état plus ou moins réduit du verre est apprécié à travers la mesure du rapport FeO/Fe_2O_3 .

Le tableau II, en annexe, présente les résultats obtenus sur des verres élaborés de la même manière. La série des verres n° 6 à 13 montre l'influence de l'ajout d'un 30 seul oxydant, un nitrate, dans un mélange contenant des déchets, sur l'état d'oxydo-réduction du verre obtenu.

L'introduction d'une teneur progressivement croissante en nitrate dans le mélange ne permet de diminuer qu'assez lentement le rapport FeO/Fe_2O_3 . Il faut introduire au moins 35 1,5 % de $NaNO_3$ pour neutraliser l'effet réducteur provoqué par la présence de 10 % de déchets (comparaison des verres n° 1 et 13).

Le rapport FeO/Fe_2O_3 reste nettement supérieur à 0,5 alors qu'il est égal ou inférieur à 0,3 pour un verre

élaboré à partir d'un mélange classique, avec sulfate mais sans déchets.

Il ressort de ces essais que la capacité d'oxydation du nitrate est faible.

5 Le tableau III, en annexe, expose les résultats obtenus sur des verres élaborés en four électrique comme les verres précédents. Cette série montre l'influence d'un oxydant, tel que MnO_2 , sur le degré d'oxydation du verre obtenu.

10 La série des verres n° 14 à 18 enseigne que MnO_2 n'a que peu d'influence sur le rapport FeO/Fe_2O_3 jusqu'à une teneur d'au moins 2 %. Le verre n° 18 montre qu'à partir de 3 %, MnO_2 a un effet marqué, cette observation devant être pondérée par le fait que la quantité de déchets n'est que
15 de 5 %.

Le maintien du rapport FeO/Fe_2O_3 à une valeur inférieure à 0,3 pourra être obtenu par l'action de MnO_2 seul, sous réserve de l'introduire dans le mélange selon un pourcentage qui sera élevé dès qu'il s'agira d'oxyder un
20 mélange susceptible de conduire à un verre très réduit. Ceci est difficilement acceptable en raison de la majoration du coût du mélange que cela entraîne, voire même de la modification indésirable de certaines propriétés du verre qui en résulte.

25 L'invention a permis de mettre en évidence que l'action conjointe d'au moins deux oxydants, l'un se décomposant à basse température (nitrate), l'autre (Mn_xO_y , CeO_2 , $K_2Cr_2O_7$) se décomposant à une température plus élevée que la précédente se traduit par une capacité d'oxydation in-
30 soupçonnée.

En effet, il a été découvert que la capacité d'oxydation d'un mélange de ces deux sortes d'oxydants est supérieure, à proportions identiques, à celle observée en utilisant un seul d'entre eux. Les exemples suivants vont
35 permettre d'illustrer cette affirmation.

Le tableau IV correspond à une série de verres fondus électriquement et obtenus à partir d'un mélange vitrifiable comprenant un sable particulièrement impur. Outre SiO_2 , ce sable apporte dans le verre des teneurs relativement

- 8 -

élevées de Al_2O_3 , CaO et Na_2O ; il apporte surtout une quantité importante de fer. Ceci explique la teneur en fer total des verres n° 19 à 23.

Le verre n° 19 est élaboré à partir d'un mélange contenant du sulfate de sodium et présente un rapport FeO/Fe_2O_3 normal pour un tel mélange. Du fait de la teneur en fer total, le taux de FeO est donc de l'ordre de 1500 ppm ; en conséquence, la conductivité de rayonnement du verre diminue fortement, ce qui se traduit par une augmentation de la température de la sole et de la gorge du four électrique.

Les verres n° 20 à 23 illustrent l'invention. Le rapport FeO/Fe_2O_3 tombe immédiatement à des valeurs très basses pour une teneur totale en oxydants qui n'excède par 2 %. Pour les verres n° 22 et 23 le taux de FeO est de l'ordre de 500 ppm et permet de retrouver des températures de sole et de gorge habituellement mesurées dans un four électrique fonctionnant normalement.

Le tableau V illustre l'invention dans la possibilité qu'elle offre de recycler des déchets en maintenant des conditions de fonctionnement correctes pour le four électrique. Les verres n° 14 et 8 sont pris comme référence pour des mélanges comprenant respectivement 5 et 10 % de déchets. Les différents mélanges vitrifiables sont réalisés à partir des matières premières habituellement employées pour la fusion électrique, le verre fondu ne contenant pas plus de 0,15 % de fer total.

La comparaison des verres n° 24, 25, 26 à 29 avec ceux figurant dans les tableaux II et III montre l'intérêt de l'invention par rapport aux mélanges ne comportant qu'un seul oxydant. Le rapport FeO/Fe_2O_3 obtenu avec 3 % MnO_2 et 5 % de déchets (verre n° 18) comparé à celui obtenu avec également 3 % d'oxydants mais deux fois plus de déchets (verre n° 29) est révélateur des capacités d'oxydation offertes par l'invention.

Grâce à la présente invention, il est possible d'introduire dans le mélange vitrifiable jusqu'à 20 % en poids de déchets formés de produits à base de fibres de verre et d'obtenir un verre dont le degré d'oxydo-réduction permet

d'assurer un fonctionnement normal des fours de fusion et de maintenir la qualité des fibres qui en sont issues.

Les verres cités à titre d'exemples ont été élaborés à partir de mélanges dénués de sulfate en tant que matière
5 première ajouté volontairement. Il est bien évident qu'il est possible d'ajouter ce composé dans le cadre du procédé selon l'invention, sous réserve de pouvoir maintenir les émanations polluantes dans des limites acceptables.

10

15

20

25

30

35

TABLEAU III

5

| | Verre | N° 14 | N° 15 | N° 16 | N° 17 | N° 18 |
|----|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Déchets (%) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 10 | MnO ₂ (%) | 0 | 0,5 | 0,8 | 2 | 3 |
| | FeO/Fe ₂ O ₃ | 0,58 | 0,59 | 0,62 | 0,52 | 0,11 |
| 15 | Fer total (en % de Fe ₂ O ₃) | 0,12 | 0,10 | 0,11 | 0,12 | 0,12 |

20

TABLEAU IV

25

| | Verre | N° 19 | N° 20 | N° 21 | N° 22 | N° 23 |
|----|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Na ₂ SO ₄ (%) | 0,4 | - | - | - | - |
| | MnO ₂ (%) | - | 0,5 | 0,8 | 0,8 | 1,5 |
| 30 | NaNO ₃ (%) | - | 0,5 | 0,5 | 1 | 0,5 |
| | FeO/Fe ₂ O ₃ | 0,30 | 0,16 | 0,13 | 0,11 | 0,08 |
| 35 | Fer total (en % de Fe ₂ O ₃) | 0,50 | 0,48 | 0,49 | 0,50 | 0,49 |

5

TABLEAU V

| | Verre | N°14: | N°24: | N°25: | N° 8: | N°26: | N°27: | N°28: | N°29: |
|----|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 10 | Déchets | 5 | 5 | 5 | :10 | :10 | :10 | :10 | :10 |
| | (%) | : | : | : | : | : | : | : | : |
| | MnO ₂ (%) | - | 0,8 | 1 | - | 1 | 1 | 1 | 1,5 |
| 15 | NaNO ₃ (%) | - | 1 | 1 | - | 1 | 1,5 | 2 | 1,5 |
| | FeO/Fe ₂ O ₃ | 0,58 | 0,18 | 0,08 | 0,74 | 0,53 | 0,44 | 0,47 | 0,15 |
| | Fer total: | : | : | : | : | : | : | : | : |
| 20 | (en % de Fe ₂ O ₃) | 0,12 | 0,12 | 0,12 | 0,10 | 0,12 | 0,12 | 0,12 | 0,12 |

25

30

35

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'élaboration d'un verre destiné à être transformé en fibres continues ou discontinues, selon lequel on fond un mélange de matières vitrifiables qui consiste à régler le degré d'oxydation du verre obtenu en incorporant dans le mélange au moins deux oxydants, l'un d'entre eux étant un nitrate inorganique, l'autre étant au choix un composé oxygéné du manganèse dans lequel est cet élément se présente sous un état d'oxydation supérieur à 2, le bichromate de potassium et/ou l'oxyde cérique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les oxydants sont introduits dans un mélange dans lequel l'apport de sulfate, sous la forme d'une matière première comprenant plus de 90 % de ce composé, est nul.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on incorpore du nitrate de sodium et/ou du nitrate de calcium ainsi que du bioxyde de manganèse.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que pour 100 parties en poids de mélange la quantité d'oxydants introduite est comprise entre environ 0,05 et environ 6 parties en poids, et de préférence de environ 1 à environ 3 parties en poids.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la teneur en nitrate (s) est comprise entre environ 0,02 et 3 parties en poids pour 100 parties en poids de mélange et de préférence de environ 0,5 à environ 1,5 partie en poids.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les oxydants sont introduits dans un mélange calculé de manière à obtenir un verre dont la composition chimique pondérale est définie par les limites suivantes :

- SiO_2 : 61 à 72 % - Al_2O_3 : 2 à 8 % - CaO : 5 à 10 % - MgO 0 à 5 % - Na_2O : 13 à 17 % - K_2O : 0 à 2 % - B_2O_3 : 0 à 7 %
 F_2 : 0 à 1,5 % - BaO : 0 à 2,5 % - Fe_2O_3 (inférieur à) : 1%
- impuretés (inférieur à) : 2 % ; le verre final étant susceptible de contenir en outre des oxydes de manganèse, de chrome et/ou de cérium provenant desdits oxydants.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le mélange est calculé de manière à obtenir un verre

dont la teneur pondérale en oxydes de manganèse, de chrome et/ou de cérium peut atteindre la valeur d'environ 3 %.

5 8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les oxydants sont introduits dans un mélange calculé de manière à obtenir un verre dont la composition chimique est définie par les limites pondérales suivantes :

10 - SiO_2 : 52 à 58 % - Al_2O_3 : 12 à 16 % - CaO et éventuellement MgO : 19 à 25 % - B_2O_3 : 4 à 8 % - F_2 : 0 à 1,5 % - R_2O (inférieur à) : 2 % - Fe_2O_3 (inférieur à) : 1 % - impuretés (inférieur à) : 2 % ; le verre final étant susceptible de contenir en outre des oxydes de manganèse, de chrome et/ou de cérium provenant desdits oxydants.

15 9. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le mélange est calculé de manière à obtenir un verre dont la teneur pondérale en oxydes de manganèse, de chrome et/ou de cérium peut atteindre la valeur d'environ 3 %.

20 10. Procédé selon l'une des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que les oxydants sont introduits dans un mélange qui comprend, outre les matières premières vitrifiables, jusqu'à 20 % en poids de déchets formés de produits à base de fibres de verre.

25

30

35

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FR 8912169
FA 431937

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | Revendications concernées de la demande examinée |
|---------------------------------------|--|--|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | |
| X | DE-C- 887 399 (PILKINGTON BROTHERS) * Page 1 * | 1-4,9 |
| Y | --- | 6-7 |
| X | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 91, 1979, page 337, résumé no. 26038x, Columbus, Ohio, US; & JP-A-78 145 822 (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD) 19-12-1978 * Résumé entier * | 1-4,9-10 |
| X | GLASS AND CERAMICS, vol. 46, nos. 3/4, mars/avril 1989, Plenum Publishing Corp., New York, US; V.G. GOMOZOVA et al.: "Metallurgical waste in the production of smalt" --- | 1-4,9-10 |
| X | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 110, 1989, page 330, résumé no. 100447j, Columbus, Ohio, US; & JP-A-63 225 552 (NITTO BOSEKI CO., LTD) 20-09-1988 * Résumé entier * | 1-4,8-9 |
| Y | US-A-3 853 569 (B. LAURENT) * Revendications * ----- | 1,6-7 |

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)

C 03 C

Date d'achèvement de la recherche

30-05-1990

Examineur

BOUTRUCHE J. P. E.

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons
.....
& : membre de la même famille, document correspondant