

(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication : **MA 47836 A1** (51) Cl. internationale : **C03B 37/01; C01B 25/00**

(43) Date de publication :
30.06.2021

(21) N° Dépôt :
47836

(22) Date de Dépôt :
31.12.2019

(71) Demandeur(s) :

- **UNIVERSITE HASSAN II, 19, Rue Tarik Bnou Ziad, Mers Sultan, BP 9167 CASABLANCA (MA)**
- **Université Mohammed VI Polytechnique, Lot 660 - Hay Moulay Rachid, Benguerir , 43150 (MA)**
- **ECOLE SUPERIEURE DES INDUSTRIES DU TEXTILE ET DE L'HABILLEMENT (ESITH), KM 8 ROUTE D'EL JADIDA BP 7731 OULFA CASABLANCA (MA)**

(72) Inventeur(s) :
LAHLOU Mohamed ; CHERKAOUI Omar ; HANNACHE Hassan ; EL BOUCHTI MEHDI ; Oumam Mina ; SALOUMI NEZHA ; Jamaledine Oumaima ; TAMRAOUI Youssef

(74) Mandataire :
EL BOUCHTI MEHDI

(54) Titre : **Procédé de fabrication de fibre de verre de phosphate**

(57) Abrégé : la présente invention concerne le domaine des fibre de verre, en particulier elle se rapporte à un procédé de fabrication de fibre de verre de phosphate à usage dans le domaine du textile technique, et l'utilisation d'un tel textile dans des applications en isolation dans le bâtiment et pour l'agriculture. Le procédé selon l'invention utilise un engrais de type TSP ou PK et des source d'oligo-nutriments pour former un mélange à transformer par fusion afin de former un verre ayant un taux de P2O5 compris entre 45% et 60% de préférence 54%.

Procédé de fabrication de fibre de verre de phosphate

5 Abrégé

la présente invention concerne le domaine des fibre de verre, en particulier elle se rapporte à un procédé de fabrication de fibre de verre de phosphate à usage dans le domaine du textile technique, et l'utilisation d'un tel textile dans des applications en isolation dans le bâtiment et pour l'agriculture. Le procédé selon l'invention

10 utilise un engrais de type TSP ou PK et des source d'oligo-nutriments pour former un mélange à transformer par fusion afin de former un verre ayant un taux de P_2O_5 compris entre 45% et 60% de préférence 54%.

Procédé de fabrication de fibre de verre de phosphate

Domaine technique

5 la présente invention concerne le domaine des fibre de verre, en particulier elle se rapporte à un procédé de fabrication de fibre de verre de phosphate à usage dans le domaine du textile technique, et l'utilisation d'un tel textile dans des applications en isolation dans le bâtiment et pour l'agriculture.

10 Technique antérieure

Le verre est issu, principalement, de la fusion de silicates. La part réservée aux autres familles de verre dit « verres spéciaux », notamment les verres phosphates, est infime jusqu'à aujourd'hui.

15 Les verres de phosphate font l'objet d'une recherche scientifique soutenue ces dernières années. Ils présentent un intérêt dans divers domaines industriels de pointe comme le domaine médical (biocompatible), l'électronique et l'optique (les fibres optiques). Cependant, il importe d'évoquer le problème de la durabilité chimique qui est une condition impérative au développement de ce type de matériaux pour élargir son champ d'application à l'instar des verres de silicates.

20

Pour obtenir des verres stables, en particulier vis-à-vis de l'eau, leur composition peut être optimisée en jouant sur la modification du réseau phosphaté par l'introduction d'oxydes acides (B_2O_3 , Al_2O_3) ou même d'amphotères (ZnO , TiO_2 , Nb_2O_5) ou sur le remplacement partiel de l'oxygène par d'autres ligands
25 principalement l'azote.

30

Des tentatives pour exploiter les verres de phosphate pour des applications médicales, en particulier pour la régénération des os ont été divulguées par le document du FR2548658A1 qui a pour objet une fibre de verre pour le remplissage ou garnissage d'un défaut ou d'une portion creuse dans un os,

comprenant du phosphate de calcium comme ingrédient principal. La fibre de verre selon l'invention a un potentiel zéta négatif, le phosphate de calcium a un rapport molaire Ca/P de moins de 0,6 et pas moins de 0,2 et la teneur totale en CaO+P₂O₅ est de pas moins de 80%en poids. Le mono filament selon le document de l'invention peut être tissé pour former une charge tissée destinée à obturer un défaut ou une cavité de l'os. La fibre peut subir un traitement par le Dépôt de couche de phosphate de calcium sur la surface de la fibre avec rapport molaire Ca/P compris entre 0,8 et 1,7 et avec un pH compris entre 2 et 7. Un usage aussi d'oxydes comme Al₂O₃ est aussi possible.

10 La fibre obtenu selon ce procédé est destinée pour un usage spécifique et ne résout pas les problèmes spécifiques aux verres de phosphate à savoir la durabilité chimique qui est une condition impérative au développement de ce type de matériaux. Le procédé ne permet pas aussi d'optimiser les paramètres de production pour rendre compétitive la production à grande échelle de telle fibre, en particulier pour usage industriel dans le bâtiment, l'agriculture et l'automobile. Ceci est du principalement à l'usage du phosphate de calcium (E341) purifié comme ingrédient principal pour garantir la biocompatibilité de la fibre avec l'os. D'où l'intérêt de la présente invention qui se veut un procédé alternatif pour produire en masse des fibres de verre de phosphate avec des couts raisonnables à partir d'ingrédients disponible en masse comme le phosphate naturel, les argile ..etc. L'invention concerne aussi de nouveaux usages de la fibre de verre de phosphate en particulier pour le bâtiment et l'agriculture.

Un autre objectif est de fabriquer des moyens de fertilisation contrôlée dans le temps à base de textiles fabriqués à partir de la fibre de verre de phosphate de la présente invention.

Résumé de l'invention

Le procédé selon la présente invention concerne la fabrication de fibre de verre de phosphate à partir d'un mélange d'un engrais de type TSP ou PK, de l'Acide phosphorique (ex. AP54 non filtré et non purifié) et d'additifs de dopage contenant des oligo-nutriments comme l'Argile rouge, l'argile verte, le Kaolin, le Ghassoul ou une cendre volante.

Le choix de l'engrais permet de contrôler la composition finale du verre grâce au pourcentage du P_2O_5 dans le mélange final. Ce pourcentage peut être ajusté grâce à l'acide phosphorique. Aussi l'ajout d'additif comme les argiles permet de renforcer le mélange avec les oxydes nécessaires pour améliorer la durabilité chimique de la fibre de verre de phosphate.

Le mélange obtenu subit ensuite un prétraitement à une température comprise entre 100 et 200 °C puis une cuisson à une température comprise entre 950 jusqu'à 1100 °C Suivie d'une trempe à environ 300 °C. Le verre obtenu est ensuite utilisé pour la préparation des fibres par procédé de filage par étirage à l'état fondu à des températures comprises entre 550 à 750°C. Selon le procédé de l'invention, la fibre de verre de phosphate obtenue peut subir un traitement de fonctionnalisation par ajout d'adjuvants ou d'oxydes.

15 **Brève description des dessins**

La suite de la description sera faite en référence aux figures en annexe données à titre d'exemples non limitatifs pour illustrer les caractéristiques et avantages de la présente invention, parmi lesquelles :

Figure 1 : diagramme d'obtention des engrais à partir de la roche phosphatée

Figure 2 : le schéma du procédé depuis le mélange jusqu'à la production de la fibre de verre de phosphate

25 **Description d'un mode de réalisation**

La fibre de verre de phosphate selon l'invention est produite à partir d'ingrédients qui font partie de l'industrie phosphatière. L'ingrédient principal est un composé phosphaté, en locurence un engrais de type TSP (ou PK) obtenu à partir de la roche phosphatée (figure 1). La roche phosphatée est la matière première utilisée dans la fabrication de la plupart des engrais phosphatés sur le marché.

Avec accès à des minerais riches en phosphore, le Maroc (OCP), la Chine et les US sont les acteurs les plus importants dans l'industrie du phosphate.

La roche provenant des mines est d'abord envoyée aux unités de valorisation pour séparer le sable et l'argile et pour éliminer les impuretés. La plupart des procédés sont humides pour faciliter le transport et pour réduire la poussière.

- 5 Un acide phosphorique faible (40-55%) est produit par la réaction de roche phosphatée avec de l'acide sulfurique, à l'aide d'un procédé humide. L'acide phosphorique obtenu est ensuite utilisé dans la production d'une série d'engrais liquides ou solides. Les plus importantes sont les superphosphates simples et triples (SSP, TSP) et les phosphates d'ammonium (MAP, DAP).
- 10 Généralement les unités de production utilisent des procédés flexibles, permettant la fabrication d'au moins deux produits avec des lignes de production communes (par exemple TSP et DAP combiné).

SSP est simple à produire, mais il est actuellement moins populaire. TSP granulé résulte de la réaction de la roche phosphatée de l'acide phosphorique, avec de très bonnes propriétés de stockage et manutention.

15 Economique et à forte teneur en éléments nutritifs, les phosphates d'ammonium tel que le mono- et le di-ammonium phosphate (MAP, DAP) sont un autre choix d'engrais populaire. Ils sont obtenus lorsque l'ammoniac (liquide ou gazeux) est ajouté à l'acide phosphorique faible.

20

La roche phosphatée est de composition de 29,4% de P_2O_5 , 47% de CaO, 8% de SiO_2 , 0,6 % de MgO et 15% de H_2O .

Tel que illustré à la figure 2, l'engrais est mélangé par méthode de fusion directe avec de l'acide phosphorique, avec des additifs choisis parmi de l'argile rouge, de l'Argile vert, du Kaolin, du Ghassoul ou de la cendre volante.

Selon un aspect de l'invention, le mélange doit comporter un pourcentage de P_2O_5 compris entre 45 et 60% de préférence 54%. L'ajout de l'acide phosphorique est utilisé dans le but de maîtriser ce pourcentage. Le contrôle de ce pourcentage se fait à la fin du processus sur un échantillon de la fibre.

Selon un autre aspect, les additifs choisis parmi de l'argile rouge, de l'Argile vert, du Kaolin, du Ghassoul ou de la cendre volante sont ajoutés à un pourcentage allant jusqu'à 15% en poids total du mélange. L'ajout de ces additifs a pour objet

d'enrichir la composition de la fibre de verre par le dopage avec des oligo-éléments (Oxydes) contenus dans ces additifs. Le tableau 1 ci-dessous montre la composition de différentes argiles en oxydes:

Les oxydes	Roche	Argile Rouge	Argile Verte	Felspah	Cendre Volante
P2O5	34.97	0.16	0.05	-	0.96
CaO	58.88	3.74	0.15	0.70	3.19
SiO2	3.67	60.50	65.24	68.57	56.76
Al2O3	0.44	17.71	1.54	16.82	24.04
Fe2O3	0.26	7.36	0.96	0.09	8.28
MgO	0.70	3.99	28.98	1.45	0.96
K2O	0.08	5.10	0.27	4.54	3.11
Na2O	0.92	0.55	1.58	7.79	-
TiO2	0.03	0.76	-	0.04	1.82
MnO	0.01	0.11	0.12	-	-
ZnO	0.03	-	-	-	-

Tableau 1 : composition en oxydes des différents additifs

Le mélange obtenu est placé dans un four pour un prétraitement à une température comprise entre 100 et 200 °C pendant une durée d'environ une heure pour éliminer H₂O et CO₂,

Le mélange est ensuite subit une cuisson à une température comprise entre 950 jusqu'à
5 1100 °C pendant environ 2 heures

Le mélange fondu est mis pour trempe dans un support ayant une température de 300°C.

Après le repos, la préparation des fibres à partir du bloc de verre est réalisée par procédé de filage par étirage à l'état fondu à des températures comprises entre 550 et 750°C

Les fibres obtenues selon le procédé de l'invention présentent l'avantage d'être
10 compatible avec l'usage en agriculture comme source de nutriments (fertilisation) grâce à une libération contrôlée des éléments N, P, K contenus dans la fibre de verre de phosphate.

Revendications

1. Procédé d'élaboration de fibre de verre de phosphate **caractérisé en ce qu'il** comporte les étapes suivantes :
 - a) Préparation d'un mélange comprenant au moins un engrais du type TSP ou PK, de l'Acide phosphorique et des additifs de dopages contenant des oligo-éléments,
5
 - b) le mélange obtenu est placé dans un four pour un prétraitement à une température comprise entre 100 et 200 °C pendant une durée d'environ une heure pour éliminer H₂O et CO₂,
 - c) ensuite, la cuisson du mélange de (b) à une température comprise entre
10 950 et 1100 °C pendant environ 2 heures,
 - d) le mélange fondu de l'étape c) subi une trempe dans un support à 300°C.
 - e) Préparation des fibres à partir du bloc de verre obtenu à l'étape d) par procédé de filage par étirage à l'état fondu à des températures comprises entre 550 et 750°C
2. Procédé selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** la fibre obtenue à l'étape d) doit contenir un taux de P₂O₅ compris entre 45% et 60% de préférence 54%.
3. Procédé selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** les éléments de dopage sont choisis parmi l'argile Rouge, l'argile vert, le Kaolin, le Ghassoul ou une cendre volante.
4. Procédé selon la revendication 3 **caractérisé en ce que** le taux des éléments de dopage dans le mélange est inférieur à 15% en poids total.
5. Utilisation d'une fibre de verre de phosphate selon le procédé des revendications 1 à 4 dans l'agriculture comme source de fertilisation à libération contrôlée.

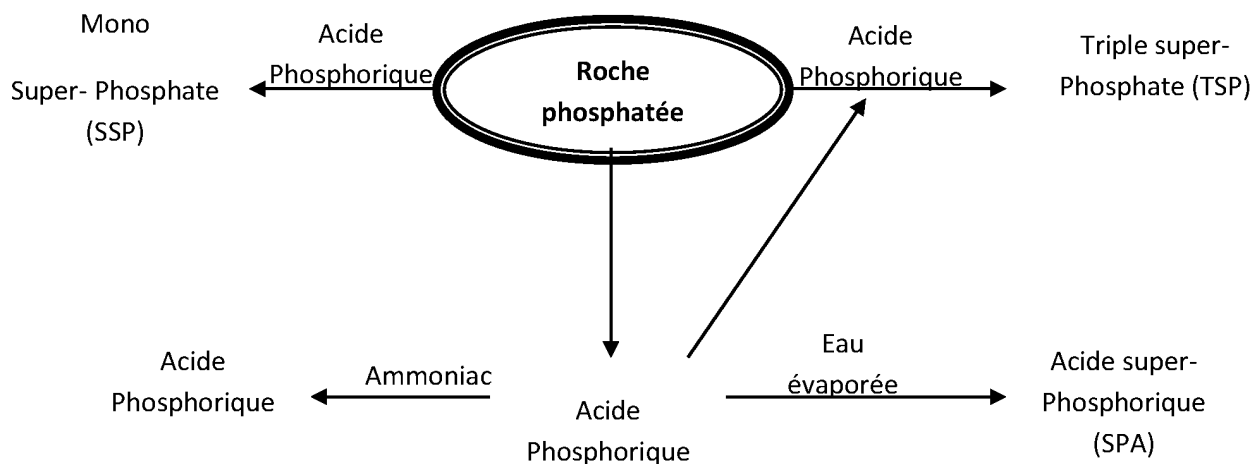


Fig. 1

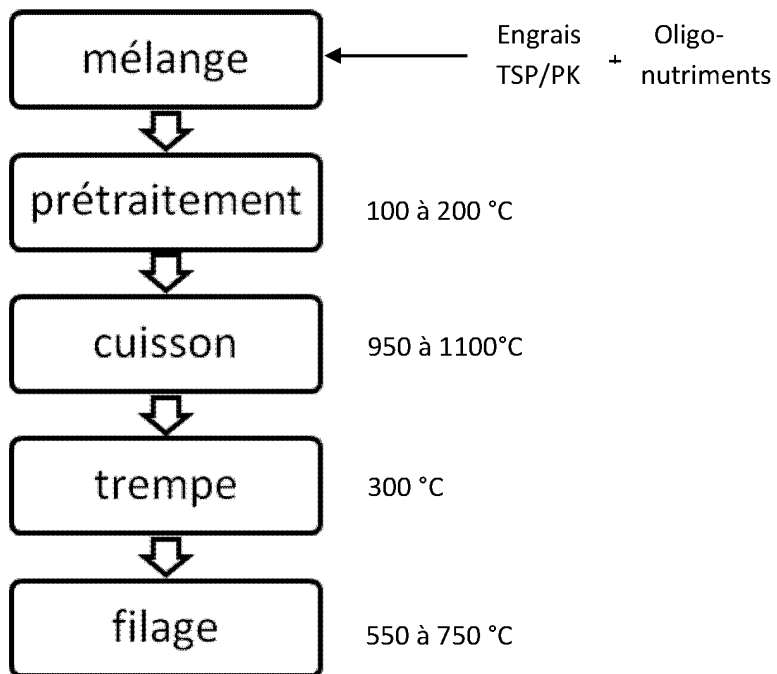


Fig.2

**RAPPORT DE RECHERCHE
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée
par la loi 23-13)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 47836	Date de dépôt : 31/12/2019
Déposant : UNIVERSITE HASSAN II; Université Mohammed VI Polytechnique & ECOLE SUPERIEURE DES INDUSTRIES DU TEXTILE ET DE L'HABILLEMENT (ESITH)	
Intitulé de l'invention : Procédé de fabrication de fibre de verre de phosphate	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site http://worldwide.espacenet.com , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport	
<input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de forme et de clarté	
<input type="checkbox"/> Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention	
<input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications exclues de la brevetabilité	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
Examineur: Abdelfettah EL KADIRI	Date d'établissement du rapport :
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	

Partie 1 : Considérations générales**Cadre 1 : base du présent rapport**

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description
5 Pages
- Revendications
5

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : C03B37/01, C01B25/00

CPC : C03B37/01, C01B25/00

Plateformes et bases de données électroniques de recherche :

EPOQUENET, WPI, ScienceDirect, IEEE, ORBIT

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
A	US4613577A; MITSUBISHI MINING & CEMENT CO [JP] ; 1986-09-23 Paragraphe, lignes, colonnes des passages pertinents revendications	1-5
A	JP2005008438A; CENTRAL GLASS CO LTD ; -2005-01-13 revendications	1-5

***Catégories spéciales de documents cités :**

-« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
-« Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
-« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs
-« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité**Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle**

Nouveauté	Revendications 1-5 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive	Revendications 1-5 Revendications aucune	Oui Non
Application Industrielle	Revendications 1-5 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : US4613577A
D2 : JP2005008438A

1. Nouveauté

Aucun document de l'état de l'art cité ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques contenues dans les revendications 1-5 de la présente demande. Par conséquent, l'objet des revendications 1-5 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13

2. Activité inventive

Le document D1 est considéré comme l'état de l'art le plus proche de l'objet de la revendication 1, et divulgue une fibre de verre contenant du phosphate dans laquelle ladite masse fondue a une température de fusion de 800 DEG C. à 1400 DEG C, ou dans laquelle ladite masse fondue a une température de fusion de 900 DEG C. à 1300 DEG C.

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 en ce que le mélange de départ subit un prétraitement de 100 à 200°C, puis un cuisson de 950°C à 1100°C (fusion) et une trempe à 300°C et un procédé de filage entre 550°C à 750°C.

Le problème à résoudre est la fourniture d'un procédé amélioré d'élaboration d'une fibre de verre de phosphate. Or, la demande ne comporte pas des exemples comparatifs qui prouvent la résolution de ce problème technique objectif. D'où, le problème à résoudre peut être considéré comme la fourniture d'un procédé alternatif d'élaboration de fibre de verre de phosphate.

L'homme de métier ne trouve aucune incitation de D1 lui permettant d'inclure les étapes du procédé selon la revendication 1 à l'étape de fusion de D1 pour arriver à l'objet de l'invention. De plus, l'homme de métier peut consulter D2 vu qu'il est dirigé vers le même problème d'élaboration de fibre de verre de phosphate, le document D2 ne divulgue pas les

étapes supplémentaires de la présente invention.

Ainsi, l'objet de la revendication 1 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

L'objet des revendications dépendantes 2-5 implique lui aussi une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. Application industrielle

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.