

ROYAUME DU MAROC  
-----  
OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIÉTÉ (19)  
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE  
-----



المملكة المغربية  
-----  
المكتب المغربي  
للملكية الصناعية والتجارية  
-----

## (12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 32986 B1** (51) Cl. internationale : **C03C 3/087; C03C 3/091; C03C 13/00**  
(43) Date de publication : **02.01.2012**

---

(21) N° Dépôt : **34041**

(22) Date de Dépôt : **19.07.2011**

(30) Données de Priorité : **22.12.2008 US 12/341,985**

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/US2009/068955 21.12.2009**

(71) Demandeur(s) : **OCV INTELLECTUAL CAPITAL, LLC, One Owens Corning Parkway Toledo Ohio 43659 (US)**

(72) Inventeur(s) : **MCGINNIS, Peter Bernard ; HOFMANN, Douglas**

(74) Mandataire : **CABINET CHARDY**

---

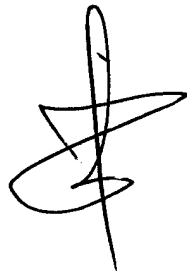
(54) Titre : **COMPOSITIONS POUR FIBRES DE VERRE HAUTE PERFORMANCE, ET FIBRES FORMÉES AVEC CETTE COMPOSITION**

(57) Abrégé : LA PRÉSENTE INVENTION CONCERNE UNE COMPOSITION POUR LA PRÉPARATION DE FIBRES DE VERRE DE HAUTE RÉSISTANCE QUI PEUVENT ÊTRE ADÉQUATEMENT PRODUITES DANS UN FOUR DE FUSION DU VERRE À GARNITURE RÉFRACTAIRE. LA COMPOSITION DE VERRE CI-DÉCRITE COMPREND, EN POURCENTAGE PONDÉRAL, 64-75 % DE SIO<sub>2</sub>, 16-24 % D'AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8-11 % DE MGO ET 0,25-3,0 % DE R<sub>2</sub>O, OÙ R<sub>2</sub>O EST LA SOMME DE LI<sub>2</sub>O ET NA<sub>2</sub>O. UNE COMPOSITION PRÉFÉRÉE COMPREND, EN POURCENTAGE PONDÉRAL, 64-75 % DE SIO<sub>2</sub>, 16-24 % D'AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8-11 % DE MGO ET 0,25-3,0 % DE LI<sub>2</sub>O. UNE AUTRE COMPOSITION PRÉFÉRÉE COMPREND, EN POURCENTAGE PONDÉRAL, 68-69 % DE SIO<sub>2</sub>, 20-22 % D'AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 9-10 % DE MGO ET 1-3 % DE LI<sub>2</sub>O. EN UTILISANT UN FOUR À GARNITURE RÉFRACTAIRE À BASE D'OXYDE, LE COÛT DE PRODUCTION DES FIBRES DE VERRE EST SENSIBLEMENT RÉDUIT PAR RAPPORT AU COÛT DES FIBRES PRODUITES DANS UN FOUR DE FUSION À GARNITURE AU PLATINE. L'INVENTION CONCERNE ÉGALEMENT DES FIBRES PRÉPARÉES À PARTIR DE LA

COMPOSITION. CES FIBRES ONT UNE TEMPÉRATURE DE FIBRAGE INFÉRIEURE À 2650 °C (1454 °C) ET UN ΔT D'AU MOINS 80 °F (44,44 °C). EN OUTRE, LES FIBRES DE VERRE CI-DÉCRITES ONT UNE RÉSISTANCE DÉPASSANT 680 KPSI, DE PRÉFÉRENCE 700 KPSI, IDÉALEMENT 730 KPSI, ET UN MODULE SUPÉRIEUR À 12,0 MPSI, DE PRÉFÉRENCE 12,18 MPSI, IDÉALEMENT 12,7 MPSI.

**ABREGE**

La présente invention concerne une composition pour la préparation de fibres de verre de haute résistance qui peuvent être adéquatement produites dans un four de fusion du verre à garniture réfractaire. La composition de verre ci-décrite comprend, en pourcentage pondéral, 64-75 % de  $\text{SiO}_2$ , 16-24 % d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 8-11 % de  $\text{MgO}$  et 0,25-3,0 % de  $\text{R}_2\text{O}$ , où  $\text{R}_2\text{O}$  est la somme de  $\text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ . Une composition préférée comprend, en pourcentage pondéral, 64-75 % de  $\text{SiO}_2$ , 16-24 % d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 8-11 % de  $\text{MgO}$  et 0,25-3,0 % de  $\text{Li}_2\text{O}$ . Une autre composition préférée comprend, en pourcentage pondéral, 68-69 % de  $\text{SiO}_2$ , 20-22 % d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 9-10 % de  $\text{MgO}$  et 1-3 % de  $\text{Li}_2\text{O}$ . En utilisant un four à garniture réfractaire à base d'oxyde, le coût de production des fibres de verre est sensiblement réduit par rapport au coût des fibres produites dans un four de fusion à garniture au platine. L'invention concerne également des fibres préparées à partir de la composition. Ces fibres ont une température de fibrage inférieure à  $2650^\circ\text{C}$  ( $1454^\circ\text{C}$ ) et un  $\Delta\text{T}$  d'au moins  $80^\circ\text{F}$  ( $44,44^\circ\text{C}$ ). En outre, les fibres de verre ci-décrites ont une résistance dépassant 680 kpsi, de préférence 700 kpsi, idéalement 730 kpsi, et un module supérieur à 12,0 Mpsi, de préférence 12,18 Mpsi, idéalement 12,7 Mpsi.



(P.V. 3404A)

VINGT DEUXIÈME ET DERNIER FEUILLET  
RABAT, LE 19-07-80M

WO 2010/075262

PCT/US2009/068955

32986 02 JAN 2012

5

COMPOSITION POUR FIBRES DE VERRE HAUTE PERFORMANCE ET  
FIBRES FORMEES AVEC CETTE COMPOSITION

DOMAINE TECHNIQUE ET APPLICABILITE INDUSTRIELLE DE L'INVENTION

10

La présente invention concerne généralement une composition pour utilisation dans la fabrication de fibres de verre continues de haute résistance et les fibres formées à partir de la composition.

15

CONTEXTE DE L'INVENTION

20

Une composition de verre commun pour fabriquer des brins de fibre de verre continue de haute résistance est le "S-Glass". Le terme S-Glass définit une famille de verres composés essentiellement d'oxydes de magnésium, d'aluminium et de silicium avec une composition chimique qui produit des fibres de verre ayant une résistance mécanique plus élevée que les fibres d'E-Glass. La composition chimique de la famille de S-Glass produit le fibre de verre de haute

25

résistance et permet à ces verres d'être utilisés dans des applications de haute résistance telles que le blindage balistique. L'ASTM International définit le S-Glass en tant que famille de verres composés essentiellement d'oxydes de magnésium, d'aluminium et de silicium avec une composition chimique certifiée conforme à une spécification matérielle

30

5 applicable et qui produit une grande résistance mécanique élevée (D578-05). Le Deutsches Institut für Normung (DIN) définit le S-Glass comme un verre d'aluminosilicate, sans ajouter de CaO et ayant une masse partielle de MgO, où le MgO est environ 10% en poids (Un verre alumino-silicate est défini comme un verre qui se compose essentiellement de trioxyde d'aluminium, de dioxyde de silicium et d'autres oxydes) (DIN 1259-1).

10 Le R-Glass est une autre famille de verres de haute résistance, à module élevé qui est généralement formé en fibres pour une utilisation dans des applications compo-  
sites aérospatiales. La famille de R-Glass est principa-  
lement composée d'oxyde de silicium, d'oxyde d'aluminium,  
15 d'oxyde de magnésium, et d'oxyde de calcium avec une composition chimique qui produit des fibres de verre ayant une résistance mécanique plus élevée que les fibres S-Glass. Le R-Glass contient généralement moins de silice et plus d'oxyde de calcium (CaO) que le S-Glass qui nécessite  
20 une fusion et des températures de traitement plus élevées au cours de la formation de fibres.

25 Tableaux IA-IE exposant les compositions pour un certain nombre de compositions de verre conventionnelles de haute résistance.

30

TABLEAU I-A

Constituant	Verre Chinois de Haute Résistance	ALUMINOSILICATE DE MAGNESIUM DE STRATIFIL CONTINU RUSSE	NITTOBO "T" Tissu de Verre "B"	NITTOBO "T" Tissu de Verre (Fil) "C"
SiO <sub>2</sub>	55,08	55,81	64,58	64,64
CaO	0,33	0,38	0,44	0,40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,22	23,78	24,44	24,57
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,85		0,03	0,03
MgO	15,96	15,08	9,95	9,92
Na <sub>2</sub> O	0,12	0,063	0,08	0,09
Fluor	0,03		0,034	0,037
TiO <sub>2</sub>	0,023	2,33	0,019	0,018
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,1	0,388	0,187	0,180
K <sub>2</sub> O	0,039	0,56	0,007	0,010
ZrO <sub>2</sub>	0,007	0,15		
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,011	0,003	0,003
Li <sub>2</sub> O		1,63		
CeO <sub>2</sub>				

TABLEAU I-B

Constituant	Fil Nitto Boseki A&P	Fil Nitto Boseki NT6030	TE Class RST-220PA-535CS Nitto Boseki	SR Glass Stratifils SR CG 250 P109 Vetrotex Saint Gobain	Verre de Haute Résistance Polotsk STEKLOVOLOKNO
SiO <sub>2</sub>	65,51	64,60	64,20	63,90	58,64
CaO	0,44	0,58	0,63	0,26	0,61
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,06	24,60	25,10	24,40	25,41
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					0,04
MgO	9,73	9,90	9,90	10,00	14,18
Na <sub>2</sub> O	0,04	0,06	0,020	0,039	0,05
Fluor	0,07				0,02
TiO <sub>2</sub>	0,016	0,000	0,000	0,210	0,624
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,067	0,079	0,083	0,520	0,253
K <sub>2</sub> O	0,020	0,020	0,020	0,540	0,35
ZrO <sub>2</sub>	0,079				
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0010			0,001	0,023
Li <sub>2</sub> O					
CeO <sub>2</sub>					

TABLEAU I-C

Constituant	Fil Chinois de Haute Résistance (8 microns)	Stratifil de Verre Chinois de Haute Résistance	Fils de Verre Perfectionnés Stratifil de Verre Zenton S-2	Echantillon de Verre Solaris
SiO <sub>2</sub>	55,22	55,49	64,74	64,81
CaO	0,73	0,29	0,14	0,55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,42	24,88	24,70	24,51
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,46	3,52		0,02
MgO	12,46	12,28	10,24	9,35
Na <sub>2</sub> O	0,104	0,06	0,17	0,16
Fluor	0,07			0,02
TiO <sub>2</sub>	0,32	0,36	0,015	0,04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,980	0,930	0,045	0,238
K <sub>2</sub> O	0,240	0,150	0,005	0,03
ZrO <sub>2</sub>				
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0050			0,007
Li <sub>2</sub> O	0,59	0,63		
CeO <sub>2</sub>	1,23	1,25		

TABLEAU I-D

Constituant	Fils de Verre Perfectionnés S Glass	Stratifil Culimeta	Fil Vertex IVG B96 675	Stratifil de Verre Vertex IVG	Stratifil de Verre Vertex IVG Extérieur #1
SiO <sub>2</sub>	64,61	59,37	58,34	58,58	58,12
CaO	0,17	0,27	0,31	0,30	0,31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,84	25,49	23,81	24,26	24,09
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04	0,05			
MgO	10,11	13,47	14,99	15,02	15,36
Na <sub>2</sub> O	0,118	0,024	0,05	0,02	0,03
Fluor	0,03		0,04	0,04	0,04
TiO <sub>2</sub>	0,011	0,530	1,380	0,67	0,91
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,042	0,374	0,333	0,336	0,303
K <sub>2</sub> O		0,48	0,42	0,28	0,29
ZrO <sub>2</sub>		0,152	0,129	0,165	0,157
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0050	0,0120	0,0100	0,0120	0,0120
Li <sub>2</sub> O					
CeO <sub>2</sub>					

TABLEAU I-E

Constituant	Stratifil de Verre Vertex IVG Extérieur #2	Brin de Fibre de Verre RH CG250 P109
SiO <sub>2</sub>	58,69	58,54
CaO	0,29	9,35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,3	25,39
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
MgO	15,06	6,15
Na <sub>2</sub> O	0,03	0,10
Fluor	0,04	0,16
TiO <sub>2</sub>	0,64	0,008
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,331	0,069
K <sub>2</sub> O	0,36	0,14
ZrO <sub>2</sub>	0,187	0,006
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0130	
Li <sub>2</sub> O		
CeO <sub>2</sub>		

5 Le R-Glass et le S-Glass typiques sont généralement produits par la fusion des constituants des compositions dans un contenant de fusion à garniture au platine. Les coûts de formation des fibres R-Glass et S-Glass sont considérablement plus élevés que les fibres de verre de type E en raison du coût de production des fibres dans de tels fours de fusion. Ainsi, il y a un besoin dans l'art de méthodes pour former des compositions de verre utiles dans la formation de fibres de verre de haute performance d'un processus de fusion directe.

10

15 RESUME DE L'INVENTION

La présente invention est une composition de verre



pour la formation de fibres de verre continues adaptées pour une utilisation dans des applications à haute résistance. La composition peut être à peu de frais formée en fibres de verre à faible coût en utilisant la fusion directe dans des fours à garniture réfractaire en raison de la température relativement basse de fibrage de la composition. Une fois formée en fibres, la composition de verre confère les caractéristiques de résistance du S-Glass. Une composition de la présente invention comprend 64 à 75% en poids de  $\text{SiO}_2$ , 16-24% en poids d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 8-11% en poids de  $\text{MgO}$  et 0,25 à 3,0% en poids de  $\text{R}_2\text{O}$  où  $\text{R}_2\text{O}$  est la somme de  $\text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ . La composition de la présente invention comprend 64 à 75% en poids de  $\text{SiO}_2$ , 16-24% en poids d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 8-11% en poids de  $\text{MgO}$  et 0,25 à 3,0% en poids de  $\text{Li}_2\text{O}$ . Dans un mode de réalisation préféré, la composition de verre est composée de 64 à 70% en poids de  $\text{SiO}_2$ , 17-22% en poids d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 9-11% en poids de  $\text{MgO}$  et 1,75 à 3,0% en poids de  $\text{R}_2\text{O}$  où  $\text{R}_2\text{O}$  est le somme de  $\text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ . Dans un autre mode de réalisation préféré, la composition de verre est constituée de 64 à 70% en poids de  $\text{SiO}_2$ , 17-22% en poids d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 9-11% en poids de  $\text{MgO}$  et 1,75 à 3,0% en poids de  $\text{Li}_2\text{O}$ . La composition ne contient pas de préférence plus d'environ 5,0% en poids d'oxydes ou de composés choisis parmi le groupe constitué de  $\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Les propriétés souhaitées des fibres composites à hautes performances fabriquées par la présente invention comprennent une température de fibrage inférieure à environ 2650°F (1454°C), de préférence inférieure à 2625°F

(1441°C), plus préférentiellement inférieure à environ 2600°F (1427°C) et idéalement inférieure à 2575°F (1413°C) et une température de liquidus qui est de préférence au-dessous de la température de fibrage d'au moins 80°F (44,44°C), plus préférentiellement d'au moins environ 120°F (66,67°C), et idéalement d'au moins environ 150°F (83,33°C). La présente invention comprend également des fibres formées à partir d'une telle composition.

10 DESCRIPTION DÉTAILLÉE ET MODES DE REALISATION PREFERES DE  
L'INVENTION

15 Les propriétés de fibrage de la composition de mélange vitrifiable de la présente invention comprennent la température de fibrage, le liquidus et le delta-T ( $\Delta T$ ). La température de fibrage est définie comme la température qui correspond à une viscosité de 1000 Poises. Tel que discuté plus en détail ci-dessous, une température de fibrage abaissée réduit le coût de production des fibres, permet  
20 une plus longue durée de vie des douilles, augmente la capacité de production, permet au verre d'être fondu dans un four de fusion à garniture réfractaire, et réduit la consommation d'énergie. Par exemple, à une température inférieure de fibrage, une douille opère à une température plus froide et ne "fléchit" pas aussi rapidement. Le  
25 fléchissement est un phénomène qui se produit dans les douilles qui sont maintenues à une température élevée pendant de longues périodes de temps. En abaissant la température de fibrage, le taux de fléchissement de la douille peut être réduit et la durée de vie de la douille  
30

peut être augmentée. En outre, une faible température de fibrage permet une capacité de production plus élevée étant donné que plus de verre peut être fondu dans une période de temps donnée à un apport d'énergie donné. En conséquence, le coût de production est réduit. En outre, une faible température de fibrage permettra également la formation d'un verre ayant la composition inventive pour être fondu dans un four de fusion à garniture réfractaire étant donné que ses deux températures de fusion et de fibrage sont au-dessous des températures d'utilisation supérieures de plusieurs matières réfractaires disponibles sur le marché.

Le liquidus d'un verre est défini comme la plus haute température à laquelle l'équilibre existe entre le verre liquide et sa phase cristalline primaire. A toutes les températures au-dessus du liquidus, le verre est exempt de cristaux dans sa phase primaire. A des températures au-dessous du liquidus, des cristaux peuvent se former. Des cristaux à l'état fondu entraîneront des blocages dans la douille et de la faiblesse dans les fibres.

Une autre propriété de fibrage est le delta-T ( $\Delta T$ ), qui est défini comme la différence entre la température de fibrage et le liquidus. Un plus grand  $\Delta T$  offre un plus grand degré de souplesse lors de la formation des fibres de verre et aide à inhiber la dévitrification du verre (c'est-à-dire, la formation de cristaux dans la masse fondue) pendant la fusion et le fibrage. L'augmentation du  $\Delta T$  réduit également le coût de production des fibres de verre en permettant une plus grande durée de vie aux douilles et

en fournissant une plus large fenêtre de processus pour la formation des fibres.

5 Les verres de la présente invention sont adaptés pour la fusion dans des fours de fusion du verre à garniture réfractaire traditionnels disponibles dans le commerce qui sont largement utilisés dans la fabrication de fibres de renforcement du verre. Les composants de mélange de départ incluent généralement le  $\text{SiO}_2$  (sable de silice  
10 broyée), et l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  (alumine calcinée) ou la pyrophyllite, ainsi que des modificateurs de chaîne à partir de matériaux de base comme le talc, la magnésite ou la dolomite. Le carbone inclus dans des matériaux tels que la magnésite est hors gazé comme les oxydes de carbone tels que le  $\text{CO}_2$ .

15 Une fibre constituée en conformité avec la présente invention comprendra de préférence 64 à 75% en poids de  $\text{SiO}_2$ , 16-24% en poids d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 8-11% en poids de  $\text{MgO}$  et 0,25 à 3,0% en poids de  $\text{R}_2\text{O}$  où  $\text{R}_2\text{O}$  est la somme de  $\text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ .  
20 Plus préférentiellement, la composition comprendra 0,25 à 3,0% en poids de  $\text{Li}_2\text{O}$  plutôt qu'une combinaison de  $\text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ . Dans un autre mode de réalisation préféré, la composition de verre est constituée de 64 à 70% en poids de  $\text{SiO}_2$ , 17-22% en poids d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 9-11% en poids de  $\text{MgO}$  et 1,75 à 3,0% en poids de  $\text{R}_2\text{O}$  où  $\text{R}_2\text{O}$  est le somme de  $\text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ .  
25 Plus préférentiellement, la composition comprendra 1,75 à 3,0% en poids de  $\text{Li}_2\text{O}$ . Une fibre constituée conformément à la présente invention comprendra généralement de petites quantités de  $\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  
30  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , de préférence dans une quantité totale de

moins de 5 pour cent en poids, et plus préférentiellement inférieure à environ 4 pour cent en poids. En outre, une fibre formée en conformité avec la méthode et la composition de la présente invention aura une température de fibrage de moins de 2650°F (1454°C), de préférence inférieure à 2625°F (1441°C), plus préférentiellement inférieure à environ 2600°F (1427°C) et idéalement inférieure à environ 2575°F (1413°C) et une température de liquidus qui est de préférence en dessous de la température de fibrage d'au moins 80°F, plus préférentiellement d'au moins environ 120°F (66,67°C), et idéalement d'au moins environ 150°F (83,33°C). En outre, le verre de la présente invention aura de préférence une résistance de la fibre primitive qui dépasse 680 KPSI, plus préférentiellement une résistance qui dépasse environ 700 KPSI, et idéalement de préférence une résistance supérieure à environ 730 KPSI. En outre, les fibres de verre auront avantageusement un module supérieur à 12,0 MPSI, de préférence supérieur à environ 12,18 MPSI, et idéalement supérieur à environ 12,6 MPSI.

Le mélange vitrifiable de la présente invention est de préférence fondu en utilisant le four de fusion de verre fabriqué à partir de matériaux réfractaires appropriés tels que l'alumine, l'oxyde chromique, la silice, l'alumine-silice, le zircon, la zircone-alumine-silice, ou des matériaux réfractaires à base d'oxyde similaires. Souvent, de tels fours de fusion de verre comprennent un ou plusieurs barboteurs et/ou électrodes d'appoint électrique (Un four de fusion de verre convenable est divulgué dans la Demande américaine numéro 20070105701 intitulée "Method of

Manufacturing High Performance Glass Fibers in a Refractory Lined Melter and Fiber Formed Thereby" [Procédé de fabrication de fibres de verre à hautes performances dans un pot de fusion à garnissage réfractaire et fibre formée par ce procédé] intégrée aux présentes à titre de référence). Les barboteurs et/ou électrodes d'appoint électrique augmentent la température du verre en vrac et augmentent la circulation du verre fondu sous la couverture du mélange.

Le verre fondu est livré à un assemblage de douille à partir d'un avant-creuset. La douille comprend une plaque de pointe ayant une pluralité de buses, chaque buse décharge un courant de verre fondu, qui sont étirés mécaniquement pour former des filaments continus. Typiquement, les filaments sont revêtus d'un encollage de protection, réunis en un seul brin continu et enroulés sur un mandrin rotatif d'un dispositif enrouleur pour former un emballage. Les filaments peuvent aussi être transformés en d'autres formes, y compris, sans limitation, des fibres de brins humides coupées utilisées, des fibres de brins sèches coupées utilisées, des tapis de filaments continus, des tapis de brins coupés, des tapis formés humides ou des tapis exposés à l'air.

Ayant généralement décrit cette invention, une compréhension complémentaire peut être obtenue en se référant à certains exemples spécifiques illustrés ci-dessous qui sont fournis seulement à des fins d'illustration et ne sont pas destinés à être tous inclus ou limitatifs sauf indi-

cation contraire.

#### EXEMPLES

5 Les verres dans les exemples énumérés dans les  
Tableaux IIA - IID ont été fondus dans des creusets en  
platine ou dans un four de fusion à garniture au platine  
continu pour déterminer les propriétés mécaniques et  
physiques du verre et des fibres qui en sont issues. Les  
10 unités de mesure pour les propriétés physiques sont les  
suivantes: la Viscosité ( $^{\circ}\text{F}$ ), la température de liquidus  
( $^{\circ}\text{F}$ ) et le  $\Delta\text{T}$  ( $^{\circ}\text{F}$ ). Dans certains exemples, les verres ont  
été fibrés et la Résistance (KPsi), la Densité (g/cc), le  
Module (MPsi) ont été mesurés.

15 La température de fibrage a été mesurée en utilisant  
un viscosimètre à mobile tournant. La viscosité de fibrage  
est définie comme 1000 poises. Le liquidus a été mesuré en  
plaçant un récipient en platine rempli de verre dans un  
20 four à gradient thermique pendant 16 heures. La température  
la plus élevée à laquelle étaient présents des cristaux a  
été considérée comme la température de liquidus. Le module  
a été mesuré en utilisant la technique sonore sur une seule  
fibre de verre. La résistance à la traction a été mesurée  
25 sur une seule fibre primitive.

30

Tableau IIA

Verre	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6
SiO <sub>2</sub>	67,2	69	67	70	70	65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	22	22	17	17	21
MgO	9,8	9	11	11	10	11
Li <sub>2</sub> O	3	0	0	2	3	3
Viscosité Mesurée °F (°C)	2531 (1388)	2761 (1516)	2648 (1453)	2557 (1403)	2558 (1403)	2461 (1349)
1 <sup>er</sup> Liquidus Mesuré °F (°C)	2313 (1267)	2619 (1437)	2597 (1425)	2332 (1278)	2302 (1261)	2296 (1258)
2 <sup>ème</sup> Liquidus Mesuré °F (°C)	2302 (1261)	2620 (1438)	2614 (1434)	2346 (1286)	2308 (1264)	2318 (1270)
ΔT °F (°C)	218 (121,1)	142 (78,89)	51 (28,33)	225 (125)	256 (142,2)	165 (91,67)
Densité Mesurée (g/cc)	2,459	2,452	2,481	2,450	2,441	2,482

Tableau II-B

Verre	Ex. 7	Ex. 8	Ex. 9	Ex. 10	Ex. 11	Ex. 12
SiO <sub>2</sub>	70	69	70	65	66	65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18	17	21	22	22	22
MgO	9	11	9	11	9	10
Li <sub>2</sub> O	3	3	0	2	3	3
Viscosité Mesurée °F (°C)	2544 (1396)	2496 (1369)	2752 (1511)	2525 (1385)	2523 (1384)	2486 (1363)
1 <sup>er</sup> Liquidus Mesuré °F (°C)	2311 (1266)	2234 (1223)	2597 (1425)	2468 (1353)	2391 (1311)	2361 (1294)
2 <sup>ème</sup> Liquidus Mesuré °F (°C)	2324 (1273)	2343 (1284)	2603 (1428)	2462 (1350)	2394 (1312)	2382 (1306)
ΔT °F (°C)	233 (129,44)	262 (145,55)	155 (86,11)	57 (31,67)	132 (73,33)	125 (69,44)
Densité Mesurée (g/cc)	2,434	2,455	2,443	2,486	2,460	2474



Tableau II-C

Verre	Ex. 13	Ex. 14	Ex. 15	Ex. 16	Ex. 17	Ex. 18
SiO <sub>2</sub>	70	67,32	67,57	68,27	68,02	67,76
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19	20,49	20,49	20,10	20,10	20,10
MgO	11	10,00	10,00	9,69	9,69	9,69
Li <sub>2</sub> O	0	2,00	1,75	1,75	2,00	2,25
Viscosité Mesurée °F (°C)	2679 (1471)	2563 (1406)	2584 (1418)	2598 (1426)	2578 (1414)	2547 (1397)
1 <sup>er</sup> Liquidus Mesuré °F (°C)	2596 (1224)	2456 (1347)	2486 (1363)	2446 (1341)	2431 (1333)	2399 (1315)
2 <sup>ème</sup> Liquidus Mesuré °F (°C)	2582 (1417)	2447 (1342)	2469 (1354)	2469 (1354)	2437 (1336)	2406 (1319)
ΔT °F (°C)	83 (59,17)	111,5 (78,05)	106,5 (59,17)	140,5 (78,05)	144 (80)	144,5 (80,28)
Densité Mesurée (g/cc)	2,453		2,461		2,452	

5 La composition de la présente invention peut aussi inclure des modificateurs de chaîne comme Na<sub>2</sub>O, CaO et B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ces compositions sont représentées dans le Tableau II-D (ci-dessous).

Tableau II-D

10

Verre	Ex. 19	Ex. 20	Ex. 21	Ex. 22	Ex. 23	Ex. 24
SiO <sub>2</sub>	75	66	65	65	66	74
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	20	20	24	19	15
MgO	8	9	8	8	9	8
Li <sub>2</sub> O	1	1	2	0	0	0
Na <sub>2</sub> O	1	2	1	1	2	3
CaO		2	4			

B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				2	4	
Viscosité Mesurée °F (°C)	2765 (1518)	2607 (1431)	2469 (1354)	2669 (1465)		2809 (1542,78)
1 <sup>er</sup> Liquidus Mesuré °F (°C)	2422 (1328)	2729 (1498)		2614 (1435)	2630 (1443)	2680 (1471)
ΔT °F (°C)	343 (190,55)	-122 (-67,78)		55 (30,56)		129 (71,67)

5 Les fibres de la présente invention ont un module supérieur et des caractéristiques de résistance. Les fibres de l'Exemple 1 ont un module mesuré de 12,71 MPsi et une résistance mesurée de 688 KPsi. Les fibres de l'Exemple 3 ont un module mesuré de 12,96 MPsi et une résistance mesurée de 737 KPsi. Les fibres de l'Exemple 17 ont un module mesuré de 12,75 MPsi et une résistance mesurée de 734 KPsi.

10 Comme on le comprend dans l'art, les compositions inventives exemplaires ci-dessus ne totalisent pas toujours 100% des composants répertoriés en raison de conventions statistiques (telles que, l'arrondissement et l'établissement de la moyenne) et le fait que certaines compositions peuvent inclure des impuretés qui ne sont pas répertoriées. Bien sûr, les quantités réelles de tous les composants, y compris toutes impuretés, dans une composition totalisent toujours 100%. Par ailleurs, il devrait être entendu que, lorsque de petites quantités de composants sont spécifiées dans les compositions, par exemple, des quantités de l'ordre d'environ 0,05 pour cent en poids ou moins, ces

composants peuvent être présents sous la forme de traces d'impuretés présentes dans les matières premières, plutôt qu'intentionnellement ajoutés.

5                    En outre, des composants peuvent être ajoutés à la composition du mélange, par exemple, pour faciliter le traitement, qui sont ensuite éliminés, formant ainsi une composition de verre qui est essentiellement exempte de  
10 composants tels que le fluor et le sulfate peuvent être présentes comme traces d'impuretés dans les matières premières fournissant les composants de silice, oxyde de calcium, alumine et oxyde de magnésium dans la pratique commerciale de l'invention ou ils peuvent être des  
15 auxiliaires technologiques qui sont essentiellement retirés en cours de fabrication.

                  Comme il ressort des exemples ci-dessus, les compositions de fibres de verre de l'invention ont des propriétés intéressantes, telles que les basses températures de  
20 fibrage et les grandes différences entre les températures de liquidus et les températures de fibrage (valeurs  $\Delta T$  élevées). D'autres avantages et modifications évidentes de l'invention seront apparents à l'homme du métier à partir de la description ci-dessus et d'autres par la pratique de  
25 l'invention). Le verre à haute performance de la présente invention fond et se clarifie à des températures relativement faibles, a une viscosité réalisable sur une large gamme de températures relativement basses, et une gamme de  
30 basses températures de liquidus.

L'invention de la présente demande a été décrite ci-dessus aussi bien génériquement ainsi que pour ce qui concerne des modes de réalisation spécifiques. Bien que l'invention ait été exposée dans ce qui est censé être les modes de réalisation préférés, une grande variété d'alternatives connues de l'homme de l'art peuvent être sélectionnées au sein de la divulgation générique. D'autres avantages et modifications évidentes de l'invention seront apparents à l'homme de l'art à partir de la description ci-dessus et également par la pratique de l'invention. L'invention n'est pas autrement limitée, sauf pour les revendications énoncées ci-dessous.

WO 2010/075262

PCT/US2009/068955

REVENDEICATIONS

- 5 1. Une composition pour fibres de verre de haute résistance, formables à partir d'un processus de fusion directe, comprenant:
- 64-75 pour cent en poids de  $\text{SiO}_2$ ;  
16-24 pour cent en poids de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  
10 8-12 pour cent en poids de  $\text{MgO}$ , et  
0,25-3 pour cent en poids de  $\text{R}_2\text{O}$ , où  $\text{R}_2\text{O}$  est égal à la somme de  $\text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ ; la composition ayant un liquidus inférieur à environ  $2550^\circ\text{F}$  ( $1399^\circ\text{C}$ ).
- 15 2. La composition pour fibres de verre de haute résistance 1, dans laquelle le mélange vitrifiable comprend moins de 5 pour cent en poids total de composés choisis parmi le groupe consistant en  $\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
- 20 3. La composition pour fibres de verre de haute résistance 1, dans laquelle le verre produit à partir du dit mélange a une température de fibrage inférieure à environ  $2650^\circ\text{F}$  ( $1454^\circ\text{C}$ ), et un  $\Delta\text{T}$  d'au moins  $80^\circ\text{F}$  ( $44,44^\circ\text{C}$ ).
- 25 4. Une composition pour fibres de verre de haute résistance 3 dans laquelle le verre produit à partir du dit mélange a un  $\Delta\text{T}$  d'au moins  $120^\circ\text{F}$  ( $66,67^\circ\text{C}$ ).
- 30 5. Une composition pour fibres de verre de haute

résistance 1, dans laquelle le verre produit à partir du dit mélange a une température de fibrage de moins de 2600°F (1427°C), et un  $\Delta T$  d'au moins 140°F (77,78°C).

5           6.           La composition pour fibres de verre de haute résistance 1, dans laquelle le mélange de verre comprend en outre 0 à 3 pour cent en poids d'oxydes métalliques alcalins.

10           7.           Une composition pour fibres de verre de haute résistance 1, dans laquelle la composition comprend:  
                  68-69 pour cent en poids de  $\text{SiO}_2$ ;  
                  20-22 pour cent en poids d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  
                  9-10 pour cent en poids de  $\text{MgO}$ ; et  
15           1-3 pour cent en poids de  $\text{Li}_2\text{O}$ .

                  8.           Une composition pour fibres de verre de haute résistance, formable à partir d'un processus de fusion directe, comprenant:  
20           65-69 pour cent en poids de  $\text{SiO}_2$ ;  
                  20-22 pour cent en poids de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  
                  9-11 pour cent en poids de  $\text{MgO}$ ; et  
                  0,25-3 pour cent en poids de  $\text{Li}_2\text{O}$ .

25           la composition ayant un liquidus inférieur à environ 2650°F (1454°C).

                  9.           La composition pour fibres de verre de haute résistance de la revendication 8, dans laquelle la composition comprend:  
30

environ 68 pour cent en poids de  $\text{SiO}_2$ ;  
environ 20 pour cent en poids d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  
environ 10 pour cent en poids de  $\text{MgO}$ ; et  
environ 2 pour cent en poids de  $\text{Li}_2\text{O}$ .

5

10. La composition pour fibres de verre de haute résistance de la revendication 8, dans laquelle la composition est constituée essentiellement de:

10

environ 68 pour cent en poids de  $\text{SiO}_2$ ;  
environ 20 pour cent en poids d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  
environ 9,7 pour cent en poids de  $\text{MgO}$ ; et  
environ 2 pour cent en poids de  $\text{Li}_2\text{O}$ .

15

11. La composition pour fibres de verre de haute résistance de la revendication 10, dans laquelle le module est d'au moins 12,7 MPsi.

20

12. La composition pour fibres de verre de haute résistance de la revendication 10, dans laquelle le  $\Delta T$  est d'au moins  $140^\circ\text{F}$  ( $77,78^\circ\text{C}$ ).

25

13. Une composition pour fibres de verre de haute résistance 8, dans laquelle le verre produit à partir du dit mélange a une température de fibrage de moins de  $2600^\circ\text{F}$  ( $1427^\circ\text{C}$ ), et un  $\Delta T$  d'au moins  $144^\circ\text{F}$  ( $80^\circ\text{C}$ ).

30

14. Une fibre de verre de haute résistance formée par la fusion d'un mélange de verre dans un four de fusion de verre à garniture réfractaire, comprenant:

64-75 pour cent en poids de  $\text{SiO}_2$ ;

16-24 pour cent en poids de  $Al_2O_3$ ;  
8-12 pour cent en poids de  $MgO$ ; et  
0,25-3 pour cent en poids de  $R_2O$ , où  $R_2O$  est égal à  
la somme de  $Li_2O$  et  $N_2O$ .

5

15. La fibre de verre de haute résistance de la revendication 14, dans laquelle la fibre a un module supérieur à 12,0 MPSI.

10

16. La fibre de verre de haute résistance de la revendication 14, dans laquelle la fibre a un module supérieur à 12,7 MPSI.

15

17. La fibre de verre de haute résistance de la revendication 14, dans laquelle la fibre a une résistance supérieure à 688 KPSI.

20

18. La fibre de verre de haute résistance de la revendication 14, dans laquelle la fibre a une résistance supérieure à 700 KPSI.

19. La fibre de verre de haute résistance de la revendication 14, dans laquelle l'au moins 75% de  $R_2O$  est  $Li_2O$ .

25

20. La fibre de verre de haute résistance de la revendication 14, comprenant:

68-69 pour cent en poids de  $SiO_2$ ;

20-22 pour cent en poids d' $Al_2O_3$ ;

9-10 pour cent en poids de  $MgO$ ; et

30

1-3 pour cent en poids de  $Li_2O$ .