

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

**N° 81 06318**

---

⑭ Fibres synthétiques d'alcool polyvinyliques propres à renforcer des produits en ciment et leur procédé de fabrication.

⑮ Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). D 01 F 6/14; C 04 B 31/34; D 01 D 5/24; D 01 F 1/08.

⑯ Date de dépôt..... 30 mars 1981.

⑰ ⑱ ⑲ Priorité revendiquée : Japon, 28 mars 1980, n° 55-40988.

⑳ Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 40 du 2-10-1981.

---

㉑ Déposant : Société dite : KURARAY CO., LTD., résidant au Japon.

㉒ Invention de : Arata Oka, Akio Mizobe, Junichi Higasa et Masaki Okazaki.

㉓ Titulaire : *Idem* ㉑

㉔ Mandataire : André Netter, conseil en brevets d'invention,  
40, rue Vignon, 75009 Paris.

L'invention est relative à des fibres synthétiques d'alcool polyvinylique (fibres PVA) pour renforcer des produits ou objets en ciment, et à un procédé de fabrication de telles fibres. Plus particulièrement, elle est relative à des fibres de PVA présentant une propriété améliorée d'adhésion à des objets en ciment et à un procédé de fabrication de telles fibres.

Le ciment, le gypse et d'autres matériaux qui sont durcis par hydratation ont été utilisés jusqu'à présent pour préparer des revêtements de toits, de murs ou de planchers, des blocs de béton, des tuiles en ciment, des pavés, des tuyaux de béton et analogues. Comme bien connu, les produits en ciment sont habituellement renforcés de fibres afin de pouvoir être utilisés de façon efficace, étant donné qu'ils sont de qualité inférieure eu égard à leur résistance à la flexion, à la traction et aux chocs. Alors que des fibres d'amiante ont été le plus couramment utilisées pour renforcer des produits en ciment, on a également commencé à utiliser récemment, de façon courante, des matériaux non organiques tels que des fibres d'acier ou des fibres de verre, et des fibres synthétiques organiques telles que des fibres de polypropylène, de polyamide et d'alcool polyvinylique, soit seuls, soit en combinaison.

Un objet en ciment de faible épaisseur a une résistance considérablement améliorée s'il est renforcé par 15 à 35% de fibres d'amiante mais sa résistance aux chocs est encore insatisfaisante. L'utilisation d'amiante présente d'autres inconvénients. Ce composé exerce vraisemblablement un effet néfaste sur le corps humain, d'un point de vue hygiénique. Comme il s'agit d'une substance naturelle, elle devient de plus en plus difficile à trouver et de plus en plus coûteuse. Ceci résulte naturellement en une augmentation du coût de fabrication d'articles en ciment renforcés par des fibres d'amiante.

En ce qui concerne les fibres de verre, le verre E est sans utilité pour renforcer du ciment, étant donné que le ciment est fortement alcalin et corrode les fibres de verre E. Des fibres de verre résistant aux alcalis ont récemment été mises au point mais elles sont coûteuses et bien qu'elles

résistent de façon certaine aux alcalis, elles ne sont pas satisfaisantes eu égard à leur durabilité. De plus, elles sont très fragiles et sont facilement rompues quand elles sont dispersées dans de l'eau ou mélangées à du ciment. En conséquence, elles ne sont pas satisfaisantes pour renforcer le ciment.

Il est connu d'incorporer des fibres naturelles ou synthétiques, telles que des fibres de pulpe, de cellulose, de coton, de polyamide, de polyester et de polyoléfine, dans un agrégat de ciment en remplacement des fibres d'amiante ou en association avec des fibres d'amiante, afin de réduire la quantité de fibres d'amiante requise. Ces fibres, cependant, ne contribuent pas à l'amélioration de la résistance à la flexion des produits en ciment, bien qu'elles puissent améliorer de façon efficace la résistance aux chocs d'un produit en ciment ou les propriétés de manipulation d'une feuille verte (brute) de ciment et empêchent la formation de fissures à l'intérieur.

Le renforcement d'un produit en ciment par un matériau fibreux met en jeu un mécanisme relativement compliqué mais, si on le considère suivant un schéma simplifié, il apparaît que deux aspects sont à considérer. Le premier est relatif à l'importance des contraintes externes qui sont à supporter par le matériau de renforcement. Si une contrainte quelconque extérieure, telle qu'une force de traction, est appliquée à un composé formé d'une matrice en ciment et d'un matériau de renforcement, elle est supportée en partie par la matrice et en partie par le matériau de renforcement. Si un degré suffisant d'adhésion est maintenu entre la matrice et le matériau de renforcement, les diverses propriétés du composite peuvent être considérées comme la somme des propriétés de la matrice et du matériau de renforcement. La contrainte supportée par le matériau de renforcement peut être exprimée par  $V_f \Sigma_c E_f$ , dans laquelle  $V_f$  représente la fraction volumique du matériau de renforcement,  $E_f$  représente son module de Young et  $\Sigma_c$  représente la distorsion (déformation) du composite. En conséquence, si la valeur  $V_f$  est constante et si les propriétés de l'agrégat de ciment sont constantes, une augmentation de la valeur de  $E_f$  entraîne une augmentation des contraintes pouvant être suppor-

tées par le matériau de renforcement, et en conséquence une résistance améliorée du composite.

L'autre aspect à prendre en considération est l'efficacité de renforcement du matériau de renforcement. Bien qu'il y ait un certain nombre de facteurs secondaires tels que le taux de dispersion ou d'orientation du matériau de renforcement dans la matrice, un problème des plus fondamentaux réside dans la résistance d'une liaison interfaciale qui est obtenue entre la matrice et le matériau de renforcement par force d'adhésion ou force de friction.

La résistance à la traction maximale (c'est-à-dire la résistance à la rupture) du composite ciment-fibre de renforcement peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\sigma_c = \sigma_m (1 - V_f) + \sigma_f V_f$$

dans laquelle  $\sigma_m$  et  $\sigma_f$  représentent les contraintes s'appliquant sur la matrice et les fibres, respectivement. La relation suivante est établie entre la résistance  $\tau$  à l'adhésion des fibres à la matrice en ciment et leur effort de traction  $\sigma_f$  :

$$\sigma_f = \frac{\tau l}{d}$$

dans laquelle  $d$  et  $l$  représentent le diamètre et la longueur des fibres, respectivement. Au vu du facteur d'orientation des fibres, on tire l'équation suivante :

$$\sigma_c = A \sigma_m (1 - V_f) + B \tau \frac{l}{d} V_f$$

dans laquelle  $A$  est une constante qui peut théoriquement avoir une valeur maximale de 1, et  $B$  est une constante ayant une valeur qui dépend du degré d'orientation des fibres dans la direction de leur contrainte de traction. Selon cette équation, il est possible d'augmenter la valeur de  $\sigma_c$  si la valeur de  $B$  est augmentée, mais cette dernière valeur dépend du procédé suivant lequel le composite est utilisé ou travaillé. En conséquence, il est plus efficace d'augmenter la valeur de  $l$  afin d'améliorer l'efficacité des fibres pour le renforcement de ciment .

Au vu du mécanisme de renforcement tel que discuté ci-dessus, il est nécessaire que le matériau de renforcement ait un module de Young élevé et une résistance élevée, et que le

matériau de renforcement et la matrice en ciment présentent, entre eux, une liaison interfaciale très forte. En d'autres termes, si une adhésion satisfaisante ne peut être maintenue entre le matériau de renforcement et la matrice, on ne peut  
5 s'attendre à un renforcement satisfaisant, quelle que soit la valeur du module de Young et de la résistance.

En ce qui concerne maintenant le ciment renforcé par des fibres de PVA, on connaît un procédé de fabrication de  
10 feuilles de ciment renforcé par des fibres par un procédé de fabrication de feuilles du type "par voie humide" utilisant une combinaison de fibres de PVA à résistance élevée et de fibres d'amiante ou de fibres de PVA et de fibres de verre. L'utilisation de telles fibres de PVA ayant un module de Young élevé apparaît efficace pour l'obtention d'un produit en  
15 ciment de haute qualité, du fait de l'élimination des divers inconvénients fondamentaux d'autres fibres de renforcement organiques ou minérales. Conformément aux examens faits par les inventeurs, cependant, le procédé connu n'est pas considéré comme fournissant une liaison suffisamment forte entre les fibres et le  
20 ciment et, en conséquence, les fibres de renforcement n'apparaissent pas remplir leur fonction à plein rendement.

Les inventeurs ont en conséquence étudié de façon sérieuse les fibres de renforcement présentant une force élevée d'adhésion à la matrice, cette étude ayant abouti à la décou-  
25 verte de fibres de PVA qui sont essentiellement utiles pour la fabrication d'un produit en ciment renforcé de façon satisfaisante en tant que remplacement des fibres de PVA de résistance et de module de Young élevés, comme requis dans l'art antérieur.

30 C'est en conséquence un but de l'invention de fournir des fibres de PVA pour le renforcement de ciment ayant une résistance très élevée à l'adhésion au ciment et un procédé de fabrication de telles fibres.

35 C'est un autre but de l'invention de fournir des fibres de PVA bon marché pour le renforcement de ciment, qui puissent être fabriquées à un coût plus faible que toutes les fibres de PVA connues à résistance et module de Young élevés, et un procédé de fabrication de telles fibres.

L'adhésion interfaciale entre la matrice et les fibres de renforcement constitue un facteur très important qui détermine la performance d'un produit de ciment renforcé par des fibres. On connaît divers procédés pour l'obtention d'une telle adhésion interfaciale, soit chimiquement, soit physiquement. Parmi les procédés chimiques, il est connu, par exemple, d'utiliser à des fins de renforcement des fibres synthétiques ayant des surfaces sur lesquelles a été appliquée une substance réactive à l'égard du ciment, telle que de la silice et de l'alumine colloïdales. Ces fibres, cependant, ne peuvent fournir d'adhésion satisfaisante au ciment, étant donné que la substance n'adhère pas de façon satisfaisante aux surfaces des fibres ou est très facile à enlever des fibres sous forme d'une "peau". Il est également connu d'utiliser des fibres filées par fusion, avec lesquelles du ciment a été malaxé, afin d'obtenir une liaison chimique améliorée entre les fibres et le ciment. Ce procédé, cependant, ne fournit aucun résultat acceptable du point de vue pratique pour le renforcement de ciment par des fibres. Tous ces procédés connus utilisent des fibres de polyamide ou de polyoléfine qui peuvent être obtenues par filage par fusion mais, étant donné que ces fibres synthétiques sont hydrophobes en elles-mêmes, on ne peut s'attendre à ce qu'elles fournissent une adhésion ou liaison chimique satisfaisante au ciment. Parmi les procédés physiques, il est connu de provoquer un écoulement pulsatoire de la solution à filer pendant l'opération de filage ou d'appliquer des ondes ultrasoniques ou d'autres forces externes aux fibres pendant leur solidification pour créer des déviations dans la finesse des fibres ou conformer les fibres suivant des extrémités sphériques ou une section transversale irrégulière afin de leur impartir ce qu'on peut appeler l'effet d'ancrage. Tous ces procédés, cependant, ne sont pas réalistes. Ils déforment les fibres d'une manière trop importante pour être acceptable. De plus, il est à la base impossible d'espérer obtenir une adhésion satisfaisante à la matrice de ciment des fibres, qui sont en une substance organique élastique à poids moléculaire élevé, susceptible d'être soumise à une déformation plastique importante, même si l'on essaie d'une façon quelconque,

lors de la déformation des fibres, d'empêcher un glissement de ces dernières par rapport à la matrice, pour autant que ces fibres ne soient pas à l'origine adhésives au ciment.

L'invention est caractérisée par l'utilisation de  
5 fibres de PVA fondamentalement hydrophiles, pour le renforcement de ciment, ces fibres étant filées à partir d'un mélange d'une solution aqueuse d'alcool polyvinylique et d'un composé de calcium présentant une grande affinité à l'égard du ciment et formant les noyaux de cristaux de ciment pendant l'hydra-  
10 tation du ciment, et par la formation des surfaces des fibres avec une multiplicité de concavités analogues à des fissures, de façon que soient formés des espaces vides s'étendant à l'intérieur des fibres et que du calcium soit présent dans les surfaces et à l'intérieur de ces concavités. Ces vides contribuent à ancrer le ciment dans les fibres pendant son hydrata-  
15 tion et la présence d'un composé de calcium sert à créer une forte liaison entre les fibres et la matrice.

Selon un aspect de l'invention, on fournit des fibres synthétiques d'alcool polyvinylique présentant une propriété  
20 améliorée d'adhérence au ciment, obtenues par le filage d'un mélange d'alcool polyvinylique et d'un composé de calcium granuleux qui est insoluble ou faiblement soluble dans l'eau, les fibres étant formées de façon à présenter sur leurs surfaces une multiplicité de concavités analogues à des fissures formées par élution (dissolution) du composé de calcium après formation  
25 des fibres, les fibres ayant un volume d'espaces vides de 0,1 à 0,5 cm<sup>3</sup>/g et contenant au moins 0,2% en poids de calcium basé sur l'alcool polyvinylique.

Selon un autre aspect de l'invention, on fournit un  
30 procédé de fabrication de fibres synthétiques d'alcool polyvinylique ayant une propriété améliorée d'adhérence au ciment selon lequel on incorpore un composé de calcium granuleux de dimension de particules de 0,05 à 10 microns, et qui est insoluble ou faiblement soluble dans l'eau, dans une solution aqueuse  
35 d'alcool polyvinylique pour préparer une solution mélangée à filer contenant de 5 à 50% en poids du composé de calcium basé sur l'alcool polyvinylique, on file ledit mélange pour en former des fibres, on étire, on traite à la chaleur et on immerge les

fibres dans un acide ou un alcali pour éluer le composé de calcium de façon que les fibres contiennent au moins 0,2% en poids de calcium basé sur l'alcool polyvinylique.

Conformément à l'invention, le composé de calcium est enlevé des fibres de façon appropriée pour permettre à celles-ci de présenter un volume d'espaces vides accru, tandis que, simultanément, on s'assure que les fibres contiennent une quantité appropriée de calcium. Si le composé de calcium est enlevé dans une grande mesure, les fibres présentent une surface d'autant plus rugueuse qui doit permettre un ancrage plus efficace du ciment. L'extraction du composé de calcium, cependant, signifie également une réduction de la force de la liaison entre les fibres et le ciment. L'extraction de plus de 95% de calcium n'est pas désirable, étant donné qu'on ne peut plus s'attendre à ce que le calcium restant maintienne une adhésion satisfaisante des fibres au ciment. L'extraction de calcium dans une proportion quelconque inférieure à 5% n'est pas non plus désirable, étant donné qu'il est alors impossible de former une surface de fibre suffisamment rugueuse présentant une multiplicité de concavités analogues à des fissures et, en conséquence, d'attendre un effet d'ancrage satisfaisant des fibres au ciment, bien que les fibres puissent avoir une affinité élevée pour le ciment. Ainsi, le taux auquel le calcium est extrait des fibres présente des effets opposés sur l'adhésion des fibres et l'effet d'ancrage des surfaces de fibres rendues rugueuses.

Avec un volume d'espaces vides inférieur à  $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ , les fibres ne peuvent plus être distinguées de fibres ordinaires quelconques, et on ne peut espérer obtenir un effet d'ancrage par les surfaces de fibres rendues rugueuses, tandis qu'un volume d'espaces vides dans les fibres excédant  $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$  conduit à une réduction énorme de la résistance et du module de Young des fibres. On a trouvé qu'il est nécessaire que les fibres contiennent au moins 0,2% en poids de calcium basé sur l'alcool polyvinylique et présentent un volume d'espaces vides de  $0,1$  à  $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$  afin de conserver leur adhésion efficace au ciment, et de procurer des surfaces de fibres avec des concavités analogues à des fissures en quantité suffisante pour leur permettre de montrer un effet d'ancrage satisfaisant.

En ce qui concerne l'adhésion entre les fibres et le ciment, les mécanismes de prise et de durcissement d'un gel de ciment ne sont pas clairs mais on considère que l'adhésion entre les fibres et le ciment est attribuable à l'adhérence aux fibres des produits d'hydratation formés en résultat de l'hydratation très active du gypse,  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  et  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  élué à partir d'une pâte de ciment, à la formation d'hydroxyde de calcium et de cristaux contenant des ions  $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$  et  $\text{SO}_4^{--}$  et à leur hydratation avec le composé de calcium dans les fibres.

Les fibres selon l'invention sont montrées à titre d'exemple sur les figures 1 et 2 qui sont toutes deux des microphotographies électroniques à un grossissement de 2400. Ces photographies montrent que les fibres présentent sur leurs surfaces une multiplicité de concavités analogues à des fissures s'étendant suivant leurs axes, et qu'elles comportent également à l'intérieur un nombre important d'espaces creux. La figure 3 est une microphotographie électronique à un grossissement de 2400 montrant la surface de la fibre exposée sur une surface brisée d'un ciment renforcé avec des fibres conformes à l'invention. La photographie indique la croissance des cristaux de ciment autour des fibres.

Les fibres selon l'invention permettent la croissance de cristaux de ciment sur leurs surfaces dans la mesure qui peut être observée avec un microscope électronique, et présentent un effet de renforcement extrêmement supérieur à celui de l'une quelconque des fibres connues proposées antérieurement.

Les inventeurs ne pensent pas qu'une substance solide granuleuse quelconque puisse être incorporée dans les fibres de PVA, mais ils ont trouvé jusqu'à présent qu'au moins les composés de calcium sont efficaces.

Les fibres de PVA selon l'invention qui sont rendues rugueuses sur leurs surfaces extérieures et même intérieures peuvent être fabriquées par un procédé de filage à sec ou par voie humide, ou même à partir d'un film de PVA, comme toute fibre connue de PVA peut être fabriquée. Il est cependant plus usuel de mettre en oeuvre un des deux premiers procédés. La solution à filer peut contenir de 8 à 25% en poids d'un mélange

de PVA et d'un composé de calcium granuleux pour l'opération de filage par voie humide, et 25 à 60% en poids d'un tel mélange pour l'opération de filage à sec. La solution aqueuse de PVA à partir de laquelle la solution à filer est préparée  
5 peut contenir de 4 à 25% en poids de PVA pour la préparation de la solution à filer en vue de l'opération de filage par voie humide, et de 15 à 60% en poids de PVA pour l'opération de filage à sec. Si l'on s'écarte de ces fourchettes, on ne peut obtenir une solution à filer présentant une viscosité  
10 comprise dans une plage appropriée, ce qui a pour résultat une réduction de la capacité d'étirage des fibres et, en conséquence, une réduction aiguë du rendement de l'opération.

Le composé de calcium granuleux à incorporer dans la solution aqueuse de PVA peut être choisi parmi ceux présentant une dimension de particules de 0,05 à 10 microns et qui  
15 sont insolubles ou faiblement solubles dans l'eau, et ils peuvent être suspendus uniformément dans la solution de PVA. De façon plus spécifique, il peut être choisi parmi ceux qui seront donnés ci-après à titre d'exemples. Il est possible  
20 d'utiliser un carbonate tel qu'un carbonate de calcium naturel obtenu en broyant mécaniquement du calcaire, de la calcite, des coquilles d'huîtres ou analogues, ou du carbonate de calcium synthétique préparé chimiquement à partir de calcaire ou de carbonate de sodium. Il est également possible d'utiliser  
25 un sulfate tel que du gypse calciné, du sulfate de calcium synthétique et du gypse préparé à l'aide d'un procédé de désulfurisation. Il est également possible d'utiliser de l'hydroxyde de sodium (chaux éteinte). Il est également possible d'utiliser tout autre composé de calcium naturel ou synthétisé chimiquement  
30 qui est insoluble ou faiblement soluble dans l'eau.

Si le composé de calcium a une dimension de particules supérieure à 10 microns, ses particules sont susceptibles de bloquer un filtre ou une buse ou filière pendant l'opération de filage et les fibres sont faciles à casser quand elles sont  
35 étirées. Si la dimension de particules est inférieure à 0,05  $\mu$ , il n'y a en pratique aucun problème pour le filage ou l'étirage, des fibres, mais si elles sont suffisamment petites pour être distribuées uniformément de façon séparée les unes des autres

sans subir de coagulation quelconque, les surfaces des fibres de PVA résultantes ne présentent qu'un très petit degré d'irrégularité ou de rugosité et ne contribuent pas fortement à améliorer l'effet de renforcement des fibres de PVA. Il est, en conséquence, nécessaire d'utiliser un composé de calcium granuleux présentant une dimension de particules de 0,05 à 10 microns, et de préférence de 0,2 à 5 microns.

Le composé de calcium est uniformément suspendu dans une solution aqueuse de PVA, dans la quantité de 0,5 à 50%, de préférence 10 à 40% en poids du PVA. Toute quantité du composé de calcium inférieure à 0,5% en poids de PVA peut provoquer la formation de fibres présentant une adhésion non satisfaisante au ciment, tandis que toute quantité excédant 50% en poids doit également être évitée, étant donné qu'elle est susceptible d'entraîner une obstruction à l'égard de la filtration de la solution à filer, un blocage de la filière, une réduction de la capacité de filage ou une rupture des fibres pendant l'opération d'étirage.

La solution à filer est préparée sous les conditions suivantes et peut être conformée en fibres par mise en oeuvre d'un procédé de filage à sec ou par voie humide, comme pour toutes fibres de PVA ordinaires connues dans la technique. Le procédé de filage par voie humide peut être mis en oeuvre (1) en introduisant une solution aqueuse de PVA dans un bain aqueux de coagulation contenant un sel de coagulation fortement concentré, (2) en introduisant la solution aqueuse de PVA dans un bain de coagulation contenant une solution aqueuse d'un alcali fortement concentré, ou (3) en ajoutant de l'acide borique à la solution de PVA et en l'introduisant dans un bain de coagulation contenant une solution aqueuse d'un sel alcalin. L'un quelconque de ces procédés peut être utilisé si la solution à filer et le composé de calcium granuleux sont choisis de façon à ne provoquer aucun trouble dans l'opération de filage.

Le procédé mentionné en (1) ci-dessus est le procédé le plus commun pour le filage par voie humide de PVA. Il est bon marché à mettre en oeuvre et présente un grand avantage, au point de vue de la fabrication de fibres de PVA pour le renforcement de ciment, étant donné que le carbonate de calcium,

le silicate de calcium ou analogue, est également très bon marché. Selon ce procédé de filage, la solution à filer est filée dans un bain de sulfate de sodium et solidifiée, et les fibres résultantes sont étirées à l'humidité, séchées, à  
5 nouveau étirées, et traitées par la chaleur, éventuellement suivie par une acétalisation, si nécessaire.

Que l'on mette en oeuvre le procédé de filage à sec ou par voie humide pour préparer les fibres de PVA, il est nécessaire de les étirer jusqu'à un rapport total d'étirage  
10 de 6 à 16, afin d'obtenir les propriétés essentielles des fibres, c'est-à-dire la résistance et le module de Young tels que requis, afin qu'elles soient résistantes à l'égard de l'eau chaude et du retrait dans l'eau, et afin de permettre aux particules de calcium de former des fissures à l'intérieur.  
15 Si leur rapport total d'étirage est inférieur à 6, leur résistance et leur module de Young sont abaissés, et leur résistance à l'eau chaude et au retrait dans l'eau est également réduite. Tout rapport total d'étirage supérieur à 16 doit également être évité, étant donné qu'il est susceptible de provo-  
20 quer un grattage ou lainage des fibres, leur enchevêtrement sur les rouleaux, leur rupture ou des problèmes analogues, ayant pour résultat une réduction de l'efficacité de l'opération. Un rapport total d'étirage des fibres préféré est de l'ordre de 7 à 15.

25 Les fibres sont ensuite immergées dans un acide ou une base pour enlever de façon appropriée le calcium par élution ou dissolution, de façon à former des fissures dans les surfaces des fibres. Si les fibres sont traitées avec un acide, il est possible d'utiliser un acide minéral tel que  
30 l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique, et si elles sont traitées avec une base, il est possible d'utiliser de la soude, de la potasse ou analogue. Etant donné que le PVA gonfle et se dissout facilement dans un acide minéral, il est nécessaire d'ajouter au bain de traitement un  
35 sel ou un alcool soluble dans l'eau, ou analogue, qui puisse coaguler le PVA de façon efficace. Il est habituellement possible d'utiliser un sulfate tel que du sulfate de sodium, du sulfate d'ammonium et du sulfate de magnésium, ou un solvant

organique tel que du méthanol et de l'acétone, en tant qu'agent de coagulation du PVA.

Le bain de traitement acide doit contenir de 5 à 400 g d'acide par litre, et le bain de traitement alcalin doit contenir de 30 à 300 g de base par litre. Le bain de traitement acide doit également contenir de 0,5 à 3 moles d'un agent de coagulation du PVA, par exemple du sulfate de sodium, par litre. Le traitement acide ou basique des fibres peut être effectué à une température de l'ordre de la température ambiante à 90°C pendant une période de 1 minute à 1 heure, suivant la température de réaction et le caractère de finesse des fibres. Le tableau suivant montre, à titre d'exemple, le composé de calcium à mélanger aux fibres et les agents pouvant être utilisés pour le traitement des fibres en vue de l'extraction du calcium.

	<u>Composé de calcium</u>	<u>Agent de traitement</u>
	Carbonate de calcium naturel	Acide sulfurique et sulfate de sodium
	Carbonate de calcium synthétique	" "
20	Sulfate de calcium	Acide sulfurique et sulfate de sodium ou soude et sulfate de sodium
	Silicate de calcium	Acide sulfurique et sulfate de sodium
	Chaux éteinte	Acide sulfurique et sulfate de sodium

Bien que chaque combinaison montrée dans le tableau ne mette en oeuvre qu'un seul composé de calcium, il est bien entendu possible d'utiliser un mélange de deux composés de calcium ou davantage.

Quand le traitement précédent est réalisé, il est nécessaire de s'assurer que les fibres contiennent au moins 0,2% en poids de calcium basé sur le PVA, et ont un volume d'espaces vides de 0,1 à 0,5 cm<sup>3</sup>/g. En conséquence, il est nécessaire de choisir les conditions de traitement qui assurent la conservation de 5 à 95% du composé de calcium, tel qu'initialement ajouté, ou en d'autres termes l'extraction par dissolution de 95 à 5% de ce composé.

Après achèvement du traitement pour l'extraction du calcium, les fibres sont neutralisées, lavées à l'eau et séchées

après avoir été traitées avec un agent de finition huileux, si nécessaire. Si requis supplémentaires, il est possible de soumettre les fibres à un traitement de réticulation et hydrophobe après l'extraction du calcium, afin d'améliorer leur comportement à l'eau. Le traitement de réticulation est bien connu en tant qu'acétalisation et on peut utiliser un bain d'acétalisation pour exécuter le traitement acide mentionné ci-dessus et l'acétalisation des fibres simultanément. Il est possible d'utiliser, pour l'acétalisation, des monoaldéhydes, des dialdéhydes ou des polyaldéhydes qui sont habituellement utilisés pour l'acétalisation de fibres de PVA ou d'autres agents de réticulation tels que des composés de N-méthylol, des composés époxy et des composés de diisocyanate ou des agents de chélation minéraux.

Les fibres de l'invention peuvent également être fabriquées conformément à un procédé de filage à sec qui est utilisé de façon usuelle pour les fibres de PVA. Elles sont filées, séchées, traitées à la chaleur, traitées avec un acide ou une base pour enlever le calcium par dissolution, et lavées à l'eau, puis traitées avec un agent huileux, si nécessaire.

Les fibres fabriquées comme décrit ci-dessus ont été noyées dans du ciment pour des essais de retrait. Elles se sont avérées comme étant beaucoup plus résistantes que prévu au retrait du ciment. Un produit en ciment dans lequel les fibres selon l'invention sont dispersées montre une résistance à la flexion améliorée. Bien qu'un grand nombre de questions reste encore à clarifier, eu égard au mécanisme de durcissement du ciment, ou au mécanisme par lequel une liaison interfaciale est formée entre la matrice de ciment et les fibres de renforcement, les résultats inattendus de l'invention sont apparemment attribuables à l'extraction appropriée, à partir des fibres, de la substance ajoutée dans la solution à filer, ou produits de réaction, créant ainsi des surfaces de fibres rugueuses par lesquelles le ciment pénètre dans les fibres et se lie à ces dernières en vertu d'une sorte d'effet d'ancrage, et à la contribution du composé de calcium présent dans les fibres à l'amélioration de l'adhésion entre les fibres et le ciment. Les résultats

de l'invention sont, de façon surprenante, beaucoup plus importants que ceux qu'on peut obtenir par tout autre procédé physique ou chimique connu destiné à améliorer la liaison entre les fibres et le ciment.

5 Les fibres de PVA selon l'invention peuvent être incorporées dans la matrice de ciment seules, ou en combinaison avec des fibres minérales telles que des fibres d'amiante, de verre, de mica ou de métal, afin de rendre le ciment résistant à la chaleur et ignifuge. Si une matière fibreuse en fibrilles,  
10 telle que de la pulpe, est mélangée ou combinée aux fibres selon l'invention, elles peuvent être distribuées de façon plus efficace dans le ciment pour fournir ainsi un produit en ciment à performances améliorées. Les fibres selon l'invention peuvent être appliquées à la totalité d'un produit  
15 ou d'une structure en ciment pour lequel une certaine valeur de résistance à la flexion est requise, ou bien localement à une portion quelconque d'un tel produit. Si elles sont utilisées en combinaison avec des organes ou châssis de renforcement en acier, elles sont, bien entendu, efficaces pour empêcher  
20 toute fissure locale d'un produit en béton. De plus, les fibres présentent un taux approprié d'allongement pour améliorer dans une très grande mesure la résistance aux chocs d'un produit en ciment.

Il ressort de la description ci-dessus que l'invention  
25 fournit une adhésion améliorée entre le ciment et les fibres de renforcement grâce à une multiplicité de concavités analogues à des fissures et d'espaces vides formés dans les surfaces et à l'intérieur des fibres, suite à l'extraction d'un composé de calcium granuleux à partir des fibres dans une mesure spécifique, et grâce au calcium présent à l'intérieur des fibres.  
30 Cette invention est naturellement applicable à des fibres conjuguées ayant des structures de type gaine-âme ou de type "côte à côte" également.

De plus, l'invention est non seulement applicable à  
35 des fibres de PVA de section transversale circulaire mais également à des fibres présentant une section transversale de toute autre forme, telles que celles qui ont déjà été proposées en liaison avec des fibres de renforcement de ciment.

L'invention sera décrite plus en détail ci-dessous, en référence à des exemples donnés à titre nullement limitatif.

EXEMPLE 1

On mélange une solution aqueuse à 12,92% d'alcool polyvinylique, présentant un degré de polymérisation de 1680 et un degré de saponification de 99,9 mol %, et une dispersion aqueuse à 2,52% de carbonate de calcium constituant 20% en poids basé sur le PVA, puis on effectue un démoossage, après quoi on obtient une solution à filer ayant une teneur en solides totale de 15,5%. Comme carbonate de calcium on utilise du WHITON P 30 de Toyo Fine Chemical Co., Ltd. concassé à l'état humide par un broyeur (atrightor) de Mitsui-Miike Manufacturing Co., Ltd. en particules ayant un diamètre de particules moyen de 1,8  $\mu$ . La solution à filer est filée dans une solution saturée de sulfate de sodium à travers une buse ayant un diamètre d'alésage de 0,09 mm, puis solidifiée, et les fibres résultantes sont étirées à l'état humide à un rapport d'étirage de 3, séchées, étirées à chaud sous condition sèche, jusqu'à un rapport d'étirage total de 7,4, traitées à la chaleur; on obtient ainsi des fibres de PVA de 3,4 deniers.

Les fibres sont ensuite immergées dans une solution mélangée contenant 130 g de sulfate de sodium et 280 g d'acide sulfurique par litre à 70°C pendant une demi-heure, sous tension. Quand les fibres sont immergées dans la solution, on observe un dégagement de dioxyde de carbone, ce qui indique la réaction du carbonate de calcium. On fait ensuite passer les fibres à travers une solution contenant 2g de soude/litre à des fins de neutralisation, l'acide sulfurique et le sulfate de sodium étant enlevés des fibres, puis elles sont lavées à l'eau, séchées et enroulées sur un support. Les fibres ainsi obtenues ont une surface telle que montrée sur la figure 1 qui est une microphotographie électronique à un grossissement de 2400. Comme on peut le voir sur la figure 1, les fibres présentent une surface rugueuse fournissant une multiplicité de concavités analogues à des fissures, ce qui n'avait jamais été obtenu jusqu'à présent sur des fibres de PVA connues.

Les propriétés physiques des fibres sont montrées sur le Tableau 1 ci-après.

TABLEAU 1

	Quantité de CaCO <sub>3</sub> avant le traitement à l'acide sulfurique	19,7% du PVA
5	Quantité de CaCO <sub>3</sub> en termes de Ca après le traitement à l'acide sulfurique	14,0% du PVA
	Quantité de CaCO <sub>3</sub> restant	71,1% du PVA
	Volume d'espaces vides après le traitement à l'acide sulfurique	0,23 cm <sup>3</sup> /g
	Finesse	2,7 deniers
	Résistance	4,3 g/dr
10	Allongement	11,9%
	Module de Young. (état sec)	105 g/dr
	Module de Young (état humide)	10 g/dr

15 Les teneurs en calcium des fibres ont été déterminées par titrage d'une solution des fibres avec de l'acide éthylène-diaminetétracétique en utilisant du Dotite BT (Eriochrome Black T) comme indicateur. Leur volume d'espaces vides est déterminé par une méthode d'injection de mercure utilisant un porosimètre.

20 EXEMPLES 2 à 9 et  
EXEMPLES COMPARATIFS 1 à 6

25 On mélange une solution aqueuse à 13,8% de PVA, présentant un degré de polymérisation de 1710 et un degré de saponification de 99,9 mol %, et une dispersion aqueuse à 3,4% de carbonate de calcium, à savoir 25% en poids de carbonate de calcium basé sur le PVA, puis on effectue un démoussage, après quoi on obtient une solution à filer ayant une teneur en solide totale de 17,2%.

30 On a utilisé deux types de carbonates de calcium, à savoir un carbonate de calcium lourd connu sous le nom de WHITON P30 de Toyo Fine Chemical Co., Ltd. et un carbonate de calcium synthétique de type émulsion connu sous le nom de Brilliant S-15 de Shiraishi Kogyo Co., Ltd. Le carbonate de calcium naturel a été broyé à l'état humide pendant des périodes  
35 différentes pour fournir des particules ayant des diamètres de particules moyens différents.

La solution à filer est filée dans une solution saturée de sulfate de sodium à travers une filière présentant un diamètre d'alésage de 0,09 mm, puis solidifiée. Les fibres résultantes

sont étirées à l'état humide jusqu'à un rapport d'étirage de 3, après quoi elles sont séchées, étirées à chaud à l'état sec jusqu'à un rapport d'étirage de 2,67, ce qui fait un rapport d'étirage total de 8,0, puis elles sont traitées à la chaleur.

5 A des fins de comparaison, des solutions à filer ne contenant pas de carbonate de calcium sont préparées et des fibres sont fabriquées à partir de telles solutions, sous les mêmes conditions que celles indiquées ci-dessus.

10 Le Tableau 2 montre les diamètres de particules du carbonate de calcium utilisé et les résultats de l'évaluation de l'efficacité de l'opération. Comme on peut le voir des exemples 2 à 5, on a obtenu une efficacité d'opération satisfaisante, conformément à l'invention, sans aucun problème de capacité de filage ou d'étirage quand le carbonate de calcium  
15 ne présente pas un diamètre moyen de particules supérieur à 10 microns. Par contre, on n'a pu obtenir aucune efficacité d'opération et fabriquer aucune fibre quand le carbonate de calcium présentait un diamètre de particules moyen supérieur à 10 microns, étant donné qu'il bloquait la filière pendant  
20 l'opération de filage et provoquait un lainage et une rupture pendant l'opération d'étirage, comme on peut le voir des exemples de comparaison 1 et 2.

TABLEAU 2

Ex.	Carbonate de calcium utilisé	Diamètre moyen des particules de carbonate de calcium ( $\mu$ )	Efficacité de l'opération (capacité de filage et d'étirage)
2	WHITON P30	0,5	très satisfaisant
3	" "	1,2	" "
4	BRILLIANT S-15	2,3	" "
5	WHITON P30	5,6	satisfaisant
<u>Comparaison</u>			
1	WHITON P30	11	blocage de la filière et lainage
2	" "	50	blocage de la filière et du filtre, étirage impossible
3	-	-	très satisfaisant

35 Les fibres obtenues dans l'exemple 4 sont immergées sous tension dans une solution mélangée contenant 280 g d'acide

sulfurique et 130 g de sulfate de sodium par litre à 70°C pendant différentes périodes, à savoir 1, 5, 10, 30, 60 et 120 minutes respectivement. On faisait circuler la solution pour fournir un rapport de bain de 1/500, le carbonate de calcium étant partiellement extrait des fibres par dissolution. Les résultats ainsi obtenus sont rapportés dans l'exemple de comparaison 4, et dans les exemples 6 à 10, respectivement, dans le Tableau 3. Les fibres de l'exemple de comparaison 3 dans lesquelles aucun additif n'avait été incorporé ont également été traitées de la même façon et les résultats sont montrés à l'exemple comparatif 5. On fait ensuite passer les fibres à travers une solution contenant 2g de soude/litre pour la neutralisation, l'acide sulfurique et le sulfate de sodium étant ainsi extraits des fibres. Après lavage à l'eau, les fibres sont séchées à l'aide d'un sécheur à air sec à 110°C - 170°C pendant 10 à 20 minutes, et enroulées sur un support. Les propriétés physiques des fibres ainsi obtenues sont montrées dans le Tableau 3 ci-après.

L'exemple de comparaison 4 montre des fibres présentant un trop faible volume d'espaces vides dû à une trop courte durée du traitement acide, bien qu'elles satisfassent les exigences de l'invention en ce qui concerne la teneur en calcium des fibres traitées à l'acide. L'exemple de comparaison 5 montre des fibres de PVA ordinaires présentant un trop faible volume d'espaces vides malgré leur traitement acide. Tous les exemples 6 à 10 dans lesquels la durée du traitement acide est choisie de façon appropriée pour permettre à une quantité de 5 à 95% du calcium de rester dans les fibres satisfont les exigences de l'invention, aussi bien en ce qui concerne la teneur en calcium des fibres que leur volume d'espaces vides. L'examen des surfaces de fibres au microscope électronique montre que les surfaces des fibres des exemples 6 à 10 présentent une multiplicité de concavités analogues à des fissures de tailles différentes, comprenant des fissures ayant une largeur de 300 m $\mu$  à 1  $\mu$  et une longueur qui est de 5 à 11 fois supérieure à leur largeur, et qui s'étendent suivant les axes des fibres, ainsi que des fissures de plus faible largeur, à savoir 30 à 40 m $\mu$ , et des fissures de plus grande largeur, à savoir 4 $\mu$ . Ces surfaces rendues rugueuses n'ont jamais été trouvées jusqu'à présent sur une fibre de PVA ordinaire, quelle qu'elle soit.

TABLEAU 3

Ex.	Durée du traitement acide (minutes)	Quantité de CaCO <sub>3</sub> avant le traitement acide (% de PVA)	Quantité de CaCO <sub>3</sub> après le traitement acide en termes de Ca (% de PVA)	Quantité de CaCO <sub>3</sub> restant (% de PVA)	Volume d'espaces vides après traitement acide (cm <sup>3</sup> /g)	Finesse (denier)	Résistance (g/dr)	Allongement (%)	Module de Young (g/dr)
Comp 4	1	25,1	24,0	95,6	0,09	2,7	6,3	8,9	152
Ex. 6	5	25,2	17,1	67,8	0,15	2,6	6,8	8,8	147
7	10	25,1	10,5	42,0	0,25	2,5	6,4	8,7	150
8	30	24,8	9,2	37,0	0,32	2,3	6,2	8,8	156
9	60	24,9	4,1	16,3	0,40	2,4	6,0	8,6	150
10	120	25,2	1,5	5,8	0,49	2,6	5,6	8,7	148
Comp 5	30	-	-	-	0,095	3,0	7,3	8,8	158

La figure 2 est une microphotographie électronique à un grossissement de 2400 des fibres selon l'exemple 8. Les surfaces des fibres selon l'exemple comparatif 4 ne comprennent qu'un très petit nombre de très petites fissures et ne diffèrent pas sensiblement des surfaces de fibres de PVA ordinaires.

L'adhésion au ciment des fibres des exemples comparatifs 4 et 5 et des exemples 6 à 8 et 10 de l'invention est examinée conformément aux procédures suivantes. Les fibres sont noyées dans du ciment Portland avec un rapport eau/ciment de 0,5 puis, après avoir laissé durcir le ciment à l'air à 25°C pendant 24 heures, des tentatives sont faites pour retirer les fibres, et la longueur des portions de fibres retirées du ciment est mesurée. Les résultats sont montrés dans le Tableau 4. Les fibres sont ensuite coupées à une longueur de 6 mm et une feuille de ciment est préparée à partir d'un mélange de fibres, de pulpe non blanchie, d'amiante chrysotyle 5R et de ciment Portland suivant un rapport en poids de 2/2/5/91. Après avoir laissé prendre à l'air les feuilles de ciment ainsi obtenues à 25°C pendant 14 jours, on mesure leur résistance à la flexion et l'adhésion du ciment aux fibres est examinée au microscope électronique. Les résultats sont montrés dans le Tableau 4.

TABLEAU 4

Exemple	Longueur de fibre retirée du ciment (mm)	Résistance à la flexion (kg/cm <sup>2</sup> )	Adhésion du ciment aux fibres dans la feuille de ciment
Compa-ratif 4	0,92	328	le ciment adhérent aux fibres était très facile à enlever par pelage
30 Ex. 6	0,38	360	adhésion satisfaisante des cristaux de ciment observée
7	0,29	365	"
8	0,14	355	"
10	0,26	345	"
35 Compa-ratif 5	2,30	302	pas d'adhésion du ciment

Le Tableau 4 indique que, dans les exemples selon l'invention, on retire du ciment une longueur de fibre plus

petite que dans les exemples de comparaison et qu'un taux d'adhésion plus important du ciment aux fibres dans les feuilles de ciment est obtenu dans les exemples selon l'invention. Il est ainsi montré que les produits selon les exemples de l'invention présentent une adhésion améliorée entre les fibres de PVA et le ciment et une résistance à la flexion améliorée, comme montré dans le Tableau 4, malgré les faibles valeurs de résistance et de module de Young des fibres, considérées en elles-mêmes. La figure 3 montre l'adhésion du ciment aux fibres de l'exemple 7 dans une surface cassée, formée pendant les essais mentionnés ci-dessus. La croissance des cristaux de ciment sur les fibres peut être clairement observée.

#### EXEMPLE 11

Les fibres de l'exemple 7 desquelles une certaine quantité de calcium a été extraite par dissolution, sont immergées sous tension dans une solution mélangée contenant 30 g de formaline, 130 g d'acide sulfurique et 270 g de sulfate de sodium par litre à 70°C et à un rapport de bain de 1/200 pendant 10 minutes. Les fibres sont ensuite traitées avec de la soude pour la neutralisation de l'acide sulfurique, lavées à l'eau et séchées; on obtient alors des fibres présentant un degré de formalisation de 32%. Les propriétés physiques des fibres ainsi obtenues sont montrées dans le Tableau 5 ci-dessous.

TABLEAU 5

25	Quantité de $\text{CaCO}_3$ en termes de Ca après formalisation	8,3% du PVA
	Quantité de $\text{CaCO}_3$ restant	32,0% du PVA
	Volume d'espaces vides après formalisation	0,33 $\text{cm}^3/\text{g}$
30	Finesse	2,4 deniers
	Résistance	6,0 g/dr
	Allongement	8,6%
	Module de Young (à sec)	152 g/dr

Les fibres sont alors soumises à des essais d'adhésion au ciment, sous les mêmes conditions qu'indiquées ci-dessus pour les exemples 6 à 10, et les résultats sont rapportés dans le Tableau 6 ci-après.

TABLEAU 6

	Longueur de fibre extraite du ciment	0,24 mm
	Résistance à la flexion	362,0 kg/cm <sup>2</sup>
5	AdhéSION du ciment aux fibres dans la feuille de ciment	Satisfaisante. Croissance de cristaux de ciment observée

10 La feuille de ciment obtenue est ensuite plongée dans l'eau pendant 3 jours et on détermine sa résistance à la flexion à l'état humide. Elle présente une résistance à la flexion de 384 kg/cm<sup>2</sup>. Ces résultats indiquent que la formalisation des fibres de renforcement contribue à maintenir une résistance à l'eau élevée des fibres, même quand elles ont été mouillées, améliorant ainsi leur efficacité de renforcement.

15 EXEMPLE 12, et  
EXEMPLE COMPARATIF 6

20 On prépare une dispersion aqueuse à 20% de gypse de désulfuration composé de sulfate de calcium (dihydrate) contenant des impuretés. Le gypse est broyé à l'état humide en particules d'un diamètre moyen de 5,4 microns. On dissout dans de l'eau du PVA complètement saponifié présentant un degré de polymérisation de 1690 et un degré de saponification de 99,9 mol % pour former une solution aqueuse à 16,0% de PVA constituant une solution à filer. Le gypse mentionné ci-dessus

25 est alors ajouté à la solution à filer dans une quantité de 20% basée sur le PVA, mélangé à ce dernier, après quoi on effectue un démoussage, la solution à filer obtenue présentant une teneur en solides totale de 16,6% (c'est-à-dire une teneur en PVA de 13,8% et une teneur en gypse de 2,8%).

30 La solution à filer ainsi obtenue est filée dans un bain saturé de sulfate de sodium à travers une filière ayant un diamètre d'alésage de 0,08 mm, puis durcie. Le produit résultant est étiré à un rapport d'étirage de 4 dans une condition humide puis, après être séché, il est à nouveau étiré sous la

35 chaleur dans des conditions sèches, à un rapport total d'étirage de 7,5, puis traité à la chaleur.

A des fins de comparaison, une solution à filer similaire, mais ne contenant pas de gypse, est filée en des fibres sous les mêmes conditions (exemple comparatif 6).

Les fibres ainsi obtenues sont immergées dans une solution mélangée contenant 50 g de sulfate de sodium et 50 g de soude par litre, à 70°C pendant une demi-heure, pour l'extraction du calcium par dissolution. Les fibres sont ensuite immergées dans un bain contenant 2 g d'acide sulfurique par litre, pour la neutralisation de la soude, lavées soigneusement et séchées sur des rouleaux à 130°C pendant 10 minutes. Les propriétés physiques des fibres ainsi obtenues sont montrées dans le Tableau 7.

TABLEAU 7

	<u>Exemple 12</u>	<u>Exemple comparatif 6</u>
Quantité de CaSO <sub>4</sub> avant traitement alcalin (% de PVA)	20,2	-
Quantité de CaSO <sub>4</sub> après traitement alcalin (% de PVA)	6,9	-
Quantité de CaSO <sub>4</sub> restant (%)	34,0	-
Volume d'espaces vides (cm <sup>3</sup> /g)	0,31	0,095
Finesse (denier)	3,2	3,1
Résistance (g/dr)	5,4	6,1
Allongement (%)	10,1	9,8
Module de Young à sec (g/dr)	142	168

Les fibres sont ensuite soumises à des essais d'adhésion au ciment, sous les mêmes conditions que dans les exemples 6 à 10. Les résultats de ces essais, ainsi que les résultats de l'examen au microscope électronique, sont rassemblés dans le Tableau 8 ci-dessous.

TABLEAU 8

	<u>Exemple 12</u>	<u>Exemple comparatif 6</u>
Longueur de fibre extraite du ciment (mm)	0,28	2,35
Résistance à la flexion (kg/cm <sup>2</sup> )	361	310
Adhésion du ciment aux fibres dans la feuille de ciment	forte adhésion	pas d'adhésion

L'examen des surfaces de fibres au microscope électronique montre que les fibres de l'exemple 12 présentent une surface aussi rugueuse que les fibres de l'exemple 1, tandis

que les fibres de l'exemple comparatif 6 présentent une surface qui ne présente pas de différence avec une fibre ordinaire de PVA quelconque. Le Tableau 8 indique une longueur de fibre extraite du ciment de beaucoup inférieure pour les fibres de l'exemple 12 que pour les fibres de l'exemple comparatif 6, ce qui atteste bien d'une adhésion améliorée des fibres selon l'invention. Le Tableau 8 indique également une plus forte contribution des fibres selon l'invention à l'amélioration de la résistance à la flexion d'un produit en ciment renforcé par ces fibres.

EXEMPLES 13 à 15, et

EXEMPLES COMPARATIFS 7 à 9

On prépare plusieurs solutions à filer contenant chacune 4%, 20% ou 40% de carbonate de calcium synthétique BRILLIANT S-15 et présentant une teneur en solides totale de 18,6%, à partir de PVA présentant un degré de polymérisation de 1680 et un degré de saponification de 99,9 mol %, sensiblement comme décrit ci-dessus. Chaque solution à filer ainsi obtenue est filée dans un bain saturé de sulfate de sodium pour former des fibres. Les fibres sont étirées jusqu'à un rapport d'étirage total de 8,5, après quoi elles présentent une finesse de 2,3 deniers. Les fibres sont soumises à un traitement acide dans une solution mélangée contenant 100 g d'acide sulfurique et 100 g de sulfate de sodium par litre, à une température de 70°C, et immergées dans une solution contenant 50 g de soude par litre pour la neutralisation de l'acide sulfurique, puis séchées. Les propriétés des fibres ainsi obtenues sont montrées dans le Tableau 9 ci-après.

Les fibres des exemples comparatifs 7 et 8 présentent de façon nette une déficience en carbonate de calcium. Dans l'exemple comparatif 7, on n'a pu obtenir un volume de vides satisfaisant malgré l'extraction par dissolution d'une quantité aussi importante que 50%, et on n'a pu fabriquer qu'une feuille de ciment présentant une faible résistance à la flexion. Dans l'exemple comparatif 8, on a obtenu un volume d'espaces vides légèrement amélioré, étant donné qu'on a extrait par dissolution une quantité aussi importante que 95% de calcium, mais la réduction résultante dans la quantité de calcium des fibres a produit une feuille de ciment présentant une faible résistance à la flexion.

TABLEAU 9

	Quantité de carbonate de calcium ajouté (% de PVA)	Quantité de Ca restant dans les fibres (% de PVA)	Quantité de carbonate de calcium restant dans les fibres (% de PVA)	Volume d'espaces vides (cm <sup>3</sup> /g)	Résistance à la flexion (kg/cm <sup>2</sup> )
Exemple comparatif 7	4	0,8	50	0,07	303
8	4	0,08	5	0,14	293
Ex. 13	20	0,48	6	0,40	364
14	40	3,0	19	0,38	357
15	40	0,8	5	0,43	368
Exemple comparatif 9	40	0,16	1	0,52	302

Dans l'exemple comparatif 9, dans lequel on a utilisé une quantité de carbonate de calcium suffisamment grande, l'extraction excessive de calcium par dissolution a fourni une déficience en calcium dans les fibres, ce qui a eu pour  
5 résultat une feuille de ciment présentant une faible résistance à la flexion, bien que les fibres présentent un volume d'espaces vides satisfaisant.

Les exemples 13 à 15 montrent qu'il est possible de fabriquer une feuille de ciment présentant une résistance à la  
10 flexion améliorée de façon satisfaisante si la quantité de carbonate de calcium à employer et le taux d'extraction de calcium des fibres sont situés dans les fourchettes spécifiées conformément à l'invention pour assurer ainsi une quantité satisfaisante de calcium conservé dans les fibres et un volume  
15 d'espaces vides satisfaisant dans ces dernières.

EXEMPLE 16, et

EXEMPLE COMPARATIF 10

On prépare une solution aqueuse de PVA, présentant une teneur en solides totale de 19,5%, en ajoutant 18%, basés sur  
20 le PVA, d'acide borique dans du PVA complètement saponifié présentant un degré de polymérisation de 1710 et un degré de saponification de 99,9 mol %. On dissout du gypse de désulfuration présentant un diamètre de particules moyen de 4,8 microns dans de l'eau, pour former une solution aqueuse de gypse présentant  
25 une teneur en solides de 20%. On prépare une solution à filer présentant une teneur en solides de 19,9% en ajoutant 40%, basés sur le PVA, de la solution de gypse à la solution de PVA, puis en mélangeant ces solutions.

La solution à filer ainsi obtenue est filée dans une  
30 solution aqueuse mélangée contenant 50 g de soude et 350 g de sulfate de sodium par litre, à travers une filière présentant un diamètre d'alésage de 0,1 mm. Les fibres ainsi obtenues sont traitées à l'acide sulfurique pour la neutralisation complète de l'alcali, lavées à l'eau et étirées jusqu'à un rapport de 5  
35 à l'état humide. Elles sont ensuite séchées, puis étirées à nouveau sous la chaleur, jusqu'à un rapport d'étirage total de 13,5, puis traitées à la chaleur.

A des fins de comparaison, on prépare une solution de

PVA à filer ne contenant pas de gypse et on la file en fibres sous les mêmes conditions.

Les fibres ainsi obtenues sont immergées sous tension dans une solution mélangée contenant 250 g d'acide sulfurique et 150 g de sulfate de sodium par litre, à une température de 70°C, pendant une demi-heure, pour l'extraction du calcium par dissolution. Après neutralisation de l'acide sulfurique, les fibres sont lavées à l'eau et séchées. Les propriétés physiques des fibres ainsi obtenues sont montrées dans le Tableau 10.

10

TABLEAU 10

	<u>Exemple 16</u>	<u>Exemple comparatif 10</u>
Quantité de CaSO <sub>4</sub> après traitement à l'acide sulfurique (% de PVA)	9,3	-
15 Volume d'espaces vides après traitement à l'acide sulfurique (cm <sup>3</sup> /g)	0,38	0,05
Finesse (denier)	2,3	2,0
Résistance (g/dr)	7,6	8,2
Allongement (%)	5,0	5,4
20 Module de Young (g/dr)	229	233

Les fibres sont ensuite soumises à des essais d'adhésion au ciment, sous les mêmes conditions que pour les exemples 6 à 10, et les résultats montrés dans le Tableau 11 sont obtenus.

25

TABLEAU 11

	<u>Exemple 16</u>	<u>Exemple comparatif 10</u>
Longueur de fibre extraite du ciment (mm)	0,33	1,25
Résistance à la flexion (kg/cm <sup>2</sup> )	365	308
30 Adhésion du ciment aux fibres dans la feuille de ciment	forte adhésion	faible adhésion

REVENDEICATIONS

1.- Fibres d'alcool polyvinylique synthétiques obtenues par le filage d'un mélange d'alcool polyvinylique et d'un composé de calcium granuleux qui est insoluble ou faiblement soluble dans l'eau, et présentant des propriétés d'adhérence au ciment améliorées, les fibres étant formées avec des surfaces présentant une multiplicité de concavités analogues à des fissures obtenues par élution du composé de calcium après formation desdites fibres, lesdites fissures s'étendant suivant les axes des fibres, ces dernières présentant un volume d'espaces vides de 0,1 à 0,5 cm<sup>3</sup>/g et contenant au moins 0,2% en poids de calcium basé sur l'alcool polyvinylique.

2.- Procédé de fabrication de fibres synthétiques d'alcool polyvinylique présentant des propriétés d'adhérence au ciment améliorées, caractérisé en ce qu'on incorpore dans une solution aqueuse d'alcool polyvinylique un composé de calcium granuleux présentant une taille de particules de 0,05 à 10 microns et insoluble ou faiblement soluble dans l'eau, pour préparer une solution à filer mélangée contenant de 5 à 50% en poids dudit composé de calcium basé sur l'alcool polyvinylique, en ce qu'on file ledit mélange pour en former des fibres, on étire, on traite à la chaleur et on immerge lesdites fibres dans un acide ou une base pour éluer le composé de calcium de façon que lesdites fibres puissent contenir au moins 0,2% en poids de calcium basé sur l'alcool polyvinylique.

3.- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le composé de calcium présente une taille de particules de 0,3 à 3 microns.

4.- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la solution à filer contient de 10 à 30% en poids du composé de calcium basé sur l'alcool polyvinylique.

5.- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le composé de calcium est une substance représentée par une formule chimique contenant un groupe sulfate, carbonate ou silicate.

6.- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'étirage est réalisé de façon à obtenir un rapport d'étirage total de 6 à 16.

7.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 6, caractérisé en ce que les fibres sont filées par un procédé de filage par voie humide, mettant en oeuvre un bain de coagulation comprenant une solution aqueuse de sulfate de sodium fortement concentrée.

8.- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'éluion est effectuée pour permettre aux fibres de contenir de 5 à 95% en poids de calcium basé sur l'alcool polyvinylique.

