

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
—  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
—  
PARIS  
—

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 557 561**

②1 N° d'enregistrement national :

**84 19928**

⑤1 Int Cl<sup>4</sup> : C 03 B 37/08; C 03 C 13/06.

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 27 décembre 1984.

③0 Priorité : JP, 28 décembre 1983, n° 245550/1983.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 27 du 5 juillet 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA et Société dite : NITIVY CO., LTD. — JP.

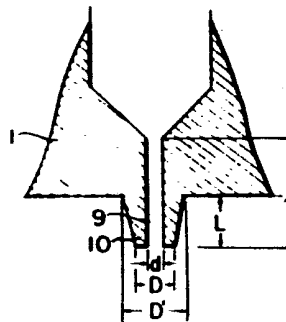
⑦2 Inventeur(s) : Mitsuo Yamashita, Katunosin Isogai, Ichiro Nagashima et Akihisa Shirasaka.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Bureau D. A. Casalonga, Office Josse et Petit.

⑤4 Procédé et appareil pour la fabrication de fibres minérales continues.

⑤7 Dans le procédé et l'appareil selon la présente invention, on soumet une masse de matière à filer comprenant : un polymère organique hydrosoluble, un sel minéral hydrosoluble susceptible de former un oxyde minéral réfractaire, des additifs et de l'eau et présentant une viscosité de 200 à 2000 P à 20 °C à un filage à sec en utilisant une buse de filage comprenant une pluralité de filières comportant chacune sur le côté de la plaque de buse 1 par où sort la masse de matière à filer, une protubérance 10 dont l'épaisseur de la paroi n'est pas supérieure à 0,5 mm à son extrémité, puis on soumet les fils obtenus à un traitement thermique.



FR 2 557 561 - A1

PROCEDE ET APPAREIL POUR LA FABRICATION DE FIBRES MINERALES  
CONTINUES.

-----

La présente invention concerne un procédé et un  
appareil pour la fabrication de fibres minérales continues  
et elle a trait, plus particulièrement, à un procédé et un  
appareil pour le filage de fibres précurseurs destinés à des  
5 fibres minérales continues.

Jusqu'à présent, la fabrication de fibres miné-  
rales continues par les opérations consistant à préparer  
une masse de matière à filer, appelée plus simplement par  
la suite masse de filage, composée d'un polymère organique,  
10 d'un sel minéral et d'eau, de manière à obtenir ainsi des  
précurseurs de fibres par filage à sec, puis à soumettre les  
précurseurs de fibres à un traitement thermique a été  
divulguée par les brevets britanniques GB 1 470 292 et GB  
1 360 200 par exemple. Dans ces brevets antérieurs, on a  
15 décrit l'idée d'extruder la masse de filage à travers les  
filières mais on ne donne aucune indication en ce qui con-  
cerne la forme de ces filières. Dans le filage à sec ordi-  
naire, on utilise généralement une buse de filage contenant  
des dizaines à des centaines de filières. On forme chacune  
20 des filières, comme illustré en coupe sur la figure 1, en  
perçant un trou conique en général dans une plaque de buse  
(plaque métallique) 1 ayant une épaisseur de 2 à 15 mm de  
manière telle que ce trou a un diamètre de 2 à 4 mm sur le  
côté 2 d'entrée de masse de filage et un diamètre de 0,1 à  
25 0,3 mm sur le côté 3 de sortie de masse de filage, respec-  
tivement, de la plaque de buse. Une condition idéale de  
filage à sec obtenue avec les filières de la figure 1 est  
illustrée sur la figure 2. La masse de filage 4a est  
extrudée hors de la filière et, en même temps, est étirée  
30 dans la direction de la flèche par une machine d'enroule-  
ment (non représentée) et séchée pour donner naissance à  
une fibre 5a.

Toutefois, le filage à sec pour lequel on utilise ces filières est influencé par la composition, la viscosité, la densité, etc. de la masse de filage. Il se révèle avantageux uniquement lorsque la masse de filage utilisée possède des propriétés spécifiques. Si la masse de filage possède une viscosité inférieure au niveau de 200 P, par exemple, le filage s'effectue avec difficulté. Quand on soumet la masse de filage présentant cette viscosité à un filage à sec en utilisant les filières de la figure 1, la condition de filage est celle illustrée sur la figure 3. Du fait que la masse de filage 4b prend une forme hémisphérique 6 à la sortie de chacune des filières, les fibres 5b présentent une instabilité prononcée. Si les fils de la masse de filage émergeant des filières font saillie de façon hémisphérique et adhèrent à la plaque de filière, on ne peut guère commencer le filage désiré et les fils de la masse de filage qui descendent risquent de se briser avant de pouvoir se solidifier. Si un des fils de la masse de filage qui émergent subissent une rupture, la masse de filage qui vient d'émerger de cette filière particulière a tendance à s'étaler et à rejoindre les fils de la masse de filage émergeant des filières adjacentes. Par conséquent, le filage ne peut pas continuer. L'affinité élevée de la masse de filage vis-à-vis du métal de la plaque de buse et le peu d'aptitude que présente la masse de filage à se prêter à un filage peuvent être les raisons de la forme en saillie hémisphérique que prend cette masse aux sorties des filières, comme illustré sur la figure 3, et de son adhérence consécutive à la plaque de buse.

La présente invention vise un procédé de fabrication de fibres minérales continues, qui comprend la préparation d'une masse de filage qui est composée d'un polymère organique soluble dans l'eau, d'un sel minéral soluble dans l'eau et pouvant former un oxyde minéral réfractaire, d'additifs et d'eau, et dont on ajuste la viscosité de

manière qu'elle soit de 200 à 2 000 P à 20°C pour la filer en utilisant une buse de filage comportant une pluralité de filières comportant chacune sur le côté de la plaque de filière où sort la masse de filage une protubérance ayant une épaisseur ne dépassant pas 0,5 mm à son extrémité et à soumettre les fils issus de la masse de filage par suite du filage à un traitement thermique, l'invention visant également un appareil devant être utilisé pour mettre en oeuvre le procédé décrit ci-dessus.

L'appareil de filage à sec de la présente invention permet de fabriquer d'une façon avantageuse des fibres minérales continues de haute qualité pour la raison que la masse de filage n'a pas tendance à adhérer à la plaque de buse et que, par conséquent, le filage peut commencer sans soulever de difficulté et pour la raison également que les fils issus de la masse de filage n'ont pas tendance à se rompre avant de pouvoir se solidifier, et l'opération de filage peut donc avoir lieu de façon continue et uniforme.

On va maintenant décrire la présente invention en se référant aux dessins annexés sur lesquels :

La figure 1 est une vue en coupe d'une filière dans la buse de filage classique ;

La figure 2 est une coupe illustrant une condition de filage idéale obtenue à l'aide de la filière classique ;

La figure 3 est une coupe illustrant une condition de filage défavorable dans le cas de la filière classique ;

La figure 4 est une coupe illustrant une filière typique de l'appareil de la présente invention ;

La figure 5 est une coupe partielle illustrant une sortie typique pour la masse de filage dans la filière de la présente invention ; et

La figure 6 est une coupe partielle illustrant une autre sortie typique pour la masse de filage dans la filière de la présente invention.

Dans le filage à sec de la masse de filage composée d'un polymère organique soluble dans l'eau, d'un sel minéral et d'eau, la buse de filage comportant les filières ayant la structure classique a posé un problème difficile à résoudre. On a effectué divers essais pour rechercher quelle serait la forme des filières et l'aptitude au filage de la masse de filage qui éviteraient un tel problème. On s'est alors rendu compte que le problème de l'adhérence de la masse de filage à la plaque de buse est résolu par une amélioration de la forme des filières de la plaque de buse. La présente invention qui découle de cette constatation donne un procédé de filage applicable industriellement et permettant de fabriquer sans difficulté des fibres minérales continues.

Plus précisément, la présente invention réside dans un procédé de fabrication de fibres minérales continues qui consiste à préparer une masse de filage composée d'un polymère organique soluble dans l'eau, d'un sel minéral soluble dans l'eau et pouvant former un oxyde minéral réfractaire, d'additifs, et d'eau et dont on règle la viscosité de manière qu'elle soit de 200 à 2 000 P à 20°C pour la filer à sec en utilisant une buse de filage contenant une pluralité de filières pourvues chacune, sur le côté de la plaque de buse par où sort la masse de filage, d'une protubérance ayant une épaisseur de paroi ne dépassant pas 0,5 mm à son extrémité et à soumettre les fils issus de la masse de filage par suite du filage à un traitement thermique. La présente invention réside en outre dans un appareil de fabrication de fibres minérales continues par filage d'une masse de filage composée d'un polymère organique soluble dans l'eau, d'un sel minéral soluble dans l'eau et capable de former un oxyde minéral réfractaire, d'additifs, et d'eau et dont la viscosité est réglée de manière à être de 200 à 2 000 P à 20°C, cet appareil étant caractérisé par le fait qu'il est pourvu d'une buse de filage comportant une pluralité de

filières percées dans une plaque de buse et des protubé-  
rances individuellement percées, formées sur le côté de  
sortie de masse de filage de la plaque de buse de manière  
telle que les parois des protubérances entourant les filiè-  
res ont une épaisseur ne dépassant pas 0,5 mm à leurs extré-  
mités et que les filières traversant ainsi les protubérances  
5 se trouvent étranglées radialement sur le côté par où sort  
la masse de filage.

On va maintenant décrire de façon détaillée la  
présente invention.

10 Dans la présente invention, le polymère organique  
soluble dans l'eau est utilisé dans le but de communiquer  
une bonne aptitude au filage à la masse de filage. On peut  
ainsi utiliser n'importe quel polymère organique soluble  
dans l'eau dans la mesure où ce polymère peut communiquer  
15 une bonne aptitude à être filé à la masse de filage. En  
général, on utilise avantageusement un élément ou un mélange  
de deux ou plus de deux éléments choisis parmi le groupe compre-  
nant l'alcool polyvinylique (désigné ci-après par l'abré-  
viation "PVA"), l'alcool polyvinylique partiellement sapo-  
nifié, l'oxyde de polyéthylène, la polyvinylpyrrolidone  
20 les polyacrylates, et les polyacrylamides. Parmi les poly-  
mères organiques solubles dans l'eau énumérés ci-dessus,  
PVA s'avère particulièrement souhaitable. La solubilité de  
PVA dans la masse de filage et le degré d'aptitude au filage  
25 communiqué par PVA à la masse de filage sont modifiés par  
le degré de polymérisation et par le degré de saponification  
de PVA. PVA parfaitement saponifié et PVA à faible degré de  
saponification présentent une solubilité médiocre dans la  
masse de filage. Pour que PVA saponifié soit utilisé avan-  
30 tageusement aux fins précitées, il est nécessaire que le  
degré de saponification tombe dans la plage de 80 à 97 % en  
moles. Si le degré de saponification dépasse la limite  
supérieure ou tombe au voisinage de la limite inférieure  
de la plage précitée, PVA saponifié a pour effet que la  
35 masse de filage devient trouble ou se gélifie et l'exécu-

tion du filage devient difficile. PVA à degré de polymérisation moyen élevé présente également une solubilité médiocre dans la masse de filage et a pour effet que cette masse de filage devient trouble et se gélifie. De ce fait, le degré de polymérisation moyen le plus élevé autorisé de PVA est 2 500. Si le degré de polymérisation moyen de PVA tombe en dessous de 1 000, PVA compromet l'aptitude au filage de la masse de filage et diminue la résistance mécanique des fibres précurseurs. Il est par conséquent désirable que le degré de polymérisation moyen de PVA tombe dans la plage de 1 000 à 2 500.

Le sel minéral soluble dans l'eau et pouvant former un oxyde minéral réfractaire (sel que l'on désignera par la suite par "sel minéral hydrosoluble" pour des raisons de brièveté) ne présente aucune limitation particulière sauf qu'il doit former un oxyde minéral réfractaire lors du traitement thermique. En général, on peut utiliser avantageusement un élément ou un mélange de deux ou plusieurs éléments choisis dans le groupe comprenant des chlorures basiques, des acétates basiques, et des nitrates basiques d'aluminium et de zirconium.

Parmi ces sels minéraux hydrosolubles énumérés ci-dessus, les chlorures basiques d'aluminium, de préférence l'oxychlorure d'aluminium représenté par la formule rationnelle  $Al_2(OH)_nCl_m$  (dans laquelle  $n + m = 6$ ), sont utilisés d'une façon particulièrement avantageuse.

Dans la présente invention, on utilise des additifs dans le but de communiquer des propriétés souhaitables aux fibres minérales continues. Des exemples d'additifs utilisés de façon avantageuse à cette fin comprennent les composés de magnésium, de chrome, de nickel, de fer, de cobalt, d'yttrium et de silicium, ainsi que les mélanges de ces composés. Un élément ou un mélange de deux ou plus de deux éléments choisis dans le groupe comprenant les chlorures, les sulfates, les nitrates, les acétates, et les formates

de magnésium, de chrome, de nickel, de fer, de cobalt et d'yttrium, est utilisé comme additif avec le composé précité d'aluminium ou de zirconium. Comme composé de silicium, on utilise avantageusement une solution colloïdale comportant  
5 de la silice ( $\text{SiO}_2$ ) finement divisée, laquelle est un oxyde de silicium, dispersée dans de l'eau (sol de silice).

Le sol de silice comprend de la silice ( $\text{SiO}_2$ ) finement divisée, dispersée dans de l'eau. On utilise avantageusement un sol de silice vendu dans le commerce sous la  
10 désignation de marque déposée de "Snowtex" (teneur de 20 % en poids de  $\text{SiO}_2$ ) fabriqué par Nissan Chemicals Industries, Ltd.

On prépare la masse de filage de la présente invention en mélangeant une solution aqueuse du polymère  
15 organique hydrosoluble précité avec une solution aqueuse ou solution colloïdale du sel minéral hydrosoluble mentionné et des additifs et en concentrant sous vide le mélange résultant dans une mesure qui donne à celui-ci une viscosité accrue et l'aptitude au filage requise à la masse de filage  
20 produite. Il est nécessaire que l'aptitude au filage donnée à la masse de filage se maintienne de façon stable pendant une période d'au moins 24 heures, de préférence pendant plus d'une semaine. L'aptitude au filage et sa stabilité se trouvent fortement affectées par le sel minéral hydrosoluble,  
25 par exemple, par le rapport molaire de Al/Cl de l'oxychlorure d'aluminium, par le type du polymère organique hydrosoluble et les additifs, par les proportions de mélange des composants, et par la viscosité de la masse de filage. Lorsque l'on diminue le rapport molaire Al/Cl de l'oxychlorure d'aluminium, par exemple, l'acidité de la masse de  
30 filage augmente considérablement. Quand le rapport molaire de Al/Cl tombe en dessous de 1,7, la valeur du pH de la masse de filage atteint environ 2,5 et, de ce fait, la qualité de PVA se trouve affectée et la masse de filage  
35 perd son aptitude au filage. Quand le rapport molaire de

Al/Cl dépasse 2,1, l'oxychlorure d'aluminium perd sa stabilité et la masse de filage devient trouble, se gélifie et n'est plus apte à être filée en raison de la précipitation des hauts polymères d'hydroxyde d'aluminium ou d'oxychlorure d'aluminium. Il est donc nécessaire que le rapport molaire de Al/Cl de l'oxychlorure d'aluminium se situe dans la plage de 1,7 à 2,1. En particulier, la plage de 1,8 à 2,0 s'avère souhaitable du point de vue de l'aptitude au filage de la masse de filage et de la stabilité durable de cette aptitude au filage.

Dans la présente invention, la quantité de polymère organique hydrosoluble est, de façon appropriée, de l'ordre de 5 à 30 %, de préférence de 7 à 25 %, du poids de la quantité totale de sel minéral hydrosoluble et de l'additif tous deux en tant qu'oxyde et du polymère minéral hydrosoluble. Si cette quantité est inférieure à 5 % en poids, l'aptitude au filage de la masse de filage se révèle si faible et la résistance mécanique des fibres précurseurs se révèle si insuffisante qu'il n'est plus possible d'obtenir le filage. Si la quantité dépasse 30 % en poids, les fibres minérales obtenues après le traitement thermique présentent une résistance mécanique inférieure bien que la masse de filage ait une bonne aptitude au filage et que les fibres précurseurs acquièrent une bonne résistance mécanique.

Les proportions du mélange de sel minéral hydrosoluble et d'additifs varient en fonction de la nature de ces additifs. Toutefois, en général, il est souhaitable que la quantité d'additifs en tant qu'oxydes ne soit pas supérieure à 30 % et, de préférence, ne dépasse pas 25 % du poids de la quantité totale de sel minéral hydrosoluble et d'additifs tous deux en tant qu'oxydes. Si la quantité dépasse cette limite, la masse de filage perd son aptitude au filage et est en outre dépourvue de stabilité au point qu'elle se gélifie et ne devient plus apte à être filée.

Dans la présente invention, on prépare la masse de filage ayant la composition mentionnée ci-dessus en mélangeant le polymère organique hydrosoluble, le sel minéral hydrosoluble, les additifs, et l'eau, suivant les proportions spécifiées et en concentrant sous vide la solution mélangée  
5 résultante jusqu'à ce que la viscosité à 20°C atteigne un niveau de l'ordre de 200 à 2 000 P. Pendant cette concentration sous vide, la solution mélangée subit une effervescence en raison de PVA. Pour neutraliser cette effervescence et  
10 pour assurer une progression uniforme de la concentration sous vide, il est souhaitable d'effectuer cette concentration en présence d'un agent antimousse. Par exemple, on peut utiliser à cette fin un agent antimousse du type silicone  
ou un agent antimousse du type polyoxyalkylène glycol ou  
15 encore tout autre agent antimousse similaire du type alcool. La quantité appropriée d'agent antimousse qu'il faut ajouter est de 0,05 à 2 % en poids, par rapport à la quantité de polymère organique hydrosoluble.

Si cette quantité est inférieure à 0,05 % en poids,  
20 alors l'agent antimousse ajouté ne donne pas l'effet antimousse espéré. Si la quantité dépasse 2 % en poids, l'agent antimousse en excédent ne va pas augmenter l'effet antimousse mais aura tendance à nuire à la résistance mécanique des fibres produites.

25 Pour la neutralisation de la formation de mousse, l'utilisation d'un agent antimousse du type alcool s'avère plus avantageuse et augmente la résistance mécanique des fibres produites, dans des proportions plus grandes que lorsque l'on utilise un agent antimousse du type silicone.  
30 Il en est ainsi en raison du fait que la présence de l'agent antimousse du type silicone persiste sous la forme de gouttes huileuses au sein de la masse de filage et est présumée nuire à la qualité des fibres minérales produites.

35 On va maintenant décrire ci-après en se référant aux dessins annexés un procédé pour le filage à sec de la

masse de filage de la présente invention. La figure 4 représente une filière typique selon la présente invention. Les filières 7 sont formées à travers une plaque 1 de buse et les sorties de masse de filage de ces filières constituent elles-mêmes des protubérances perforées 8. En utilisant la buse de filage munie des filières ayant la forme représentée sur la figure 4 et utilisant la masse de filage dont on a réglé la valeur de la viscosité de manière qu'elle soit de 200 à 2 000 P à 20°C, on peut facilement commencer le filage puis continuer le filage à sec pendant une longue période de temps sans que la masse de filage adhère à la plaque de buse. On va décrire de façon plus particulière en se référant à la figure 5 la forme des filières de la présente invention. La figure 5 est une coupe partielle illustrant une sortie typique de la filière de la présente invention par où sort la masse de filage et la figure 6 est une coupe partielle illustrant une autre sortie typique de masse de filage. Sur les schémas, la référence 1 désigne une plaque de buse, la référence 9 une partie étranglée de la filière, la référence 10 une protubérance de la filière,  $d$  le diamètre intérieur de la filière,  $D$  le diamètre extérieur de la partie d'extrémité avant de la protubérance,  $D'$  le diamètre extérieur de la partie de base de la protubérance,  $L$  la longueur de la protubérance, et  $l$  la longueur de la filière. Sur la figure 5, la référence 9 désigne une partie étranglée de la filière à la sortie de masse de filage et  $l$  la longueur de la partie étranglée de cette filière.

On a soumis la masse de filage de la présente invention à un essai en ce qui concerne l'aptitude au filage en utilisant une buse de filage comportant des filières ayant la forme illustrée sur la figure 5. On a constaté, par conséquent, que l'aptitude au filage se trouvait fortement affectée par l'épaisseur de la paroi de la protubérance à son extrémité avant. On s'est rendu compte que le filage à une échelle industrielle peut être effectué parce que l'épais-

seur de la paroi de la protubérance à son extrémité avant, épaisseur qui est exprimée par  $(D - d)/2$  sur la figure 5, ne dépasse pas 0,5 mm et est, de préférence, de l'ordre de 0,02 à 0,2 mm, et la viscosité de la masse de filage est de l'ordre de 200 à 2 000 P à 20°C. Si l'épaisseur de la paroi de la protubérance à son extrémité avant dépasse 0,5 mm, la masse de filage fait saillie sous une forme hémisphérique et adhère à l'extrémité avant de la protubérance de sorte que le filage peut difficilement démarrer et que les fils issus de la masse de filage par suite du filage ont tendance à se rompre, ce qui fait qu'il est difficile d'obtenir un filage stable et continu.

L'expression "viscosité de la masse de filage" telle qu'elle est utilisée dans la présente invention désigne la viscosité que présente la masse de filage au cours de l'opération de filage. La masse de filage que l'on obtient en mélangeant les composants suivant les proportions prescrites et en concentrant sous vide la solution aqueuse mélangée résultante peut être utilisée immédiatement. Dans le cas contraire, on peut laisser la masse de filage ainsi préparée vieillir thermiquement pendant une période appropriée, par exemple une semaine ou moins, entre 20° et 60°C, de préférence entre 30° et 50°C, pour qu'elle acquiert une plus grande viscosité avant son utilisation. De toute façon, il est nécessaire que la masse de filage possède, pendant l'opération de filage, une viscosité de l'ordre de 200 à 2 000 P, de préférence de 700 à 1 400 P, à 20°C. Si la viscosité de la masse de filage est inférieure à 200 P, il n'est pas facile d'obtenir un filage stable car la masse de filage s'affaisse ou les fils issus de la masse de filage par suite du filage se rompent. Si la viscosité dépasse 2 000 P, le filage se déroule avec difficulté car l'aptitude au filage de la masse de filage est insuffisante et les fils issus de la masse de filage par suite du filage ont tendance à se rompre et la pression de filage augmente. On obtient

l'aptitude au filage la plus souhaitable quand l'épaisseur de la paroi de la protubérance à l'extrémité avant de cette dernière n'est pas supérieure à 0,2 mm et quand la viscosité de la masse de filage tombe à une valeur comprise entre 700 et 1 400 P.

Le diamètre intérieur  $d$  et la longueur  $l$  des filières sont des facteurs qui sont régis par la viscosité de la masse de filage et par le diamètre des fibres que l'on désire obtenir, et ne sont pas par conséquent limités de façon spécifique. Dans la présente invention, il convient que  $d$  soit compris entre 0,05 et 0,4 mm et que  $l$ , sous la forme  $l/d$ , soit compris entre 2 et 40 lorsque la viscosité de la masse de filage est de 200 à 2 000 P et le diamètre des fibres produites est de 5 à 20  $\mu$ m. Il est nécessaire que la longueur  $L$  de la protubérance soit suffisante pour empêcher la masse de filage de faire saillie et d'adhérer à la surface de la plaque de buse. Cette condition nécessaire est remplie lorsque cette longueur n'est pas inférieure à 0,5 fois le diamètre extérieur  $D$  de la protubérance au bord avant de cette dernière. Le diamètre extérieur  $D'$  de la protubérance à la partie de base de cette dernière peut être égal au diamètre extérieur  $D$  de la protubérance au bord avant de cette dernière. Lorsque ces deux diamètres extérieurs sont tels que la valeur  $(D' - D)/2$  est comprise dans les limites de la valeur de la longueur  $L$  de la protubérance, on obtient les filages désirés car la masse de filage n'a pas tendance à faire saillie et à adhérer à la plaque de buse. La partie de base de la protubérance peut, facultativement, être incurvée.

La condition requise principale pour la présente invention est que les filières doivent se terminer par des protubérances et que l'épaisseur de la paroi de ces protubérances, à l'extrémité avant de ces dernières, ne doit pas dépasser 0,5 mm. Par contre, le diamètre intérieur et la longueur des filières, la longueur des protubérances, etc., ne sont pas limités de façon particulière.

Dans le filage à sec de la masse de filage en utilisant l'appareil de filage de la présente invention, la température appropriée de la masse de filage se situe d'une façon générale entre 30° et 90°C, de préférence 35° et 60°C, bien que cette température puisse varier avec le point de rosée.

Bien que la pression appropriée utilisée pour refouler la masse de filage à travers la buse de filage puisse varier avec le type de filtre devant être utilisé, elle se situe, en général, entre 1 et 30 daN/cm<sup>2</sup>, de préférence entre 10 et 20 daN/cm<sup>2</sup>.

On va maintenant décrire la présente invention de façon plus particulière en se référant à des exemples de fabrication. Dans les exemples, chaque fois que des pourcentages sont mentionnés, ceux-ci désignent des pourcentages en poids sauf indication contraire.

#### Exemple 1

Une solution aqueuse de 10 % d'alcool polyvinylique (appelée par la suite "PVA") (degré de polymérisation de 1 700 et degré de saponification de 87 %), une solution aqueuse de 20 % d'oxychlorure d'aluminium (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (rapport molaire Al/Cl = 1,9), et un sol de silice (concentration de SiO<sub>2</sub> = 20 %) ont été mélangés suivant des proportions telles que Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> (rapport pondéral) = 80/20 et (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub>)/PVA (rapport en poids) = 85/15. La solution mélangée résultante a été concentrée sous vide de manière à donner une masse de filage présentant une viscosité de 1 100 P à 20°C. La teneur totale de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (représentant la quantité réduite d'oxychlorure d'aluminium) et de SiO<sub>2</sub> dans la masse de filage était 33,4 %. A l'aide d'une pompe à engrenages, cette masse de filage a été refoulée dans une colonne de séchage (2 m de longueur) sous 50°C à travers une buse de filage (110 mm de diamètre extérieur et 10 mm d'épaisseur) comportant 120 filières satisfaisant aux conditions suivantes :

d = 0,23 mm, ℓ = 3 mm, L = 1 mm, et D = D' = 0,45 mm par

rapport à la structure de la figure 5. Les fils issus de la masse de filage par suite du filage ont été immédiatement enroulés à une vitesse de 60 m/min. Dans ces conditions, on a pu produire de façon continue des fibres précurseurs. On a obtenu des fibres continues d'alumine et de silice ayant une composition de 80 % de  $Al_2O_3$  et 20 % de  $SiO_2$  en soumettant ces fibres précurseurs à un traitement thermique à 450°C pendant une heure puis à 1 200°C pendant une heure. Ces fibres continues d'alumine et de silice avaient un diamètre de 12  $\mu m$  et une résistance à la traction de 240 daN/mm<sup>2</sup>. On a mesuré la viscosité avec un viscosimètre du type Brookfield. La résistance à la traction était exprimée par la valeur obtenue en mesurant une seule fibre avec un appareil de mesure de résistance à la traction du type Instron.

15 Exemples 2 - 6 et essais comparatifs 1,2 :

On a soumis à des essais la même masse de filage que celle utilisée dans l'exemple 1 pour déterminer son aptitude au filage en utilisant des buses d'essai comportant des filières de formes différentes. Chacune des buses d'essai mesurait 50 mm de diamètre extérieur et 10 mm d'épaisseur et comprenait 10 filières. La masse de filage était poussée en avant par une pression pneumatique de 4 daN/cm<sup>2</sup>. Les conditions de filage étaient : une longueur de colonne de séchage de 1,5 m, une température de colonne de séchage de 45°C et une vitesse de filage de 40 m/min.

Les formes des filières et les résultats du filage sont indiqués dans le tableau 1 ci-dessous. Dans ce tableau 1, les valeurs données sous les rubriques d,  $\ell$ , D, D', et L représentent les dimensions respectives de la filière indiquées sur la figure 5.

TABLEAU 1

	Forme des filières (mm)						Condition de filage	
	d	ℓ	D	D'	L	$\frac{D-d}{2}$		
5	Exemple 2	0,19	3,0	0,41	0,41	0,8	0,11	satisfaisante
	Exemple 3	0,30	6,0	0,72	1,60	1,5	0,21	"
	Exemple 4	0,10	2,0	0,80	0,80	1,0	0,35	"
	Exemple 5	0,20	4,0	0,30	1,9	1,0	0,05	"
	Exemple 6	0,20	4,0	1,1	1,1	2,0	0,45	bonne
10	Essai comparatif 1	0,20	1,0	-	-	-	-	impropre au filage
	Essai comparatif 2	0,20	2,0	1,6	1,2	1,0	0,70	impropre à un filage continu

Dans les exemples 2-6, les filières se terminaient invariablement par des protubérances dont les épaisseurs  $\frac{D-d}{2}$  des parois aux extrémités avant étaient inférieures à 0,5 mm. Dans les exemples 2-5, le filage à sec pouvait être effectué d'une façon continue dans de bonnes conditions. Dans l'exemple 6, bien que la condition de filage était légèrement inférieure aux conditions de filage des exemples 2-5, un filage continu pouvait être effectué de façon satisfaisante. Dans l'essai comparatif 1, du fait que la plaque de buse ne comportait aucune protubérance pour les filières, la masse de filage adhérait à la plaque de buse si fortement qu'elle rendait le filage impossible. Dans l'essai comparatif 2, bien que les filières se terminaient par des protubérances, l'épaisseur de la paroi des protubérances à leurs extrémités avant était si grande que la masse de filage faisait saillie de façon hémisphérique et adhérait aux extrémités avant des filières en rendant impossible un filage continu.

Exemple 7 :

On a préparé une masse de filage consistant en de la PVA, de l'oxychlorure de zirconium ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) et du chlorure d'yttrium ( $YCl_3$ ) en suivant la façon de procéder de l'exemple 1. La masse de filage ainsi obtenue avait une composition contenant du zirconium et de l'yttrium, tous deux en tant qu'oxydes, et PVA dans des proportions donnant  $ZrO_2 + Y_2O_3 = 28 \%$ ,  $ZrO_2/Y_2O_3 = 85/15$  (rapport pondéral), et  $(ZrO_2 + Y_2O_3)/PVA = 80/20$  (rapport pondéral). La masse de filage avait une viscosité de 750 P.

Des fibres précurseurs de bonne qualité ont pu être produites par filage à sec de cette masse de filage avec la façon de procéder de l'exemple 2. On a obtenu des fibres continues d'oxyde de zirconium-yttrium en soumettant les fibres précurseurs à une température de  $1250^\circ C$  pendant une heure. Les fibres ainsi obtenues avaient un diamètre de  $9 \mu m$  et une résistance à la traction de  $180 daN/mm^2$ .

Exemple 8 :

On a préparé une masse de filage en suivant la façon de procéder de l'exemple 1, sauf que de l'oxyde de polyéthylène (degré de polymérisation = 15 000) était utilisé à la place de PVA. La masse de filage ainsi obtenue avait une viscosité de 1 350 P et une teneur totale de  $(Al_2O_3 + SiO_2)$  de 30,6 %. On a filé à sec cette masse de filage en appliquant la façon de procéder de l'exemple 1. On a soumis les fibres précurseurs résultantes à un traitement thermique de la même manière que dans l'exemple 1 pour obtenir des fibres continues d'alumine et de silice. Les fibres continues d'alumine et de silice avaient un diamètre de  $16 \mu m$  et une résistance à la traction de  $220 daN/mm^2$ .

Exemple 9 :

On a préparé une masse de filage en suivant la façon de procéder de l'exemple 1, et en utilisant PVA et de l'acétate basique d'aluminium. La masse de filage avait une viscosité de 1 470 P. On a obtenu des fibres continues d'alu-

mine en filant à sec la masse de filage et en soumettant les fibres précurseurs résultantes à un traitement thermique en suivant la façon de procéder de l'exemple 1. Les fibres d'alumine continues avaient un diamètre de 11  $\mu\text{m}$  et une  
5 résistance à la traction de 155 daN/mm<sup>2</sup>.

Exemple 10 :

On a préparé une masse de filage en suivant la façon de procéder de l'exemple 1, sauf que l'on a mélangé une solution aqueuse d'oxychlorure d'aluminium et une solu-  
10 tion aqueuse de chlorure de magnésium suivant des proportions donnant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO (rapport pondéral) = 95/5 et on a ajouté une solution aqueuse de PVA au mélange résultant. La masse de filage avait une viscosité de 980 P. On a obtenu des  
15 fibres continues d'alumine et de magnésie en filant à sec la masse de filage et en soumettant les fibres précurseurs résultantes à un traitement thermique en suivant la façon de procéder de l'exemple 1. Les fibres d'alumine et de magnésie avaient un diamètre de 9  $\mu\text{m}$  et une résistance à la traction de 198 daN/mm<sup>2</sup>.

20 Exemple 11 :

On a préparé des masses de filage d'une viscosité de 600 et 800 P en soumettant la même solution aqueuse mélangée que celle utilisée dans l'exemple 1 à une concen-  
25 tration sous vide en suivant la façon de procéder de l'exemple 1. On a laissé vieillir ces masses de filage et on les a filées à sec puis traitées thermiquement en suivant la façon de procéder de l'exemple 1, pour obtenir des fibres d'alumine continues de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre. Les résultats sont indiqués dans le tableau 2 ci-après.

TABLEAU 2

Essai N°	Viscosité après con- centration sous vide (P)	Tempé- rature de vieillis- sement (°C)	Nombre de jours de vieillis- sement	Masse de filage après vieillis- sement		Résistance à la trac- tion des fibres d'a- lumine <sup>2</sup> (daN/mm <sup>2</sup> )
				Visco- sité (P)	Couleur	
1	600	42	4,1	1 500	non trouble	190
2	800	43	6,2	2 000	non trouble	220

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour la fabrication de fibres minérales continues, caractérisé par le fait qu'il comprend les phases consistant : à filer à sec une masse de matière à filer composée d'un polymère organique hydrosoluble, d'un sel minéral hydrosoluble susceptible de former un oxyde minéral réfractaire, d'additif et d'eau et dont la viscosité est de 200 à 2000 P à 20°C à l'aide d'une buse de filage comportant une pluralité de filières (7) formées dans une plaque (1) de filière et pourvues chacune, sur le côté de ladite plaque de buse par où sort la masse de matière à filer, d'une protubérance (8;10) présentant une épaisseur de paroi qui n'est pas supérieure à 0,5 mm à son extrémité avant, puis à soumettre les fils résultant du filage de ladite masse de matière à filer à un traitement thermique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le polymère organique hydrosoluble est un élément ou un mélange de deux ou plusieurs éléments choisis parmi le groupe comprenant l'alcool polyvinylique, l'alcool polyvinylique partiellement saponifié, l'oxyde de polyéthylène, la polyvinylpyrrolidone, les polyacrylates et les polyacrylamides.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que l'alcool polyvinylique partiellement saponifié présente un degré de saponification de l'ordre de 80 à 97 moles % et un degré de polymérisation moyen de 1000 à 2500.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le sel minéral hydrosoluble susceptible de former un oxyde minéral réfractaire est un élément ou un mélange de deux ou plus de deux éléments choisis parmi le groupe comprenant les chlorures basiques, les acétates basiques et les nitrates basiques d'aluminium et de zirconium.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que le chlorure basique d'aluminium est de l'oxychlorure d'aluminium représenté par la formule rationnelle de  $Al_2(OH)_n Cl_m$  (où  $n + m = 6$ ).

5 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé par le fait que l'oxychlorure d'aluminium présente un rapport molaire Al/Cl de l'ordre de 1,7 à 2,1.

10 7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit additif est un élément ou un mélange de deux ou plusieurs éléments choisis parmi le groupe comprenant des chlorures, des sulfates, des nitrates, des acétates et des formates de magnésium, de chrome, de nickel, de fer, de cobalt et d'yttrium, et les oxydes de silicium.

15 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que l'oxyde de silicium est une solution colloïdale de  $SiO_2$  finement divisé et dispersé dans de l'eau.

20 9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le polymère organique hydrosoluble, le sel minéral hydrosoluble susceptible de former un oxyde minéral réfractaire, et l'additif, sont utilisés dans des proportions telles que le polymère organique hydrosoluble représente 5 à 30% en poids du total des trois composants et que le sel minéral hydrosoluble ainsi que l'additif  
25 représentent ensemble le complément pour totaliser 100% en poids.

30 10. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la masse de matière à filer est une solution aqueuse contenant l'additif dans une proportion qui ne dépasse pas 30% en poids de la quantité de sel minéral hydrosoluble susceptible de former un oxyde minéral réfractaire (tous deux en tant qu'oxyde) dans ladite masse de matière à filer.

35 11. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la masse de matière à filer destinée au

filage à sec a une viscosité de 700 à 1400 P à 20°C.

5 12. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 11, caractérisé par le fait que l'on ajuste la viscosité de la masse de matière à filer en soumettant la solution aqueuse mélangée contenant les composants de la masse de matière à filer à une concentration sous vide.

10 13. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 11, caractérisé par le fait que l'on ajuste la viscosité de la masse de matière à filer en soumettant tout d'abord la solution aqueuse mélangée contenant les composants de la masse de matière à filer à une concentration sous vide puis en laissant la solution aqueuse concentrée vieillir à une température de 20° à 60°C.

15 14. Procédé selon la revendication 12 ou la revendication 13, caractérisé par le fait que l'on effectue la concentration sous vide en présence d'un agent antimousse du type alcool.

20 15. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que les filières sont percées à travers les protubérances (10) et sont pourvues de parties étranglées (9) sur le côté par où sort la masse de matière à filer.

25 16. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que les épaisseurs de paroi des protubérances aux extrémités avant de ces dernières sont de l'ordre de 0,02 à 0,2 mm.

17. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite masse de matière à filer est avancée jusqu'à la buse de filage sous une pression de l'ordre de 1 à 30 daN/cm<sup>2</sup>.

30 18. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la masse de matière à filer est filée à sec à une température de l'ordre de 30° à 90°C.

35 19. Appareil pour la production de fibres minérales continues par filage d'une masse de matière à filer composée d'un polymère organique hydrosoluble, d'un sel minéral hydrosoluble susceptible de former un oxyde minéral

réfractaire, d'additif et d'eau et dont la viscosité est de 200 à 2000 P à 20°C, cet appareil étant caractérisé par le fait qu'il est pourvu d'une buse de filage comportant une pluralité de filières (7) percées à travers une plaque de buse (1) et de protubérances (8;10) percées individuellement et formées sur le côté de sortie de matière à filer de ladite plaque de buse de manière telle que les parois de ces protubérances qui entourent les filières ont une épaisseur ne dépassant pas 0,5 mm aux extrémités desdites protubérances et que les filières perçant ainsi les protubérances sont étranglées radialement sur le côté par où sort la masse de matière à filer.

20. Appareil selon la revendication 19, caractérisé par le fait que l'épaisseur de paroi des protubérances aux extrémités avant de ces dernières est de l'ordre de 0,02 à 0,2 mm.

21. Appareil selon la revendication 19, caractérisé par le fait que le diamètre intérieur (d) des filières est de l'ordre de 0,05 à 0,4 mm.

22. Appareil selon la revendication 19, caractérisé par le fait que les filières ont des dimensions telles que le rapport de  $l/d$  est de l'ordre de 2 à 40 (où  $l$  désigne la longueur et  $d$  le diamètre intérieur des filières).

23. Appareil selon la revendication 19, caractérisé par le fait que la longueur L des protubérances depuis la surface de la plaque de buse n'est pas inférieure à 0,5 fois le diamètre extérieur (D) desdites protubérances aux extrémités avant de ces dernières.

24. Appareil selon la revendication 19, caractérisé par le fait que le diamètre extérieur (D') des protubérances à leurs parties de base contiguës à la surface de ladite plaque de buse est égal au diamètre extérieur (D) de ces protubérances à leurs extrémités avant.

25. Appareil selon la revendication 19, caractérisé par le fait que le diamètre extérieur (D') des protubérances à leurs parties de base et le diamètre extérieur (D) de ces

protubérances à leurs extrémités avant sont tels que la valeur de  $(D' - D)/2$  se situe à l'intérieur des limites de la longueur (L) que présente ces protubérances à partir de la surface de la plaque de buse.

FIG.1

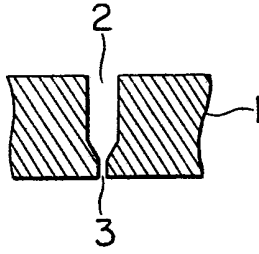


FIG.2

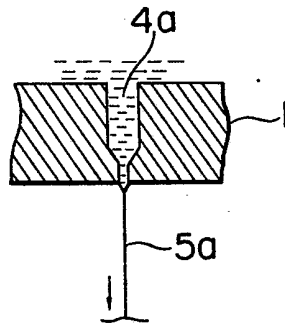


FIG.3

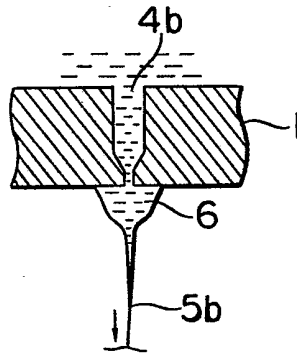


FIG.4

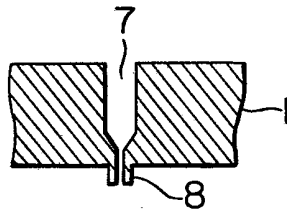


FIG.5

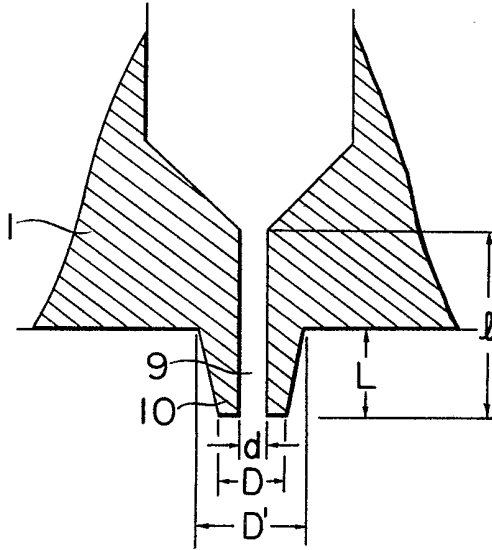


FIG.6

