

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES

SOLICITUD FASE NACIONAL - PCT

1 Titulo de la Invención(200 caracteres o espacios máximos)

PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE LANA MINERAL

2 Datos del Solicitante / Titular

Nombre:

SAINT-GOBAIN
ISOVER

**Dirección
Electrónica:**

sic@castellanosyco.co

Dirección:

Les Miroirs - 18
Avenue dAlsace,
92400 Courbevoie,
FRANCIA

**Domicilio/País de
constitución:**

FRANCIA - HAUTS-DE-
SEINE - COURBEVOIE

Identificación:

☐ CEDULA DE
CIUDADANIA

☐ CEDULA DE
EXTRANJERIA

☒ EMPRESA
EXTRANJERA

☐ NIT

☐ PASAPORTE

Número:

516861775366-

3 Solicitantes

**Apellidos - Nombres o Razón
Social**

Tipo

Identificación

1. SAINT-GOBAIN ISOVER

NN

516861775366

4 Datos del Inventor

Nombre:		SEBASTIEN BEAUFILS	Dirección Electrónica:	sic@castellanosyco.co
Dirección:		24 rue Saint-Remy, F- 60190 Cernoy, FRANCIA	Domicilio/País de constitución:	FRANCIA - OISE - CLERMONT
Identificación:				
☐ CEDULA DE CIUDADANIA ☐ EMPRESA EXTRANJERA ☐ PASAPORTE ☐ CEDULA DE EXTRANJERIA ☐ NIT ☒ No Aplica				
Número:		-		
5	Inventor(es)			
Apellidos - Nombres		Domicilio		
1.	BEAUFILS SEBASTIEN	FRANCIA		
2.	CLATOT RICHARD	FRANCIA		
6	Datos Inventor(es)			
País de Residencia		Departamento/Estado	Ciudad	Dirección
1.	FRANCIA	OISE	CLERMONT	24 rue Saint- Remy, F-60190 Cernoy, FRANCIA
2.	FRANCIA	OISE	SENLIS	79 rue du General de Gaulle, F- 60700 Fleurines, FRANCIA
7	Datos del Representante Legal / Apoderado			
Nombre:		MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO	Dirección Electrónica:	sic@castellanosyco.co

Dirección:		CALLE 94A 7A 09	Domicilio/País de constitución:	COLOMBIA - BOGOTA D.C. - BOGOTA D.C.
Identificación: ☒ CEDULA DE CIUDADANIA ☐ EMPRESA EXTRANJERA ☐ PASAPORTE ☐ CEDULA DE EXTRANJERIA ☐ NIT Número: 39779654-				
Presentación de Poder				
Año de Radicación				
Número de Radicación				
8	Datos Solicitud: PCT / WO			
Número Solicitud:		PCT/FR2013/050152	Fecha Solicitud:	25/01/2013
Número Publicacion:		WO 2013/110897 A1	Fecha Publicacion:	01/08/2013
9	Declaraciones de prioridad		☒ SI ☐ NO	
1.	(33) País de origen FRANCIA	Codigo del país FR	(31) No. Solicitud 1250796	(32) Fecha 27/01/2012
10	Reivindicaciones			
Número reivindicaciones:		15	Pago Reivindicaciones:	Si
11	Reducción de tasas.			
Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente. ☐ SI ☒ NO Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.				
☐ Micro, pequeñas y medianas empresas ☐ Universidades públicas o privadas ☐ Entidades sin ánimo de lucro Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos				
12	Documentos Anexos			
☒ Reivindicaciones				

- ☒ Descripción
- ☐ Dibujos y/o Figuras
- ☒ Resumen
- ☐ Certificado Depósito Material Biológico
- ☐ Uso de Conocimiento tradicional
- ☐ Listado de secuencias
- ☐ Artes finales 12 x 12 cm
- ☒ Poderes, si fuere el caso
- ☐ Copia de la primera solicitud si se reivindica prioridad
- ☐ Traducción simple de la primera solicitud, si se reivindica prioridad
- ☒ Otros Anexos

PROCEDIMIENTO DE PRODUCCIÓN DE LANA MINERAL

La presente invención se refiere al campo de la fusión del vidrio. La misma concierne más precisamente la fusión eléctrica del vidrio destinado a ser transformado en
5 lana mineral por hilado.

Se conocen en la solicitud WO 00/17117 compuestos de vidrio aptos a ser hilados por un procedimiento de centrifugación interna, es decir recurriendo a centrifugadores que giran a gran velocidad y perforados de orificios. Estos compuestos se caracterizan en particular por un tenor elevado de alúmina (de 16 a 27%), y un tenor
10 elevado de óxidos alcalinos (10 a 17%), yendo el tenor de sílice de 39 a 55%. Las lanas minerales así producidas presentan propiedades térmicas (en particular de resistencia al fuego y a las temperaturas elevadas) netamente mejoradas con respecto a la lana de vidrio de composición estándar. Este tipo de vidrio puede ser fundido en hornos de llamas o eléctricos.

15 Los hornos eléctricos comprenden una cuba que posee paredes laterales y una solera constituidas de bloques de materiales refractarios, y están dotados de electrodos que llevan una corriente eléctrica al seno del vidrio fundido. Este último, capaz de conducir la electricidad, es calentado por efecto Joule, constituyendo la masa del vidrio en fusión la resistencia.

20 En la fusión del tipo de vidrio anteriormente citado, la cuba de los hornos eléctricos está por lo general constituida de bloques refractarios a base de óxido de cromo o que comprenden un tenor elevado de óxido de cromo (al menos 10% en peso). A título de ejemplos, se pueden citar la gama de refractarios comercializados bajo la marca Zirchrom® por la Sociedad Europea de Productos Refractarios (SEPR), que contienen por
25 ejemplo 30% en peso de óxido de cromo (Zirchrom® 30) o 83,5% de óxido de cromo (Zirchrom® 85), o aún los refractarios vendidos bajo la referencia Monofrax K-3 (28% de óxido de cromo), y Monofrax E (75% de óxido de cromo) por la sociedad RHI AG.

Estos refractarios son empleados debido a su muy elevada resistencia a la corrosión por el vidrio fundido, incluso en las gamas de temperaturas muy elevadas
30 encontradas en la fusión eléctrica de este tipo de vidrios (hasta 1800°C, y más allá en ciertas partes del horno)

Los inventores han observado, sin embargo, que en tales condiciones de producción, los orificios de los centrifugadores eran rápidamente obturados por el vidrio desvitrificado, volviéndolos inutilizables y requiriendo su substitución.

La invención tiene por objeto obviar estos inconvenientes proponiendo un procedimiento de fabricación de lana mineral que comprende:

- una etapa de fusión que permite obtener un vidrio fundido cuya composición química comprende los siguientes componentes, en un tenor ponderal que varía dentro de los límites definidos a continuación:

5

SiO2	39-55%
Al2O3	16-27%
CaO	3-35%
MgO	0-5%
Na2O+K2O	9-17%
Fe2O3	0-15%
B2O3	0-8%

10

siendo dicha etapa de fusión realizada por fusión eléctrica en un horno que comprende una cuba de bloques refractarios y al menos dos electrodos sumergidos en el vidrio fundido, al menos uno de dichos bloques refractarios, en contacto con dicho vidrio fundido, siendo de un material que comprende al menos 60% en peso de óxido de circonio y menos de 5% en peso de óxido de cromo; luego

15

- una etapa de hilado de dicho vidrio fundido.

20

Por “fusión eléctrica”, se entiende que el vidrio es fundido por efecto Joule, por medio de electrodos sumergidos en el baño de vidrio, excluyendo la utilización de cualquier otro medio de calentamiento, tal como llamas.

25

La utilización, en al menos una parte de la cuba, de refractarios de alto tenor de circonio y pobres en óxido de cromo permite evitar cualquier taponamiento de los orificios de los centrifugadores. Estos refractarios son denominados en adelante en la descripción “materiales refractarios de alto tenor en circonio”.

30

Resultó ser que, en la utilización de refractarios a base de óxido de cromo, el desgaste progresivo de los refractarios, aún en muy bajo grado, contamina el vidrio fundido con rastros de óxido de cromo, los cuales tienen por efecto, en este tipo de vidrio particular, aumentar muy fuertemente su temperatura al liquidus. Esta última puede entonces pasar por encima de la temperatura a nivel de los puntos fríos de los centrifugadores, del orden de 1160°C, provocando una desvitrificación del vidrio en las zonas más frías, y por ende el taponamiento de los orificios.

35

Por ejemplo, un vidrio que contiene 43,3% de SiO2, 21,4% de Al2O3, 5,9% de Fe2O3, 15,0% de CaO, 2,5% de MgO, 7,2% de Na2O y 3,95% de K2O posee una temperatura al líquido de 1150°C. Esta temperatura pasa a 1200°C después del añadido

de sólo 100 ppm de Cr2O3, y a 1240°C después del añadido 200 ppm de Cr2O3.

El tenor en óxido de circonio de los materiales de alto tenor en circonio es preferentemente de al menos 85%, en particular 90%, y aún 92%, a fin de optimizar la resistencia del material a la corrosión por el vidrio fundido. Se trata, como para el ejemplo
5 de los tenores precisados en el texto anterior, de tenores ponderales.

Según un modo de realización menos preferido, el tenor de óxido de circonio puede estar comprendido entre 60 y 70%. Puede, por ejemplo, tratarse de refractarios en circón (ZrSiO4). Habida cuenta de su menor resistencia a la alta temperatura, estos refractarios serán preferentemente dispuestos a nivel de la solera del horno.

10 El tenor de óxido de cromo es convenientemente de cómo máximo 1%, en particular 0,5%. El mismo es preferentemente nulo, o en estado de rastros.

El material refractario de alto tenor en circón comprende preferentemente otros óxidos tales como ZrO2, ya que los cristales de ZrO2 presentan, por su cambio de fase cristalográfica, características de dilatación anormales susceptibles de degradar las
15 propiedades mecánicas de los productos en circón. Por ello, el material refractario de alto tenor en circón comprende preferentemente al menos un óxido llamado “estabilizador”, seleccionado entre SiO2, Al2O3, B2O3, P2O5, Na2O, CaO, MgO, SrO, BaO. El tenor de óxido estabilizador está típicamente comprendido en un campo que va de 2 a 7%.

Los bloques de material refractario de alto tenor en circón pueden ser por ejemplo
20 de cerámica triturada, de cemento refractario, o aún ser bloques electro fundidos (obtenidos por fusión en un horno de arco de una mezcla de materias primas, seguido de un colado en un molde y una etapa de re cocción).

Los bloques de cerámica triturada son preferentemente de circón estabilizado por medio de MgO. Comprenden preferentemente al menos 92% de ZrO2, 2 a 5% de MgO, 1
25 a 3% de SiO2. A título de ejemplos, se puede citar los refractarios comercializados bajo las referencias Ziral 94 por la Sociedad Savoir Refractarios, Zettral 95 GR por la Sociedad RHI Glas GMBH, o aún 3004 por la Sociedad Zircoa.

Los cementos refractarios comprenden preferentemente 2 a 4% de CaO, y menos de 1% de SiO2, Al2O3 y TiO2. Puede tratarse por ejemplo del producto comercializado
30 bajo la referencia 0878 por la Sociedad Zircoa.

Cuando está en forma de bloque electro fundido, el material refractario de alto tenor en circón comprende preferentemente los óxidos SiO2, Na2O y Al2O3, y presenta en particular la estructura química siguiente:

35	ZrO2	> 92%
	SiO2	2-6,5%

Na ₂ O	0,1 – 1,0%
Al ₂ O ₃	0,4 – 1,2%
Fe ₂ O ₃ +TiO ₂	< 0,6%
P ₂ O ₅	< 0,05%

5 A título de ejemplo, se pueden citar los refractarios comercializados bajo la referencia ER 1195 por la Sociedad SEPR, que son bloques que contienen aproximadamente 94% de ZrO₂, 4 a 5% de SiO₂, aproximadamente 1% de Al₂O₃ y 0,3% de Na₂O.

10 La resistencia electrónica del material refractario de alto tenor en circón es preferentemente de al menos 30 Ω.cm, aún 50 Ω.cm a 1500°C para una frecuencia de 100Hz, a fin de estabilizar el consumo eléctrico en la fusión del vidrio y evitar cualquier cortocircuito en los refractarios, que podría causar la degradación de los mismos.

15 La cuba del horno comprende por lo general al menos una apertura de colada, situada en la solera de la cuba, o a nivel de una pared lateral. En este último caso, la apertura está por lo general situada en la parte baja de una de las paredes.

 Los bloques refractarios de alto tenor en circón estarán preferentemente dispuestos en las partes de la cuba en contacto con el vidrio fundido a muy alta temperatura (por ejemplo más allá de 1600°C o 1700°C) y/o sometidos a fuertes corrientes de convección.

20 Preferentemente, los bloques refractarios que forman las paredes laterales de la cuba en contacto con el vidrio fundido son de material refractario de alto tenor en circón. Es, en efecto, a nivel de las paredes donde el grado de corrosión de los refractarios por el vidrio fundido es de los más elevados, debido a fuertes movimientos de convección entre las paredes laterales y los electrodos.

25 Se ha observado que al menos una parte de la solera está por lo general débilmente corroída, y la elección de un refractario a base de óxido de cromo, a la vez más durable y menos costoso, es entonces particularmente apreciable. Debido a ello, al menos una parte, y en particular la totalidad de los bloques refractarios que forman la solera, son convenientemente de un material refractario que contiene al menos 20% de
30 óxido de cromo.

 A título de ejemplos, se puede citar la gama de los refractarios comercializados bajo la marca Zirchrom® por la Sociedad Europea de Productos refractarios (SEPR), que contienen por ejemplo 30% en peso de óxido de cromo (Zirchrom® 30) u 83,5% de óxido de cromo (Zirchrom® 85), o aún los refractarios vendidos bajo la referencia Monofrax K-3
35 (28% de óxido de cromo) y Monofrax E (75% de óxido de cromo) por la Sociedad RHI AG.

Cuando la apertura de colada está situada a nivel de una pared lateral de la cuba, los bloques refractarios forman las paredes laterales de la cuba en contacto con el vidrio fundido, y los bloques refractarios que forman o rodean la o cada abertura de colada son preferentemente de un material refractario de alto tenor en circón, siendo los bloques refractarios que forman la solera, preferentemente, de un material refractario que contiene al menos 20% de óxido de cromo. En una configuración de tales características, el conjunto de la solera es, en efecto, muy escasamente corroído.

Cuando la abertura de colada está situada en la solera de la cuba, al menos una parte de los bloques refractarios que forman la solera son, preferentemente, de un material refractario de alto tenor en circón. Se trata preferentemente de bloques refractarios situados en la proximidad de la abertura de la colada. Los otros bloques refractarios que forman la solera son entonces preferentemente de un material refractario que contiene al menos 20% de óxido de cromo.

Además de la cuba, el horno puede comprender, o no, una sobre estructura. La mezcla vitrificable está normalmente repartida de manera homogénea sobre la superficie del baño de vidrio con ayuda de un dispositivo mecánico, constituyendo así una pantalla térmica que limita la temperatura por encima del baño de vidrio, de modo tal que la presencia de una sobre estructura no siempre es necesaria.

Los electrodos están sumergidos en el vidrio fundido. Pueden estar suspendidos de manera que entren en el baño de vidrio por encima, estar instalados en la solera, o aún estar instalados en las paredes laterales de la cuba. Las dos primeras opciones son por lo general preferidas para las cubas de grandes dimensiones, a fin de repartir lo mejor posible el calentado del baño de vidrio.

Los electrodos son preferentemente de molibdeno, o eventualmente de óxido de estaño. El paso del electrodo de molibdeno a través de la solera se hace preferentemente por intermedio de un porta electrodo de acero enfriado al agua.

El vidrio fundido presenta preferentemente una estructura química que comprende los siguientes componentes, en un tenor ponderal que varía en los límites definidos a continuación:

30	SiO2	39-46%, preferentemente 40-45%
	Al2O3	16-27%, preferentemente 18-26%
	CaO	6-20%, preferentemente 8-18%
	MgO	0,5-5%, preferentemente 0,5-3%
	Na2O+K2O	9-15%, preferentemente 10-13%
35	Fe2O3	1,5-15%, preferentemente 3-8%

B ₂ O ₃	0-2%, preferentemente 0%
P ₂ O ₅	0,3%, preferentemente 0-1%
TiO ₂	0-2%, preferentemente 0,1-1%.

La suma de los tenores de sílice y alúmina está preferentemente comprendida
 5 entre 57 y 70%, en particular entre 62 y 68%. El tenor de alúmina está por lo general
 comprendido en un campo que va de 20 a 25%, en particular de 21 a 24%.

El tenor de sílice está convenientemente comprendido en un campo que va de 40
 a 44%.

El tenor de magnesio es convenientemente de cómo máximo 3%, aún 2,5%, a fin
 10 de minimizar la temperatura de líquidus, y por ende la temperatura de hilado, de manera
 de optimizar la duración de vida de los centrifugadores.

El tenor de cal está preferentemente comprendido en un campo que va de 10 a
 17%, en particular de 12 a 16%. La suma de los tenores de cal y magnesio está, por su
 parte, comprendida en un campo que va de 14 a 20%, en particular de 15 a 18%.
 15 Preferentemente, el tenor de óxido de bario es de cómo máximo 1%, en particular 0,5%.
 El tenor de óxido de estroncio es por su parte, preferentemente de como máximo 1%, aún
 0,5%, y mismo 0,1%, o aún nulo.

El tenor total de óxidos alcalinos (soda y potasa) es preferentemente de cómo
 máximo 13%, aún 12%. El tenor de Na₂O está convenientemente comprendido en un
 20 campo que va de 4 a 9%, en particular de 5 a 8%, en tanto que el tenor de K₂O está
 convenientemente comprendido en un campo que va de 3 a 6%.

El óxido de hierro tiene un impacto positivo sobre la nucleación y el crecimiento de
 los gérmenes a baja temperatura, y por ende sobre la resistencia en temperatura de la
 lana mineral, siempre sin penalizar la temperatura al líquidus. Su tenor total (expresada
 25 bajo la forma Fe₂O₃, ya sea que el hierro esté bajo forma férrica o ferrosa) es
 preferentemente de al menos 4%, aún 5% y/o de cómo máximo 7% o 6%. El redox, que
 corresponde a la relación entre el tenor en óxido de hierro ferroso y el tenor total de óxido
 de hierro, está por lo general comprendido en un campo que va de 0,1 a 0,7. Las redox
 elevadas confieren al baño de vidrio una muy fuerte absorción en los campos del visible y
 30 del cercano infrarrojo, disminuyendo así la temperatura de solera, y aumentando los
 movimientos de convección dentro del horno.

P₂O₅ puede ser utilizado, en tenores comprendidas entre 0 y 3%, en particular
 entre 0,1 y 1,2% para aumentar la biosolubilidad en PH neutro. El óxido de titanio procura
 un efecto muy sensible sobre la nucleación a alta y a baja temperatura de espinelas en la
 35 matriz vítrea. Un tenor del orden de 1% o menos puede resultar conveniente.

El tenor ponderal de óxido de cromo en el vidrio fundido (antes de la etapa de hilado) es preferentemente de cómo máximo 0,03%, en particular 0,02%, aún 0,01% y mismo 0,005% (50ppm). Resultó en efecto que, más allá de estos tenores, la temperatura al líquidus del vidrio aumentaba muy fuertemente, generando la obturación de los orificios mencionados. Para ello, la mezcla vitrificable empleada no contendrá por lo general óxido de cromo más que bajo la forma de rastros (algunas decenas de ppm).

Preferentemente, el tenor total de SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 (hierro total) es de al menos 90%, en particular 95% y mismo 97 o 98%.

Estos compuestos están bien adaptados al procedimiento de hilado por centrifugación interna, con una viscosidad a la temperatura de 1400°C por lo general de más de 40 poises, en particular del orden de 50 a 100 poises (1 poise = 0,1Pa.s).

Estos compuestos presentan temperaturas de transición vítrea elevadas, en particular superiores a 600°C, en particular superiores o iguales a 650°C. Su temperatura superior de recocción (annealing point) es por lo general ampliamente superior a 600°C, en particular del orden de 670°C o más, a menudo de 700°C o más.

La etapa de hilado es preferentemente realizada por centrifugación interna, por ejemplo según lo indicado en la solicitud WO 93/02977. Los compuestos están en efecto bien adaptados a este modo de hilado, siendo sus paliers de trabajo (correspondiente a la diferencia entre la temperatura a la cual el logaritmo decimal de la viscosidad vale 2,5 y la temperatura al líquidus) en general de al menos 50°C, aún 100°C y mismo 150°C. Las temperaturas al líquidus son poco elevadas, por lo general de cómo máximo 1200°C, aún 1150°C, y compatibles con la utilización de centrifugadores. El procedimiento de centrifugación interna pone en marcha centrifugadores, también denominados platos de hilado, que giran a gran velocidad, y perforados de orificios en su periferia. El vidrio fundido es encaminado por gravedad al centro del centrifugador y, bajo el efecto de la fuerza centrífuga, es eyectado a través de orificios para formar los hilos de vidrio, los cuales son estirados hacia abajo por chorros de gas caliente emitidos por los quemadores. Las fibras obtenidas son ligadas entre ellas por medio de un compuesto de encolado pulverizado en su superficie, antes de ser recepcionados y acondicionados para brindar diversos productos de lana mineral, teles como rollos o paneles.

La invención tiene asimismo por objeto hornos eléctricos especialmente adaptados a la puesta en obra del procedimiento conforme a la invención, en particular un horno para la fusión eléctrica del vidrio que comprende una cuba de bloques refractarios y al menos dos electrodos, dicha cuba comprende paredes laterales y una solera, caracterizado por que los bloques refractarios que forman dichas paredes laterales de la cuba en contacto

con el vidrio fundido son de un material que comprende al menos 60% en peso de óxido de circonio y menos de 5% en peso de óxido de cromo, y por que al menos una parte, en particular la totalidad, de los bloques refractarios que forman dicha solera son de un material que comprende al menos 20% de óxido de cromo.

5 Preferentemente, el horno comprende asimismo al menos una abertura de colada, en particular situada en la solera de la cuba, o a nivel de una pared lateral.

Las características preferidas evocadas anteriormente en relación con el procedimiento según la invención son evidentemente aplicables al horno conforme a la invención, y no son repetidas aquí para ser más concisos.

10 La invención tiene, por último, por objeto una lana mineral obtenida por el procedimiento conforme a la invención, en particular una lana mineral que comprende fibras de vidrio cuya composición química comprende los siguientes componentes, en un tenor ponderal que varía dentro de los límites definidos a continuación:

	SiO2	39-55%
15	Al2O3	16-27%
	CaO	3-35%
	MgO	0-5%
	Na2O+K2O	9-17%
	Fe2O3	0-15%
20	B2O3	0-8%
	ZrO2	0,05-1%.

Las fibras de vidrio presentan preferentemente una composición química que comprende los siguientes componentes, en un tenor ponderal que varía dentro de los límites definidos a continuación:

25	SiO2	39-46%, preferentemente 40-45%
	Al2O3	16-27%, preferentemente 18-26%
	CaO	6-20%, preferentemente 8-18%
	MgO	0,5-5%, preferentemente 0,5-3%
	Na2O+K2O	9-15%, preferentemente 10-13%
30	Fe2O3	1,5-15%, preferentemente 3-8%
	B2O3	0-2%, preferentemente 0%
	P2O5	0,3%, preferentemente 0-1%
	TiO2	0-2%, preferentemente 0,1-1%
	ZrO2	0,5-1%, preferentemente 0,1-0,8%.

35 La suma de los tenores de sílice y alúmina está preferentemente

comprendida entre 57 y 70%, en particular entre 62 y 68%. El tenor de alúmina está por lo general comprendido en un campo que va de 20 a 25%, en particular de 21 a 24%.

El tenor de sílice está convenientemente comprendido en un campo que va de 40 a 44%.

- 5 El tenor de magnesio es convenientemente de cómo máximo 3%, aún 2,5%, a fin de minimizar la temperatura al líquido, y por ende la temperatura de hilado, de manera de optimizar la duración de vida de los centrifugadores.

- El tenor de cal está preferentemente comprendido en un campo que va de 10 a 17%, en particular de 12 a 16%. La suma de los tenores de cal y magnesio está, por su parte, comprendida en un campo que va de 14 a 20%, en particular de 15 a 18%. Preferentemente, el tenor de óxido de bario es de cómo máximo 1%, en particular 0,5%. El tenor de óxido de estroncio es por su parte, preferentemente de cómo máximo 1%, aún 0,5%, y mismo 0,1%, o aún nulo.

- 15 El tenor total de óxidos alcalinos (soda y potasa) es preferentemente de cómo máximo 13%, aún 12%. El tenor de Na_2O está convenientemente comprendido en un campo que va de 4 a 9%, en particular de 5 a 8%, en tanto que el tenor de K_2O está convenientemente comprendido en un campo que va de 3 a 6%.

- El óxido de hierro tiene un impacto positivo sobre la nucleación y el crecimiento de los gérmenes a baja temperatura, y por ende sobre la resistencia en temperatura de la lana mineral, siempre sin penalizar la temperatura al líquido. Su tenor total (expresado bajo la forma Fe_2O_3 , ya sea que el hierro esté bajo forma férrica o ferrosa) es preferentemente de al menos 4%, aún 5% y/o de como máximo 7% o 6%.

- 25 P_2O_5 puede ser utilizado, en tenores comprendidos entre 0 y 3%, en particular entre 0,1 y 1,2% para aumentar la biosulubilidad en PH neutro. El óxido de titanio procura un efecto muy sensible sobre la nucleación a alta y a baja temperatura de espinelas en la matriz vitrosa. Un tenor del orden de 1% o menos puede resultar conveniente.

- El tenor ponderal de óxido de cromo en el vidrio fundido (antes de la etapa de hilado) es preferentemente de cómo máximo 0,03%, en particular 0,02%, aún 0,01% y mismo 0,005% (50ppm). Resultó en efecto que, más allá de estos tenores, la temperatura al líquido del vidrio aumentaba muy fuertemente, generando la obturación de los orificios mencionados. Para ello, la mezcla vitrificable empleada no contendrá por lo general óxido de cromo más que bajo la forma de rastros (algunas decenas de ppm).

- 35 El tenor en circón está preferentemente comprendido en un campo que va de 0,1 a 0,8%, en particular de 0,2 a 0,6%, aún de 0,3 a 0,5%. La presencia de circón en el vidrio puede mejorar la resistencia en temperatura y al fuego de las fibras, aún a bajo tenor.

Preferentemente, el tenor total de SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 (hierro total) es de al menos 90%, en particular 95% y mismo 97 o 98%.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de lana mineral que comprende:

- una etapa de fusión que permite obtener un vidrio fundido cuya composición química comprende los siguientes componentes, en un tenor ponderal que varía dentro de los límites definidos a continuación:

5

10

SiO2	39-55%
Al2O3	16-27%
CaO	3-35%
MgO	0-5%
Na2O+K2O	9-17%
Fe2O3	0-15%
B2O3	0-8%

15

siendo dicha etapa de fusión realizada por fusión eléctrica en un horno que comprende una cuba de bloques refractarios y al menos dos electrodos sumergidos en el vidrio fundido, al menos uno de dichos bloques refractarios, en contacto con dicho vidrio fundido, siendo de un material que comprende al menos 60% en peso de óxido de circonio y menos de 5% en peso de óxido de cromo; luego

- una etapa de hilado de dicho vidrio fundido.

20

2. Procedimiento según la reivindicación 1, tal que el vidrio fundido presenta una estructura química que comprende los siguientes componentes, en un tenor ponderal que varía en los límites definidos a continuación:

25

30

SiO2	39-46%
Al2O3	16-27%
CaO	6-20%
MgO	0,5-5%
Na2O+K2O	9-15%
Fe2O3	1,5-15%
B2O3	0-2%
P2O5	0,3%
TiO2	0-2%.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, tal que al menos uno de los bloques refractarios, en contacto con el vidrio fundido, es de un material que comprende al menos 85% en peso de óxido de circonio y menos de 1% en peso de óxido

de cromo.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, tal que los bloques refractarios que forman las paredes laterales de la cuba en contacto con el vidrio fundido son de un material que comprende al menos 60% en peso de óxido de circonio y menos
5 de 5% en peso de óxido de cromo.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, tal que al menos una parte, y en particular la totalidad de los bloques refractarios que forman la solera son de un material refractario que contiene al menos 20% de óxido de cromo.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, tal que los bloques
10 del material que comprende al menos 60% en peso de óxido de circonio y menos de 5% en peso de óxido de cromo son de cerámica triturada, de cemento refractario o son bloques electro fundidos.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, tal que la cuba del horno comprende al menos una abertura de colada situada en la solera de la cuba.

8. Procedimiento según la reivindicación anterior, tal que al menos una parte de los
15 bloques refractarios que forman la solera son de material que comprende al menos 60% en peso de óxido de circonio y menos de 5% en peso de óxido de cromo, siendo los otros bloques refractarios que forman la solera de un material refractario que contiene al menos 20% de óxido de cromo.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, tal que, estando la
20 apertura de colada situada a nivel de una pared lateral de la cuba, los bloques refractarios que forman las paredes laterales de la cuba en contacto con el vidrio fundido, y los bloques refractarios que forman o rodean la o cada abertura de colada son de un material refractario que contiene al menos 20% de óxido de cromo.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, tal que la etapa de
25 hilado es realizada por centrifugación interna.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, tal que antes de la etapa de hilado, el vidrio fundido contiene un tenor ponderal de óxido de cromo de cómo máximo 0,03%, en particular 0,01%.

12. Horno para la fusión eléctrica del vidrio que comprende una cuba de bloques
30 refractarios y al menos dos electrodos, dicha cuba comprende paredes laterales y una solera, caracterizado por que los bloques refractarios que forman dichas paredes laterales de la cuba en contacto con el vidrio fundido son de un material que comprende al menos 60% en peso de óxido de circonio y menos de 5% en peso de óxido de cromo, y por que
35 al menos una parte de los bloques refractarios que forman dicha solera son de un material

que comprende al menos 20% de óxido de cromo.

13. Horno según la reivindicación anterior, que comprende al menos una abertura de colada, en particular situada en la solera de la cuba.

14. Horno según la reivindicación anterior, tal que al menos una parte de los bloques refractarios que forman la solera son de un material que comprende al menos 60% en peso de óxido de circonio y menos de 5% en peso de óxido de cromo, siendo los otros bloques refractarios que forman la solera de un material refractario que comprende al menos 20% de óxido de cromo.

15. Lana mineral que comprende fibras de vidrio cuya composición química comprende los siguientes componentes, en un tenor ponderal que varía dentro de los límites definidos a continuación:

	SiO2	39-55%
	Al2O3	16-27%
	CaO	3-35%
15	MgO	0-5%
	Na2O+K2O	9-17%
	Fe2O3	0-15%
	B2O3	0-8%
	ZrO2	0,05-1%.

20

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
1 août 2013 (01.08.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/110897 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C03B 5/027 (2006.01) *F27D 1/00* (2006.01)
C03B 5/43 (2006.01) *C03B 37/04* (2006.01)
C03C 13/00 (2006.01) *C03C 13/06* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2013/050152

(22) Date de dépôt international :
25 janvier 2013 (25.01.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1250796 27 janvier 2012 (27.01.2012) FR

(71) Déposant : SAINT-GOBAIN ISOVER [FR/FR]; 18 avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs : BEAUFILS, Sébastien; 24 rue Saint-Remy, F-60190 Cernoy (FR). CLATOT, Richard; 79 rue du Général de Gaulle, F-60700 Fleurines (FR).

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

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : METHOD FOR PRODUCING MINERAL WOOL

(54) Titre : PROCEDE DE PRODUCTION DE LAINE MINERALE

(57) Abstract : The subject matter of the invention is a method for producing mineral wool comprising: a melting step used to obtain molten glass whereof the chemical composition comprises the following components, in an amount by weight varying within the limits defined as follows: SiO₂ 39-55% Al₂O₃ 16-27% CaO 3-35% MgO 0-5% Na₂O+K₂O 9-17% Fe₂O₃ 0-15% B₂O₃ 0-8%, said melting step being carried out by electric melting in a furnace comprising a vessel made from refractory blocks and at least two electrodes submerged in the molten glass, at least one of said refractory blocks in contact with said molten glass being made from a material comprising at least 60% by weight of zirconium oxide and less than 5% by weight of chromium oxide, followed by a step of drawing said molten glass. The mineral wool thus obtained contains between 0.05% and 1% by weight of ZrO₂.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet un procédé de fabrication de laine minérale comprenant: une étape de fusion permettant d'obtenir un verre fondu dont la composition chimique comprend les constituants suivants, en une teneur pondérale variant dans les limites ci-après définies: SiO₂ 39-55% Al₂O₃ 16-27% CaO 3-35% MgO 0-5% Na₂O+K₂O 9-17% Fe₂O₃ 0-15% B₂O₃ 0-8% ladite étape de fusion étant réalisée par fusion électrique dans un four comprenant une cuve en blocs réfractaires et au moins deux électrodes immergées dans le verre fondu, au moins un desdits blocs réfractaires, en contact avec ledit verre fondu, étant en un matériau comprenant au moins 60% en poids d'oxyde de zirconium et moins de 5% en poids d'oxyde de chrome, puis une étape de fibrage du dit verre fondu. La laine minérale ainsi obtenue contient de 0.05 à 1% pds de ZrO₂.

WO 2013/110897 A1

PROCEDE DE PRODUCTION DE LAINE MINERALE

L'invention se rapporte au domaine de la fusion du
5 verre. Elle concerne plus précisément la fusion électrique
de verre destiné à être transformé en laine minérale par
fibrage.

Il est connu de la demande WO 00/17117 des
compositions de verre aptes à être fibrées par un procédé
10 de centrifugation interne, c'est-à-dire ayant recours à des
centrifugeurs tournant à grande vitesse et percés
d'orifices. Ces compositions se caractérisent en
particulier par une teneur élevée en alumine (de 16 à 27%)
et une teneur élevée en oxydes alcalins (10 à 17%), la
15 teneur en silice allant de 39 à 55%. Les laines minérales
ainsi produites présentent des propriétés thermiques
(notamment de résistance au feu et aux températures
élevées) nettement améliorées par rapport à la laine de
verre de composition standard. Ce type de verre peut être
20 fondu dans des fours à flammes ou électriques.

Les fours électriques comprennent une cuve
comprenant des parois latérales et une sole constituées de
blocs en matériaux réfractaires, et sont dotés d'électrodes
amenant un courant électrique au sein du verre fondu. Ce
25 dernier, capable de conduire l'électricité, est chauffé par
effet Joule, la masse de verre en fusion constituant la
résistance.

Lors de la fusion du type de verre précédemment
cité, la cuve des fours électrique est généralement
30 constituée de blocs réfractaires à base d'oxyde de chrome
ou comprenant une teneur élevée en oxyde de chrome (au

moins 10% en poids). A titre d'exemples, on peut citer la
gamme de réfractaires commercialisés sous la marque
Zirchrom® par la Société Européenne des Produits
Réfractaires (SEPR), qui contiennent par exemple 30% en
5 poids d'oxyde de chrome (Zirchrom® 30) ou 83,5% d'oxyde de
chrome (Zirchrom® 85), ou encore les réfractaires vendus
sous la référence Monofrax K-3 (28% d'oxyde de chrome) et
Monofrax E (75% d'oxyde de chrome) par la société RHI AG.

Ces réfractaires sont employés du fait de leur très
10 grande résistance à la corrosion par le verre fondu, y
compris dans les gammes de températures très élevées
rencontrées lors de la fusion électrique de ce type de
verres (jusqu'à 1800°C et au-delà dans certaines parties du
four).

15 Les inventeurs ont toutefois observé que dans de
telles conditions de production, les orifices des
centrifugeurs étaient rapidement obturés par du verre
dévitrifié, rendant lesdits centrifugeurs inutilisables et
nécessitant leur remplacement.

20 L'invention a pour but d'obvier à ces inconvénients
en proposant un procédé de fabrication de laine minérale
comprenant :

- une étape de fusion permettant d'obtenir un verre
fondu dont la composition chimique comprend les
25 constituants suivants, en une teneur pondérale
variant dans les limites ci-après définies :

	SiO ₂	39-55%
	Al ₂ O ₃	16-27%
	CaO	3-35%
30	MgO	0-5%

$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	9-17%
Fe_2O_3	0-15%
B_2O_3	0-8%

ladite étape de fusion étant réalisée par fusion électrique
5 dans un four comprenant une cuve en blocs réfractaires et
au moins deux électrodes immergées dans le verre fondu, au
moins un desdits blocs réfractaires, en contact avec ledit
verre fondu, étant en un matériau comprenant au moins 60%
en poids d'oxyde de zirconium et moins de 5% en poids
10 d'oxyde de chrome, puis,

- une étape de fibrage dudit verre fondu.

Par « fusion électrique », on entend que le verre
est fondu par effet Joule, au moyen d'électrodes immergées
dans le bain de verre, à l'exclusion de toute utilisation
15 d'autres moyens de chauffage, tels que des flammes.

L'utilisation, dans au moins une partie de la cuve,
de réfractaires à haute teneur en zircone et pauvres en
oxyde de chrome permet d'éviter tout bouchage des orifices
des centrifugeurs. Ces réfractaires sont appelés dans la
20 suite de la description « matériaux réfractaires à haute
teneur en zircone ».

Il s'est avéré que lors de l'utilisation de
réfractaires à base d'oxyde de chrome, l'usure progressive
des réfractaires, même de très faible ampleur, pollue le
25 verre fondu avec des traces d'oxyde de chrome, lesquelles
ont pour effet, dans ce type de verre particulier,
d'augmenter très fortement sa température au liquidus.
Cette dernière peut alors passer au-dessus de la
température au niveau des points froids des centrifugeurs,
30 de l'ordre de 1160°C, provoquant une dévitrification du

verre dans ces zones les plus froides et donc le bouchage des orifices.

Par exemple, un verre contenant 43,3% de SiO_2 , 21,4% d' Al_2O_3 , 5,9% de Fe_2O_3 , 15,0% de CaO , 2,5% de MgO , 7,2% de Na_2O et 3,95% de K_2O possède une température au liquidus de 1150°C. Cette température passe à 1200°C après ajout de seulement 100 ppm de Cr_2O_3 et à 1240°C après ajout de 200 ppm de Cr_2O_3 .

La teneur en oxyde de zirconium des matériaux à haute teneur en zircone est de préférence d'au moins 85%, notamment 90% et même 92%, afin d'optimiser la résistance du matériau à la corrosion par le verre fondu. Il s'agit, comme pour l'ensemble des teneurs précisées dans le présent texte, de teneurs pondérales.

Selon un mode de réalisation moins préféré, la teneur en oxyde de zirconium peut être comprise entre 60 et 70%. Il peut par exemple s'agir de réfractaires en zircon (ZrSiO_4). Compte tenu de leur moins bonne résistance à haute température, ces réfractaires seront de préférence disposés au niveau de la sole du four.

La teneur en oxyde de chrome est avantageusement d'au plus 1%, notamment 0,5%. Elle est même de préférence nulle, ou en tout état de cause à l'état de traces.

Le matériau réfractaire à haute teneur en zircone comprend de préférence d'autres oxydes que ZrO_2 , car les cristaux de ZrO_2 présentent, du fait de changements de phase cristallographique, des caractéristiques de dilatation anormales susceptibles de dégrader les propriétés mécaniques des produits en zircone. De ce fait, le matériau réfractaire à haute teneur en zircone comprend de préférence au moins un oxyde dit « stabilisateur » choisi parmi SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , P_2O_5 , Na_2O , CaO , MgO , SrO ,

BaO. La teneur en oxyde stabilisateur est typiquement comprise dans un domaine allant de 2 à 7%.

Les blocs du matériau réfractaire à haute teneur en zirconne peuvent être par exemple en céramique frittée, en
5 béton réfractaire ou encore être des blocs électro-fondus (obtenus par fusion dans un four à arc d'un mélange de matières premières, suivie d'un coulage dans un moule et d'une étape de recuisson).

Les blocs en céramique frittée sont de préférence en
10 zirconne stabilisée à l'aide de MgO. Ils comprennent de préférence au moins 92% de ZrO_2 , 2 à 5% de MgO, 1 à 3% de SiO_2 . A titre d'exemples, on peut citer les réfractaires commercialisés sous les références Ziral 94 par la société Savoie Réfractaires, Zettral 95 GR par la société RHI Glas
15 GmbH ou encore 3004 par la société Zircoa.

Les bétons réfractaires comprennent de préférence 2 à 4% de CaO, et moins de 1% de SiO_2 , Al_2O_3 et TiO_2 . Il peut s'agir par exemple du produit commercialisé sous la référence 0878 par la société Zircoa.

20 Lorsqu'il est sous forme de bloc électro-fondu, le matériau réfractaire à haute teneur en zirconne comprend de préférence les oxydes SiO_2 , Na_2O et Al_2O_3 , et présente notamment la composition chimique suivante :

	ZrO_2	> 92%
25	SiO_2	2-6,5%
	Na_2O	0,1-1,0%
	Al_2O_3	0,4-1,2%
	$Fe_2O_3+TiO_2$	< 0,6%
	P_2O_5	< 0,05%

A titre d'exemple, on peut citer les réfractaires commercialisés sous la référence ER 1195 par la société SEPR, qui sont des blocs contenant environ 94% de ZrO_2 , 4 à 5% de SiO_2 , environ 1% de Al_2O_3 et 0,3% de Na_2O .

5 La résistivité électrique du matériau réfractaire à haute teneur en zircone est de préférence d'au moins 30 $\Omega.cm$, voire 50 $\Omega.cm$ à 1500°C pour une fréquence de 100 Hz, afin de stabiliser la consommation électrique lors de la fusion du verre et d'éviter tout court-circuit dans
10 les réfractaires, susceptible d'entraîner leur dégradation.

La cuve du four comprend généralement au moins une ouverture de coulée, située dans la sole de la cuve, ou au niveau d'une paroi latérale. Dans ce dernier cas, l'ouverture est généralement située dans la partie basse
15 d'une des parois.

Les blocs réfractaires à haute teneur en zircone seront préférentiellement disposés dans les parties de la cuve en contact avec du verre fondu à très haute température (par exemple au-dessus de 1600°C ou 1700°C)
20 et/ou soumis à de forts courants de convection.

De préférence, les blocs réfractaires formant les parois latérales de la cuve en contact avec le verre fondu sont en un matériau réfractaire à haute teneur en zircone. C'est en effet au niveau des parois que le degré de
25 corrosion des réfractaires par le verre fondu est parmi les plus élevés, du fait de forts mouvements de convection entre les parois latérales et les électrodes.

Il a été observé qu'au moins une partie de la sole est généralement assez faiblement corrodée, et le choix
30 d'un réfractaire à base d'oxyde de chrome, à la fois plus durable et moins coûteux, est alors particulièrement appréciable. De ce fait, au moins une partie, et notamment

la totalité, des blocs réfractaires formant la sole sont avantageusement en un matériau réfractaire contenant au moins 20% d'oxyde de chrome.

A titre d'exemples, on peut citer la gamme de réfractaires commercialisés sous la marque Zirchrom® par la Société Européenne des Produits Réfractaires (SEPR), qui contiennent par exemple 30% en poids d'oxyde de chrome (Zirchrom® 30) ou 83,5% d'oxyde de chrome (Zirchrom® 85), ou encore les réfractaires vendus sous la référence Monofrax K-3 (28% d'oxyde de chrome) et Monofrax E (75% d'oxyde de chrome) par la société RHI AG.

Lorsque l'ouverture de coulée est située au niveau d'une paroi latérale de la cuve, les blocs réfractaires formant les parois latérales de la cuve en contact avec le verre fondu et les blocs réfractaires formant ou entourant la ou chaque ouverture de coulée sont de préférence en un matériau réfractaire à haute teneur en zircone, les blocs réfractaires formant la sole étant, de préférence, en un matériau réfractaire contenant au moins 20% d'oxyde de chrome. Dans une telle configuration, la totalité de la sole est en effet très faiblement corrodée.

Lorsque l'ouverture de coulée est située dans la sole de la cuve, au moins une partie des blocs réfractaires formant la sole sont, de préférence, en un matériau réfractaire à haute teneur en zircone. Il s'agit de préférence des blocs réfractaires situés à proximité de l'ouverture de coulée. Les autres blocs réfractaires formant la sole sont alors de préférence en un matériau réfractaire contenant au moins 20% d'oxyde de chrome.

Outre la cuve, le four peut comprendre, ou ne pas comprendre, une superstructure. Le mélange vitrifiable est normalement réparti de manière homogène sur la surface du

bain de verre à l'aide d'un dispositif mécanique, et constitue ainsi un écran thermique limitant la température au-dessus du bain de verre, si bien que la présence d'une superstructure n'est pas toujours nécessaire.

5 Les électrodes sont immergées dans le verre fondu. Elles peuvent être suspendues de manière à plonger dans le bain de verre par le dessus, être installées dans la sole, ou encore être installées dans les parois latérales de la cuve. Les deux premières options sont généralement
10 préférées pour les cuves de grandes dimensions afin de répartir au mieux le chauffage du bain de verre.

Les électrodes sont de préférence en molybdène, voire éventuellement en oxyde d'étain. Le passage de l'électrode en molybdène à travers la sole se fait de
15 préférence par l'intermédiaire d'un porte-électrode en acier refroidi à l'eau.

Le verre fondu présente de préférence une composition chimique comprenant les constituants suivants, en une teneur pondérale variant dans les limites ci-après
20 définies :

	SiO ₂	39-46%, de préférence 40-45%
	Al ₂ O ₃	16-27%, de préférence 18-26%
	CaO	6-20%, de préférence 8-18%
	MgO	0,5-5%, de préférence 0,5-3%
25	Na ₂ O+K ₂ O	9-15%, de préférence 10-13%
	Fe ₂ O ₃	1,5-15%, de préférence 3-8%
	B ₂ O ₃	0-2%, de préférence 0%
	P ₂ O ₅	0-3%, de préférence 0-1%
	TiO ₂	0-2%, de préférence 0,1-1%.

La somme des teneurs en silice et alumine est de préférence comprise entre 57 et 70%, notamment entre 62 et 68%. La teneur en alumine est de préférence comprise dans un domaine allant de 20 à 25%, notamment de 21 à 24%.

5 La teneur en silice est avantageusement comprise dans un domaine allant de 40 à 44%.

La teneur en magnésie est avantageusement d'au plus 3%, voire 2,5%, afin de minimiser la température au liquidus, et donc la température de fibrage, de manière à
10 optimiser la durée de vie des centrifugeurs.

La teneur en chaux est de préférence comprise dans un domaine allant de 10 à 17%, notamment de 12 à 16%. La somme des teneurs en chaux et magnésie est quant à elle de préférence comprise dans un domaine allant de 14 à 20%,
15 notamment de 15 à 18%. De préférence, la teneur en oxyde de baryum est d'au plus 1%, notamment 0,5%. La teneur en oxyde de strontium est quant à elle de préférence d'au plus 1%, voire 0,5% et même 0,1% ou encore nulle.

La teneur totale en oxydes alcalins (soude et
20 potasse) est de préférence d'au plus 13%, voire 12%. La teneur en Na_2O est avantageusement comprise dans un domaine allant de 4 à 9%, notamment de 5 à 8%, tandis que la teneur en K_2O est avantageusement comprise dans un domaine allant de 3 à 6%.

25 L'oxyde de fer a un impact positif sur la nucléation et la croissance de germes à basse température, et donc sur la tenue en température de la laine minérale, tout en ne pénalisant pas la température au liquidus. Sa teneur totale (exprimée sous la forme Fe_2O_3 , que le fer soit sous forme
30 ferrique ou ferreuse) est de préférence d'au moins 4%, voire 5% et/ou d'au plus 7% ou 6%. Le rédox, qui correspond au rapport entre la teneur en oxyde de fer ferreux et la

teneur totale en oxyde de fer, est généralement compris dans un domaine allant de 0,1 à 0,7. Des rédox élevés confèrent au bain de verre une très forte absorption dans les domaines du visible et du proche infrarouge, diminuant de ce fait la température de sole, et augmentant les mouvements de convection dans le four.

P_2O_5 peut être utilisé, à des teneurs comprises entre 0 et 3 %, notamment entre 0,1 et 1,2 % pour augmenter la biosolubilité à pH neutre. L'oxyde de titane procure un effet très sensible sur la nucléation à haute et à basse température de spinelles dans la matrice vitreuse. Une teneur de l'ordre de 1 % ou moins peut se révéler avantageuse.

La teneur pondérale en oxyde de chrome dans le verre fondu (avant l'étape de fibrage) est de préférence d'au plus 0,03%, notamment 0,02%, voire 0,01%, et même 0,005% (50ppm). Il est en effet apparu qu'au-delà de ces teneurs, la température au liquidus du verre augmentait trop fortement, générant l'obturation des orifices susmentionnés. Pour ce faire, le mélange vitrifiable employé ne contiendra généralement de l'oxyde de chrome que sous forme de traces (quelques dizaines de ppm).

De préférence, la teneur totale en SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 (fer total) est d'au moins 90%, notamment 95% et même 97 ou 98%.

Ces compositions sont bien adaptées au procédé de fibrage par centrifugation interne, avec une viscosité à la température de 1400°C généralement de plus de 40 poises, notamment de l'ordre de 50 à 100 poises (1 poise = 0,1Pa.s).

Ces compositions présentent des températures de transition vitreuse élevées, notamment supérieures à 600°C,

en particulier supérieures ou égales à 650°C. Leur température supérieure de recuisson (annealing point) est généralement largement supérieure à 600°C, notamment de l'ordre de 670°C ou plus, souvent de 700°C ou plus.

5 L'étape de fibrage est de préférence réalisée par centrifugation interne, par exemple selon l'enseignement de la demande WO 93/02977. Les compositions sont en effet bien adaptées à ce mode de fibrage, leurs paliers de travail (correspondant à la différence entre la température à
10 laquelle le logarithme décimal de la viscosité vaut 2,5 et la température au liquidus) étant généralement d'au moins 50°C, voire 100°C et même 150°C. Les températures au liquidus sont peu élevées, généralement d'au plus 1200°C, voire 1150°C, et compatibles avec l'utilisation de
15 centrifugeurs. Le procédé de centrifugation interne met en œuvre des centrifugeurs, aussi appelés assiettes de fibrage, tournant à grande vitesse et percés d'orifices à leur périphérie. Le verre fondu est acheminé par gravité au centre du centrifugeur, et, sous l'effet de la force
20 centrifuge, est éjecté au travers des orifices pour former des filets de verre, lesquels sont étirés vers le bas par des jets de gaz chauds émis par des brûleurs. Les fibres obtenues sont liées entre elles à l'aide d'une composition d'encollage pulvérisée à leur surface, avant d'être
25 réceptionnées et mises en forme pour donner divers produits de laine minérales, comme des rouleaux ou des panneaux.

L'invention a également pour objet des fours électriques spécialement adaptés à la mise en œuvre du procédé selon l'invention, notamment un four pour la fusion
30 électrique du verre comprenant une cuve en blocs réfractaires et au moins deux électrodes, ladite cuve comprenant des parois latérales et une sole, caractérisé en

ce que les bloc réfractaires formant lesdites parois latérales de la cuve en contact avec le verre fondu sont en un matériau comprenant au moins 60% en poids d'oxyde de zirconium et moins de 5% en poids d'oxyde de chrome et en
5 ce qu'au moins une partie, notamment la totalité, des blocs réfractaires formant ladite sole sont en un matériau comprenant au moins 20% d'oxyde de chrome.

De préférence, le four comprend également au moins une ouverture de coulée, notamment située dans la sole de
10 la cuve ou au niveau d'une paroi latérale.

Les caractéristiques préférées évoquées précédemment en relation avec le procédé selon l'invention sont bien évidemment applicables au four selon l'invention, et ne sont pas répétées ici dans un souci de concision.

15 L'invention a enfin pour objet une laine minérale obtenue par le procédé selon l'invention, notamment une laine minérale comprenant des fibres de verre dont la composition chimique comprend les constituants suivants, en une teneur pondérale variant dans les limites ci-après
20 définies :

	SiO ₂	39-55%
	Al ₂ O ₃	16-27%
	CaO	3-35%
	MgO	0-5%
25	Na ₂ O+K ₂ O	9-17%
	Fe ₂ O ₃	0-15%
	B ₂ O ₃	0-8%
	ZrO ₂	0,05-1%.

Les fibres de verre présentent de préférence une
30 composition chimique comprenant les constituants suivants,

en une teneur pondérale variant dans les limites ci-après définies :

	SiO ₂	39-46%, de préférence 40-45%
	Al ₂ O ₃	16-27%, de préférence 18-26%
5	CaO	6-20%, de préférence 8-18%
	MgO	0,5-5%, de préférence 0,5-3%
	Na ₂ O+K ₂ O	9-15%, de préférence 10-13%
	Fe ₂ O ₃	1,5-15%, de préférence 3-8%
	B ₂ O ₃	0-2%, de préférence 0%
10	P ₂ O ₅	0-3%, de préférence 0-1%
	TiO ₂	0-2%, de préférence 0,1-1%
	ZrO ₂	0,05-1%, de préférence 0,1-0,8%.

La somme des teneurs en silice et alumine est de préférence comprise entre 57 et 70%, notamment entre 62 et 68%. La teneur en alumine est de préférence comprise dans un domaine allant de 20 à 25%, notamment de 21 à 24%.

La teneur en silice est avantageusement comprise dans un domaine allant de 40 à 44%.

La teneur en magnésie est avantageusement d'au plus 3%, voire 2,5%, afin de minimiser la température au liquidus, et donc la température de fibrage, de manière à optimiser la durée de vie des centrifugeurs.

La teneur en chaux est de préférence comprise dans un domaine allant de 10 à 17%, notamment de 12 à 16%. La somme des teneurs en chaux et magnésie est quant à elle de préférence comprise dans un domaine allant de 14 à 20%, notamment de 15 à 18%. De préférence, la teneur en oxyde de baryum est d'au plus 1%, notamment 0,5%. La teneur en oxyde

de strontium est quant à elle de préférence d'au plus 1%, voire 0,5% et même 0,1% ou encore nulle.

La teneur totale en oxydes alcalins (soude et potasse) est de préférence d'au plus 13%, voire 12%. La
5 teneur en Na_2O est avantageusement comprise dans un domaine allant de 4 à 9%, notamment de 5 à 8%, tandis que la teneur en K_2O est avantageusement comprise dans un domaine allant de 3 à 6%.

L'oxyde de fer a un impact positif sur la nucléation
10 et la croissance de germes à basse température, et donc sur la tenue en température de la laine minérale, tout en ne pénalisant pas la température au liquidus. Sa teneur totale (exprimée sous la forme Fe_2O_3 , que le fer soit sous forme ferrique ou ferreuse) est de préférence d'au moins 4%,
15 voire 5% et/ou d'au plus 7% ou 6%.

P_2O_5 peut être utilisé, à des teneurs comprises entre 0 et 3 %, notamment entre 0,1 et 1,2 % pour augmenter la biosolubilité à pH neutre. L'oxyde de titane procure un effet très sensible sur la nucléation à haute et à basse
20 température de spinelles dans la matrice vitreuse. Une teneur de l'ordre de 1 % ou moins peut se révéler avantageuse.

La teneur pondérale en oxyde de chrome dans le verre fondu (avant l'étape de fibrage) est de préférence d'au
25 plus 0,03%, notamment 0,02%, voire 0,01%, et même 0,005% (50ppm). Il est en effet apparu qu'au-delà de ces teneurs, la température au liquidus du verre augmentait trop fortement, générant l'obturation des orifices susmentionnés. Pour ce faire, le mélange vitrifiable
30 employé ne contiendra généralement de l'oxyde de chrome que sous forme de traces (quelques dizaines de ppm).

La teneur en zircone est de préférence comprise dans un domaine allant de 0,1 à 0,8%, notamment de 0,2 à 0,6%, voire de 0,3 à 0,5%. La présence de zircone dans le verre peut améliorer la tenue en température et au feu des
5 fibres, même à faible teneur.

De préférence, la teneur totale en SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 (fer total) est d'au moins 90%, notamment 95% et même 97 ou 98%.

REVENDICATIONS

5 1. Procédé de fabrication de laine minérale
comprenant :

- une étape de fusion permettant d'obtenir un verre
fondu dont la composition chimique comprend les
constituants suivants, en une teneur pondérale
10 variant dans les limites ci-après définies :

	SiO ₂	39-55%
	Al ₂ O ₃	16-27%
	CaO	3-35%
	MgO	0-5%
15	Na ₂ O+K ₂ O	9-17%
	Fe ₂ O ₃	0-15%
	B ₂ O ₃	0-8%

ladite étape de fusion étant réalisée par fusion électrique
dans un four comprenant une cuve en blocs réfractaires et
20 au moins deux électrodes immergées dans le verre fondu, au
moins un desdits blocs réfractaires, en contact avec ledit
verre fondu, étant en un matériau comprenant au moins 60%
en poids d'oxyde de zirconium et moins de 5% en poids
d'oxyde de chrome, puis

- 25 - une étape de fibrage dudit verre fondu.

2. Procédé selon la revendication 1, tel que le
verre fondu présente une composition chimique comprenant
les constituants suivants, en une teneur pondérale variant
dans les limites ci-après définies :

	SiO ₂	39-46%
	Al ₂ O ₃	16-27%
	CaO	6-20%
	MgO	0,5-5%
5	Na ₂ O+K ₂ O	9-15%
	Fe ₂ O ₃	1,5-15%
	B ₂ O ₃	0-2%
	P ₂ O ₅	0-3%
	TiO ₂	0-2%.

10 3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, tel qu'au moins un des blocs réfractaires, en contact avec le verre fondu est en un matériau comprenant au moins 85% en poids d'oxyde de zirconium et moins de 1% en poids d'oxyde de chrome.

15 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, tel que les blocs réfractaires formant les parois latérales de la cuve en contact avec le verre fondu sont en un matériau comprenant au moins 60% en poids d'oxyde de zirconium et moins de 5% en poids d'oxyde de
20 chrome.

 5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, tel qu'au moins une partie, et notamment la totalité, des blocs réfractaires formant la sole sont en un matériau réfractaire contenant au moins 20% d'oxyde de
25 chrome.

 6. Procédé selon l'une des revendications précédente, tel que les blocs du matériau comprenant au moins 60% en poids d'oxyde de zirconium et moins de 5% en poids d'oxyde de chrome sont en céramique frittée, en béton
30 réfractaire ou sont des blocs électro-fondus.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, tel que la cuve du four comprend au moins une ouverture de coulée située dans la sole de la cuve.

8. Procédé selon la revendication précédente, tel
5 qu'au moins une partie des blocs réfractaires formant la sole sont en un matériau comprenant au moins 60% en poids d'oxyde de zirconium et moins de 5% en poids d'oxyde de chrome, les autres blocs réfractaires formant la sole étant en un matériau réfractaire contenant au moins 20% d'oxyde
10 de chrome.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, tel que, l'ouverture de coulée étant située au niveau d'une paroi latérale de la cuve, les blocs réfractaires formant les parois latérales de la cuve en contact avec le verre
15 fondu et les blocs réfractaires formant ou entourant l'ouverture de coulée sont en un matériau comprenant au moins 60% en poids d'oxyde de zirconium et moins de 5% en poids d'oxyde de chrome, les blocs réfractaires formant la sole étant en un matériau réfractaire contenant au moins
20 20% d'oxyde de chrome.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, tel que l'étape de fibrage est réalisée par centrifugation interne.

11. Procédé selon l'une des revendications
25 précédentes, tel qu'avant l'étape de fibrage, le verre fondu contient une teneur pondérale en oxyde de chrome d'au plus 0,03%, notamment 0,01%.

12. Four pour la fusion électrique du verre comprenant une cuve en blocs réfractaires et au moins deux
30 électrodes, ladite cuve comprenant des parois latérales et une sole, caractérisé en ce que les blocs réfractaires formant lesdites parois latérales de la cuve en contact

avec le verre fondu sont en un matériau comprenant au moins 60% en poids d'oxyde de zirconium et moins de 5% en poids d'oxyde de chrome et en ce qu'au moins une partie des blocs réfractaires formant ladite sole sont en un matériau
5 comprenant au moins 20% d'oxyde de chrome.

13. Four selon la revendication précédente, comprenant au moins une ouverture de coulée située dans la sole de la cuve.

14. Four selon la revendication précédente, tel qu'au
10 moins une partie des blocs réfractaires formant la sole sont en un matériau comprenant au moins 60% en poids d'oxyde de zirconium et moins de 5% en poids d'oxyde de chrome, les autres blocs réfractaires formant la sole étant en un matériau réfractaire contenant au moins 20% d'oxyde
15 de chrome.

15. Laine minérale comprenant des fibres de verre dont la composition chimique comprend les constituants suivants, en une teneur pondérale variant dans les limites ci-après définies :

20	SiO ₂	39-55%
	Al ₂ O ₃	16-27%
	CaO	3-35%
	MgO	0-5%
	Na ₂ O+K ₂ O	9-17%
25	Fe ₂ O ₃	0-15%
	B ₂ O ₃	0-8%
	ZrO ₂	0,05-1%.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/050152

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	C03B5/027 C03C13/06	C03B5/43 C03C13/00 F27D1/00 C03B37/04
ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C03B F27D C03C C04B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, COMPENDEX, WPI Data, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/17117 A1 (SAINT GOBAIN ISOVER [FR]; BERNARD JEAN LUC [FR]; LAFON FABRICE [FR]; V) 30 March 2000 (2000-03-30) cited in the application	15
Y	page 2, line 26 - page 3, line 26 page 5, lines 10-12 page 6, lines 1-3,8-12 claims 1,12; examples 2-40	1-11
X	WO 2006/103375 A2 (SAINT GOBAIN ISOVER [FR]; BERNARD JEAN-LUC [FR]; DOUCE JEROME [FR]) 5 October 2006 (2006-10-05) page 15, lines 9-11; claims 1,13; examples 1-58,60	15
	----- -/-	
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 April 2013		Date of mailing of the international search report 24/04/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Creux, Sophie

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/050152

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 920 152 A1 (SAINT GOBAIN CT RECHERCHES [FR]) 27 February 2009 (2009-02-27) page 1, lines 28-33 page 4, lines 5-11; claims 20,25 -----	1-14
Y	US 6 044 667 A (CHENOWETH VAUGHN CHARLES [US]) 4 April 2000 (2000-04-04) column 6, lines 13-20; figures 1,1A column 6, lines 47-50 column 6, line 58 - column 7, line 2 -----	12-14
A	US 3 228 778 A (WALTHER FRANK H ET AL) 11 January 1966 (1966-01-11) column 1, lines 15-33,57-61 column 2, lines 10-13; claims -----	1-14
A	US 2004/092379 A1 (LEWIS ALBERT [US]) 13 May 2004 (2004-05-13) paragraphs [0017], [0020]; examples 1,4,5 -----	15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2013/050152

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0017117	A1	30-03-2000	AR 021813 A1 07-08-2002
			AT 275103 T 15-09-2004
			AU 771722 B2 01-04-2004
			AU 5629399 A 10-04-2000
			BR 9906953 A 03-10-2000
			CA 2310119 A1 30-03-2000
			CN 1288449 A 21-03-2001
			CZ 20001826 A3 15-08-2001
			DE 69919835 D1 07-10-2004
			DE 69919835 T2 22-09-2005
			EP 1032542 A1 06-09-2000
			ES 2224692 T3 01-03-2005
			FR 2783516 A1 24-03-2000
			HR P20000305 A2 30-04-2001
			HU 0100226 A2 28-05-2001
			IS 5495 A 12-05-2000
			JP 4615720 B2 19-01-2011
			JP 2002526364 A 20-08-2002
			NO 20002515 A 16-05-2000
			NZ 504682 A 25-10-2002
			PL 340588 A1 12-02-2001
			PT 1032542 E 30-11-2004
			SK 7352000 A3 18-01-2001
			TR 200001408 T1 21-11-2000
			UA 72450 C2 15-11-2000
			US 6284684 B1 04-09-2001
			WO 0017117 A1 30-03-2000
WO 2006103375	A2	05-10-2006	AT 408591 T 15-10-2008
			BR PI0608680 A2 07-12-2010
			CA 2603292 A1 05-10-2006
			DK 1868954 T3 02-02-2009
			EP 1868954 A2 26-12-2007
			ES 2314900 T3 16-03-2009
			FR 2883866 A1 06-10-2006
			HR P20080654 T3 31-01-2009
			JP 2008534420 A 28-08-2008
			KR 20070114767 A 04-12-2007
			SI 1868954 T1 28-02-2009
			US 2008191179 A1 14-08-2008
			WO 2006103375 A2 05-10-2006
			ZA 200708949 A 26-11-2008
FR 2920152	A1	27-02-2009	AU 2008292000 A1 05-03-2009
			CA 2696533 A1 05-03-2009
			CN 101784504 A 21-07-2010
			EA 201000240 A1 30-08-2010
			EP 2183198 A2 12-05-2010
			FR 2920152 A1 27-02-2009
			JP 2010536701 A 02-12-2010
			KR 20100059871 A 04-06-2010
			TW 200930685 A 16-07-2009
			US 2010257901 A1 14-10-2010
			WO 2009027611 A2 05-03-2009
US 6044667	A	04-04-2000	US 6044667 A 04-04-2000
			US 2001045107 A1 29-11-2001
			US 2002000101 A1 03-01-2002

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2013/050152

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3228778	A	11-01-1966	NONE
US 2004092379	A1	13-05-2004	US 2004092379 A1 13-05-2004
		WO 2005033029 A2	14-04-2005

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/050152

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C03B5/027 C03B5/43 C03C13/00 F27D1/00 C03B37/04 C03C13/06 ADD. Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C03B F27D C03C C04B Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, COMPENDEX, WPI Data, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 00/17117 A1 (SAINT GOBAIN ISOVER [FR]; BERNARD JEAN LUC [FR]; LAFON FABRICE [FR]; V) 30 mars 2000 (2000-03-30) cité dans la demande	15
Y	page 2, ligne 26 - page 3, ligne 26 page 5, ligne 10-12 page 6, ligne 1-3,8-12 revendications 1,12; exemples 2-40	1-11
X	WO 2006/103375 A2 (SAINT GOBAIN ISOVER [FR]; BERNARD JEAN-LUC [FR]; DOUCE JEROME [FR]) 5 octobre 2006 (2006-10-05) page 15, ligne 9-11; revendications 1,13; exemples 1-58,60 ----- -/-	15
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 15 avril 2013		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 24/04/2013
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Creux, Sophie

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR 2 920 152 A1 (SAINT GOBAIN CT RECHERCHES [FR]) 27 février 2009 (2009-02-27) page 1, ligne 28-33 page 4, ligne 5-11; revendications 20,25 -----	1-14
Y	US 6 044 667 A (CHENOWETH VAUGHN CHARLES [US]) 4 avril 2000 (2000-04-04) colonne 6, ligne 13-20; figures 1,1A colonne 6, ligne 47-50 colonne 6, ligne 58 - colonne 7, ligne 2 -----	12-14
A	US 3 228 778 A (WALTHER FRANK H ET AL) 11 janvier 1966 (1966-01-11) colonne 1, ligne 15-33,57-61 colonne 2, ligne 10-13; revendications -----	1-14
A	US 2004/092379 A1 (LEWIS ALBERT [US]) 13 mai 2004 (2004-05-13) alinéas [0017], [0020]; exemples 1,4,5 -----	15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/050152

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0017117	A1	30-03-2000	AR 021813 A1	07-08-2002
			AT 275103 T	15-09-2004
			AU 771722 B2	01-04-2004
			AU 5629399 A	10-04-2000
			BR 9906953 A	03-10-2000
			CA 2310119 A1	30-03-2000
			CN 1288449 A	21-03-2001
			CZ 20001826 A3	15-08-2001
			DE 69919835 D1	07-10-2004
			DE 69919835 T2	22-09-2005
			EP 1032542 A1	06-09-2000
			ES 2224692 T3	01-03-2005
			FR 2783516 A1	24-03-2000
			HR P20000305 A2	30-04-2001
			HU 0100226 A2	28-05-2001
			IS 5495 A	12-05-2000
			JP 4615720 B2	19-01-2011
			JP 2002526364 A	20-08-2002
			NO 20002515 A	16-05-2000
			NZ 504682 A	25-10-2002
			PL 340588 A1	12-02-2001
			PT 1032542 E	30-11-2004
			SK 7352000 A3	18-01-2001
			TR 200001408 T1	21-11-2000
			UA 72450 C2	15-11-2000
			US 6284684 B1	04-09-2001
			WO 0017117 A1	30-03-2000
WO 2006103375	A2	05-10-2006	AT 408591 T	15-10-2008
			BR PI0608680 A2	07-12-2010
			CA 2603292 A1	05-10-2006
			DK 1868954 T3	02-02-2009
			EP 1868954 A2	26-12-2007
			ES 2314900 T3	16-03-2009
			FR 2883866 A1	06-10-2006
			HR P20080654 T3	31-01-2009
			JP 2008534420 A	28-08-2008
			KR 20070114767 A	04-12-2007
			SI 1868954 T1	28-02-2009
			US 2008191179 A1	14-08-2008
			WO 2006103375 A2	05-10-2006
FR 2920152	A1	27-02-2009	ZA 200708949 A	26-11-2008
			AU 2008292000 A1	05-03-2009
			CA 2696533 A1	05-03-2009
			CN 101784504 A	21-07-2010
			EA 201000240 A1	30-08-2010
			EP 2183198 A2	12-05-2010
			FR 2920152 A1	27-02-2009
			JP 2010536701 A	02-12-2010
			KR 20100059871 A	04-06-2010
			TW 200930685 A	16-07-2009
US 6044667	A	04-04-2000	US 2010257901 A1	14-10-2010
			WO 2009027611 A2	05-03-2009
			US 6044667 A	04-04-2000
			US 2001045107 A1	29-11-2001
			US 2002000101 A1	03-01-2002

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/050152

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3228778	A	11-01-1966	AUCUN
US 2004092379	A1	13-05-2004	US 2004092379 A1 13-05-2004
			WO 2005033029 A2 14-04-2005

PaC3 2005214 PCT/CO

COLOMBIA

PODER

El (los)
SAINT-GOBAIN ISOVER

Domiciliados en
Les Miroirs - 18 Avenue d'Alsace
92400 Courbevoie - FRANCIA

Nombran por el presente a XIMENA CASTELLANOS A. y/o
MARGARITA CASTELLANOS A. abogadas con oficinas en la
Carrera 9 No. 93-09, Bogotá-Colombia para

y para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad
Industrial y con este fin autorizamos a dichos apoderados para
que nos representen ante cualesquiera autoridades o
personas de los órdenes administrativo, contencioso -
administrativo y judicial en todo lo relacionado con los
siguientes actos y gestiones:

- Obtención de patentes de invención, modelos y dibujos
industriales; registro de marcas de fábrica, de servicio,
colectivas o defensivas y de denominaciones de origen,
depósito de nombres y enseñas comerciales; su
renovación, prórroga, inscripción de traspaso y cambio de
nombre o domicilio, cancelación voluntaria y el registro de
licencias de uso de esos derechos;
- Para la obtención de registros sanitarios;
- Acciones de oposición, observación, cancelación, nulidad,
medidas cautelares y en general los juicios civiles,
penales, administrativos o contencioso - administrativos
que promovamos o se nos promuevan.

Pudiendo en todos los actos y gestiones arriba mencionados
sustituir éste mandato, transigir, desistir, recibir, cancelar,
renunciar, aceptar notificaciones y nombrar apoderados
judiciales y extrajudiciales.

Dado y firmado hoy 27 de Mayo de 2008

en Courbevoie

por SAINT-GOBAIN ISOVER
René Muller (firma ilegible)
(El notario debe suscribir el documento en la pagina siguiente)

(Se requiere legalización consular o mediante apostilla)

POWER OF ATTORNEY

I (we) the undersigned

SAINT-GOBAIN ISOVER

Of Les Miroirs - 18 Avenue d'Alsace
92400 COURBEVOIE - FRANCE

hereby grant(s) Power of Attorney to XIMENA
CASTELLANOS A. and for MARGARITA CASTELLANOS
a. attorneys residing at Carrera 9 No. 93-09, Bogotá-
Colombia, to

and to obtain the protection of my (our) Industrial Property, for
which purpose we authorize the said attorneys to represent
us before any authorities, or persons, specially those,
administrative, contentious and judicial, in all matters
concerning the following:

- Obtainment of patents, models and designs, registration of
trademarks, service, collective and defensive marks, and of
designations of origin; the deposit of trade names and
ensigns; its renewal, extension, recordal of assignments,
change of name or domicile, voluntary cancellation, and the
registration of licenses of use of the above rights;
- For the obtainment of Sanitary registrations;
- Actions of opposition, cancellation, nullity, infringement,
granting of licenses; and in general the civil, criminal and
administrative suits related to those rights; actions and
suits instituted by us or against us;

In all the above matters they may substitute this power of
attorney, compromise, desist, cancel, receive, renounce,
accept notifications and appoint attorneys in fact, in or out of
court.

Given and signed this May 27, 2008

In Courbevoie

by René MULLER
Director of Industrial Property Department
(Notary shall execute on the other side)

(Consular legalization or apostille is required)

Jé soussigné D. WATIN-AUGOUARD

Notaire à Paris, certifie la signature

de M. René MULLER

ALVARO CASTELLANOS M. & CIA.

ABOGADOS COLOMBIA

Carrera 9 No. 93-09 - P.O. Box 6349 - Bogotá, Colombia
Tels.: (571) 610 74 20 / 60 / 80 - Fax (571) 610 07 06 - e-mail: acastell@impset.net.co

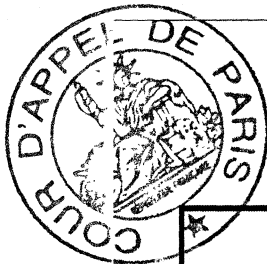
Visé sous le

numéro de traduction 208-1688

NE VARIETUR

Paris, le 2 juillet 2008





APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. République française

Colombie

Le présent acte public

2. a été signé par... M. Martin-Augaard...

3. agissant en qualité de... Notaire...

4. est revêtu du sceau/timbre de son Etude...

Attesté

5. à Paris

6. le... 08 JUIL, 2008

7. par le Procureur général près la Cour d'appel de Paris

8. sous n°

9. Sceau

N. ARNAULD

10. Signature

"L'Apostille confirme seulement l'authenticité de la signature, du sceau ou timbre sur le document. Elle ne signifie pas que le contenu du document est correct ou que la République française approuve son contenu"



Visto bajo el numero de traducción 2.8-1688

DEFINITIVO

Paris, Julio 2 de 2008

SELLO DE GRANVILLE FIELDS

Experto Traductor aceptado por la Corte de Apelaciones de Paris- INGLES

Tel. 01.55.28.38.10- Fax. 01.55.28.38.11

21, rue Jean-Pierre Timbaud- 75011 PARIS

El suscrito D. WATIN- AUGOUARD

Notario en Paris, certifica la firma de René Muller

Firma y sello seco de Watin- Augouard

Notario asociado en Paris- Corte de apelaciones

APOSTILLA

(Convenio de la Haya del 5 de Octubre de 1961)

1. País: Republica Francesa

La presente acta Pública

2. Firmado por: WATIN- AUGOUARD

3. Actuando en calidad de: Notario

4. Lleva el sello de la Notaria

CERTIFICADO

5. En Paris

6. El 8 de julio de 2008

7. Por el Procurador General de la Corte de Apelaciones de Paris

8. Bajo el No. **67604**

9. Sello de la Corte de Apelaciones de Paris

10. Firma. N. ARNAULD

La Apostilla únicamente autentica la firma y el sello del documento. No significa que el contenido sea correcto o que la Republica Francesa aprueba su contenido.

Resolución
669478
Minjusticia

Clementia Paredes Tejada
TRADUCTORA OFICIAL
ENGLISH - FRENCH - SPANISH
ANGLAIS - FRANÇAIS - ESPAGNOL

CERTIFICADO NOTARIAL (Sociedad)

Hoy 27 de MAYO del año 2008
compareció (eron) personalmente Rene Muller
a quien(es) conozco como la(s) persona (s) que firma (n) este
documento en representación de la Sociedad (Compañía
denominada) SAINT-GOBAIN ISOVER

Certifico:

a) Que SAINT-GOBAIN ISOVER
es una sociedad/Compañía legalmente constituida y
existente de acuerdo con las leyes de Francia

b) Que el domicilio de dicha Sociedad/Compañía es
Les Miroirs - 18 Avenue d'Alsace
92400 COURBEVOIE- FRANCIA

c) Que el objeto u objetos para los cuales se otorga el
presente poder están comprendidos dentro del objeto social de
la mencionada Sociedad /Compañía.

d) Que el Sr. Rene Muller
esta autorizado para otorgar el presente poder. Lo anterior esta
probado por medio de los siguientes documentos, que certifico
he visto*

(Ciudad) PARIS
(Estado) FRANCIA

Hoy 27 de MAYO del año 2008

(Notario Público)

*Los documentos deben identificarse con fecha y origen.

CERTIFICAT NOTARIAL (Société)

Ce 27 jour du mois de Mai 2008 devant moi, a
comparu personnellement Rene Muller
Qui signé ces documents en tant que représentant de
la société SAINT-GOBAIN ISOVER

Je certifie: Denis WATIN-AUGERARD

a) Que SAINT-GOBAIN ISOVER
est une société existant et exerçant son activité
conformément aux lois de la République Française

b) que le siège de cette société est
Les Miroirs - 18 Avenue d'Alsace
92400 COURBEVOIE- FRANCE

c) que l'objet ou les objets pour lesquels le présent pouvoir
est accordé sont compris dans l'objet susvisé de la société
mentionnée

d) que Rene Muller
est autorisé à accorder le présent pouvoir. Les
renseignements susvisés sont dûment attestés par les
documents suivants, dont je certifie avoir pris connaissance. *

(Ville) Paris
(PAYS) FRANCE

Ce 27 jour de Mai 2008

(Notaire Public)

*Les documents doivent être identifiés avec date et origine.

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. République française

COLOMBIE

Le présent acte public

2. a été signé par... *M. Watin-Ausouard*

3. agissant en qualité de... *notaire*

4. est revêtu du sceau/timbre de... *Son Étude*

Attesté

5. à Paris **15 OCT. 2008**

6. le...

7. par le Procureur général près la Cour d'appel de Paris

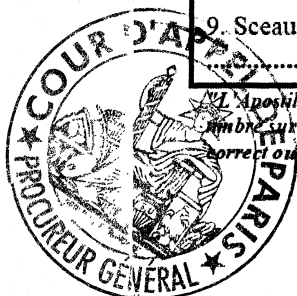
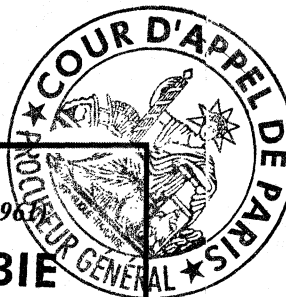
8. sous n° *95745*

9. Sceau : **C. SIMONIN**

adjoint administratif

10. Signature :

"L'Apostille confirme seulement l'authenticité de la signature, du sceau ou
timbre sur le document. Elle ne signifie pas que le contenu du document est
correct ou que la République française approuve son contenu"



Sello seco de DENIS WATIN- AUGOUARD

Notario Asociado de Paris

Corte de apelaciones

APOSTILLA

(Convenio de la Haya del 5 de Octubre de 1961)

1. País: Republica Francesa

El presente acto público

2. Ha sido firmado por: WATIN- AUGOUARD

3. Actuando en calidad de: Notario

4. Lleva el sello de la Notaria

CERTIFICADO

5. En Paris

6. El 15 de octubre de 2008

7. Por el Procurador General de la Corte de Apelaciones de Paris

8. Bajo el No. **95745**

9. Sello de la Corte de Apelaciones de Paris – Procurador General

10. Firma: C. SIMONIN

Diputado Administración

RECEIVED
RELACIONES EXTERIORES
OCT 27 2008
NOTA D.C.

RECEIVED
RESPONSABILIDAD
OCT 20 2008
GENERAL DE PARÍS

La Apostilla únicamente autentica la firma y el sello del documento. No significa que el contenido sea correcto o que la Republica Francesa aprueba su contenido.

Resolución
6694/78
Minjusticia

Clara María Barrios Rejada
TRADUCTORA OFICIAL
ENGLISH - FRENCH - SPANISH
ANGLAIS - FRANÇAIS - ESPAGNOL

RESUMEN

La invención tiene por objeto un procedimiento de fabricación de lana mineral que comprende: una etapa de fusión que permite obtener un vidrio fundido cuya composición química comprende los siguientes componentes, en un tenor ponderal que varía dentro de los límites definidos a continuación: SiO₂ 39-55%; Al₂O₃ 16-27%; CaO 3-35%; MgO 0-5%; Na₂O+K₂O 9-17%; Fe₂O₃ 0-15%; B₂O₃ 0-8%; siendo dicha etapa de fusión realizada por fusión eléctrica en un horno que comprende una cuba de bloques refractarios y al menos dos electrodos sumergidos en el vidrio fundido, siendo al menos uno de dichos bloques refractarios, en contacto con dicho vidrio fundido, de un material que comprende al menos 60% en peso de óxido de circonio y menos de 5% en peso de óxido de cromo; luego una etapa de hilado de dicho vidrio fundido. La lana mineral así obtenida contiene de 0,05 a 1% pds de ZrO₂.