

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 405 582**

51 Int. Cl.:

C03C 13/00 (2006.01)

C03C 3/087 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.04.2009** **E 09745980 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2013** **EP 2280911**

54 Título: **Hilos de vidrio y materiales compuestos de matriz orgánica, y/o inorgánica que contienen dichos hilos**

30 Prioridad:

23.04.2008 FR 0852716

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

31.05.2013

73 Titular/es:

**SAINT-GOBAIN ADFORS (100.0%)
517, Avenue de la Boisse
73000 Chambéry , FR**

72 Inventor/es:

LECOMTE, EMMANUEL

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 405 582 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Hilos de vidrio y materiales compuestos de matriz orgánica y/o inorgánica que contienen dichos hilos.

5 La presente invención se refiere a hilos (o "fibras") de vidrio, en particular hilos textiles, susceptibles de ser obtenidos por el procedimiento que consiste en estirar mecánicamente hilos finos de vidrio fundido que fluyen de los orificios dispuestos en la base de una hilera calentada generalmente por efecto Joule. Estos hilos de vidrio se destinan en particular a la realización de redes y de tejidos utilizados en materiales compuestos de matriz orgánica y/o inorgánica.

La presente invención se dirige más precisamente a hilos de vidrio que tienen un alto módulo de Young específico, y que presentan una composición cuaternaria de tipo $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ particularmente conveniente.

10 El ámbito de los hilos de vidrio que pueden utilizarse para la fabricación de tales materiales compuestos es un ámbito muy particular de la industria del vidrio. Estos hilos se elaboran a partir de composiciones de vidrio específicas, debiendo el vidrio utilizado poder estirarse en forma de filamentos de algunos micrómetros de diámetro según el procedimiento indicado anteriormente y debiendo permitir la formación de hilos continuos capaces de mejorar las propiedades mecánicas de las matrices orgánicas y/o inorgánicas mencionadas anteriormente.

15 En algunas aplicaciones, en particular aeronáuticas, se procura obtener grandes piezas de materiales compuestos capaces de funcionar en condiciones dinámicas y que por tanto pueden soportar altas tensiones mecánicas. Estas piezas son la mayoría de las veces a base de materiales orgánicos y/o inorgánicos y de un material fibroso, por ejemplo hilos de vidrio, que ocupa en general más del 50% del volumen.

20 Le mejora de las propiedades mecánicas y del rendimiento de tales piezas de materiales compuestos pasa por una mejora de las prestaciones mecánicas de los hilos de vidrio, en particular del módulo de Young específico.

En otras aplicaciones relacionadas con la construcción, es usual por ejemplo utilizar hilos de vidrio, en particular en forma de red, para aumentar la resistencia al agrietamiento de los enlucidos de fachadas de edificios. Las propiedades buscadas en ese caso son una buena resistencia mecánica del hilo de vidrio y una gran estabilidad dimensional de la red.

25 Las propiedades de los hilos de vidrio en particular están regidas principalmente por la composición del vidrio que los constituye. Los hilos de vidrio más conocidos utilizados en los materiales compuestos a base de materiales orgánicos y/o inorgánicos están constituidos por vidrio E o R.

30 En los materiales compuestos se utilizan corrientemente los hilos de vidrio E, ya sea como tales, convenientemente tras haber sufrido una operación de torsión (hilos textiles), o en forma de ensamblajes organizados tales como redes o tejidos. Las condiciones en las que el vidrio E se puede transformar en fibras son muy convenientes: la temperatura de trabajo correspondiente a la temperatura en la que el vidrio tiene una viscosidad cercana a 1000 poises es relativamente baja, del orden de 1200°C , la temperatura de liquidus es aproximadamente 120°C inferior a la temperatura de trabajo y su velocidad de desvitrificación es débil.

35 La composición del vidrio E definida en la norma ASTM D 578-98 para las aplicaciones en los ámbitos de la electrónica y de la aeronáutica es la siguiente (en porcentaje en peso): 52 a 56% de SiO_2 ; 12 a 16% de Al_2O_3 ; 16 a 25% de CaO ; 0 a 10% de B_2O_3 ; 0 a 5% de MgO ; 0 a 2% de $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$; 0 a 0,8% de TiO_2 ; 0,05 a 0,4% de Fe_2O_3 ; 0 a 1% de F_2 .

Sin embargo, el vidrio E en masa presenta un módulo de Young específico relativamente débil, del orden de 33 MPa/kg/m^3 .

40 En la norma ASTM D 578-98 se describen otros hilos de vidrio E, eventualmente sin boro. Esos hilos tienen la composición siguiente (en porcentaje en peso): 52 a 62% de SiO_2 ; 12 a 16% de Al_2O_3 ; 16 a 25% de CaO ; 0 a 10% de B_2O_3 ; 0 a 5% de MgO ; 0 a 2% de $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$; 0 a 1,5% de TiO_2 ; 0,05 a 0,8% de Fe_2O_3 ; 0 a 1% de F_2 .

45 Las condiciones de formación de fibras del vidrio E sin boro son menos buenas que las del vidrio E con boro, pero sin embargo siguen siendo aceptables económicamente. El módulo de Young específico se mantiene en un nivel de prestación equivalente al del vidrio E.

También se conoce mediante el documento US 4 199 364 un vidrio económico sin boro y sin flúor, que presenta propiedades mecánicas, especialmente en términos de resistencia a la tracción, comparables a las del vidrio E.

50 El vidrio R en masa se conoce por sus buenas propiedades mecánicas, en particular con respecto al módulo de Young específico que es del orden de $33,5 \text{ MPa/kg/m}^3$. En cambio, las condiciones de fusión y de formación de fibras son más estrictas que para los vidrios de tipo E mencionados anteriormente, y por tanto su coste final es superior.

La composición del vidrio R se da en el documento FR-A-1 435 073. Es la siguiente (en porcentaje en peso): 50 a 65% de SiO₂; 20 a 30% de Al₂O₃; 2 a 10% de CaO; 5 a 20% de MgO; 15 a 25% de CaO + MgO; SiO₂/Al₂O₃ = 2 a 2,8; MgO/SiO₂ < 0,3.

5 Se han realizado otros intentos para aumentar la resistencia mecánica de los hilos de vidrio, pero generalmente a expensas de su capacidad para la formación de fibras, por tanto la implementación se hace más difícil o requiere tener que modificar las instalaciones existentes de formación de fibras.

10 Los hilos de vidrio descritos en el documento FR 1 357 393 entran en esta categoría: presentan una gran resistencia a altas temperaturas (815°C o más) y propiedades mecánicas especialmente convenientes, en particular una resistencia a la tracción superior a 35 000 kg/cm². Sin embargo, las condiciones de obtención de tales hilos son muy estrictas que requieren en particular una temperatura, a nivel de la hilera, de al menos 1475°C y que puede llegar hasta 1814°C. Esas condiciones no permiten la directa formación de fibras a partir del vidrio fundido elaborado en un horno, solamente formación indirecta de fibras a partir de vidrio en forma de perlas.

15 En el documento FR-A-2 856 055 el solicitante propone hilos de vidrio que combinan las propiedades mecánicas del vidrio R, en particular a nivel del módulo de Young específico, y propiedades de fusión y de formación de fibras mejoradas que son similares a las del vidrio E. El vidrio que constituye esos hilos comprende los constituyentes siguientes, en los límites definidos a continuación, en porcentajes en peso: 50 a 65% de SiO₂; 12 a 20% de Al₂O₃; 13 a 17% de CaO; 6 a 12% de MgO; 0 a 3% de B₂O₃; 0 a 3% de TiO₂; menos del 2% de Na₂O + K₂O; 0 a 1% de F₂ y menos del 1% de Fe₂O₃.

20 En el documento FR-A-2 879 591 la composición de los hilos de vidrio mencionado anteriormente se mejora por la adición de 0,1 a 0,8% de Li₂O y la elección de la relación CaO/MgO que es inferior o igual a 2 y preferiblemente superior o igual a 1,3.

El documento US 3 945 838 describe fibras de vidrio sin boro ni flúor con una temperatura de liquidus de 1200°C aproximadamente.

25 La presente invención tiene por objetivo obtener filamentos constituidos por un vidrio que presenta un alto módulo de Young específico que se pueden fabricar en las condiciones habituales de una formación directa de fibras que exigen particularmente al vidrio tener una temperatura de liquidus a lo sumo igual a 1250°C y preferiblemente a lo sumo igual a 1230°C.

Ese objetivo se alcanza gracias a los hilos de vidrio cuya composición comprende los constituyentes siguientes, en los límites definidos a continuación, expresados en porcentajes en peso:

SiO ₂	50 - 65%
Al ₂ O ₃	12 - 23%
SiO ₂ + Al ₂ O ₃	> 79%
CaO	1 - 10%
MgO	6 - 12%
Li ₂ O	1 - 3%, preferiblemente 1 - 2%
BaO + SrO	0 - 3%
B ₂ O ₃	0 - 3%
TiO ₂	0 - 3%
Na ₂ O + K ₂ O	< 2%
F ₂	0 - 1%
Fe ₂ O ₃	< 1%

30 La sílice SiO₂ es uno de los óxidos que forma la red de los vidrios según la invención y juega un papel esencial para su estabilidad. En el marco de la invención, cuando la proporción de sílice es inferior a 50% la viscosidad del vidrio se vuelve demasiado baja y los riesgos de desvitrificación durante la formación de fibras aumentan. Por encima de 65% el vidrio se vuelve muy viscoso y difícil de fundir. Preferiblemente, la proporción de sílice está comprendida entre 58 y 63%.

35 La alúmina Al₂O₃ constituye también un formador de la red de los vidrios según la invención y juega un papel esencial en relación con el módulo, combinado con la sílice. En el marco de los límites definidos según la invención, la disminución del porcentaje de este óxido por debajo de 12% conduce a una disminución del módulo de Young específico y contribuye a aumentar las velocidades de desvitrificación, mientras que un aumento demasiado fuerte del porcentaje de este óxido por encima de 23% provoca riesgos de desvitrificación y un aumento de la viscosidad. Preferiblemente, el contenido de alúmina de las composiciones seleccionadas está comprendido entre 18 y 23%. De manera conveniente, la suma de los contenidos de sílice y alúmina es mayor que 80%, y más preferiblemente mayor que 81%, lo que permite obtener valores interesantes del módulo de Young específico.

- 5 La cal CaO permite ajustar la viscosidad y controlar la desvitrificación de los vidrios. El contenido de CaO en los hilos según la invención es una característica esencial. Está comprendido entre 1 y 10%, preferiblemente es superior o igual a 3%, convenientemente superior o igual a 5% y más preferiblemente superior o igual a 6%. De manera particularmente conveniente, el contenido de CaO es inferior o igual a 9%, y más preferiblemente inferior o igual a 8%.
- La magnesia MgO, de la misma manera que la cal CaO, juega el papel de fluidificante y tiene también un efecto beneficioso sobre el módulo de Young específico. El contenido de MgO está comprendido entre 6 y 12%, preferiblemente entre 9 y 12%.
- 10 La relación en peso de CaO/MgO tiene una influencia sobre el módulo de Young específico y sobre la temperatura de líquido del vidrio. Para un contenido de alúmina dado, una disminución de la relación CaO/MgO tiene por efecto aumentar el módulo de Young específico. Preferiblemente, la relación CaO/MgO varía de 0,5 a 1,3 y convenientemente de 0,7 a 1,1.
- 15 Otros óxidos de metales alcalinotérreos, por ejemplo BaO y SrO, pueden estar presentes en la composición de vidrio. El contenido total de estos óxidos se mantiene inferior a 3%, preferiblemente inferior a 1% con el fin de no aumentar la densidad del vidrio, lo que tiene por efecto reducir el módulo de Young específico. Como regla general, la composición está sustancialmente libre de BaO y de SrO.
- 20 El óxido de litio Li₂O es indispensable para la obtención de un alto módulo de Young específico. Además asegura el papel de fluidificante, de la misma manera que el MgO. Por encima de 3%, el Li₂O conduce a una disminución importante de la temperatura de trabajo y por tanto el intervalo de formación (diferencia entre la temperatura de trabajo y la temperatura de liquidus), que ya no permite transformar el vidrio en fibras en condiciones satisfactorias. Por debajo de 1%, la disminución de la temperatura de trabajo es insuficiente.
- Se proporciona Li₂O prácticamente por dos materias primas, una sintética, carbonato de litio, y otra natural, espodumeno que contiene del orden de 7 a 8% de Li₂O.
- 25 La composición del vidrio que constituye los filamentos según la invención se basa en la elección del contenido de Al₂O₃, de la relación CaO/MgO y del contenido de Li₂O. La combinación de estos tres parámetros permite obtener valores del módulo de Young específico completamente satisfactorios (superiores o iguales a 36,5 MPa/kg/m³), mientras que tiene buenas condiciones de formación de fibras.
- El óxido de boro B₂O₃ juega el papel de fluidificante. Su contenido en la composición de vidrio según la invención está limitado a 3%, preferiblemente a 2%, para evitar problemas de volatilización y de emisión de contaminantes.
- 30 El óxido de titanio juega un papel de fluidificante y contribuye a aumentar el módulo de Young específico. Puede estar presente como impureza (su porcentaje en la composición es entonces de 0 a 1%) o ser añadido voluntariamente. En este último caso es necesario utilizar materias primas inusuales más costosas. Preferiblemente el contenido de TiO₂ es inferior a 2%, y convenientemente inferior a 1% para evitar que el vidrio presente una coloración amarilla indeseada.
- 35 Se puede introducir Na₂O y K₂O en la composición según la invención para contribuir a limitar la desvitrificación y reducir eventualmente la viscosidad del vidrio. Sin embargo, el contenido de Na₂O y K₂O debe permanecer inferior a 2% para evitar una disminución perjudicial de la resistencia hidrolítica del vidrio. Preferiblemente, la composición comprende menos de 0,8% de estos dos óxidos.
- 40 Puede haber flúor F₂ en la composición para ayudar a la fusión del vidrio y a la formación de fibras. Sin embargo, su contenido está limitado a 1% porque por encima pueden sobrevenir riesgos de emisiones contaminantes y de corrosión de los refractarios del horno.
- 45 Los óxidos de hierro (expresados en forma de Fe₂O₃) están generalmente presentes como impurezas en la composición según la invención. El porcentaje de Fe₂O₃ debe permanecer inferior a 1%, preferiblemente inferior o igual a 0,5% para no perjudicar de manera insalvable al color de los hilos y a la conducta de la instalación para la formación de fibras, en particular a las transferencias de calor en el horno.
- Preferiblemente, los hilos de vidrio tienen una composición que comprende los constituyentes siguientes, en los límites definidos a continuación, expresados en porcentajes en peso:

SiO ₂	58 - 63%
Al ₂ O ₃	18 - 23%
SiO ₂ + Al ₂ O ₃	> 79%
CaO	5 - 9%, preferiblemente 6 - 8%
MgO	9 - 12%
Li ₂ O	1 - 2%
BaO + SrO	0 - 1%
B ₂ O ₃	0 - 2%

ES 2 405 582 T3

TiO ₂	0 - 1%
Na ₂ O + K ₂ O	< 0,8%
F ₂	0 - 1%
Fe ₂ O ₃	< 0,5%

De modo especialmente conveniente, la composición presenta una relación en peso de Al₂O₃/(Al₂O₃+CaO+MgO) que varía de 0,4 a 0,7, preferiblemente de 0,5 a 0,6, lo que permite obtener vidrios que tienen una temperatura de liquidus inferior o igual a 1250°C, preferiblemente inferior o igual a 1230°C.

- 5 En general, los hilos de vidrio según la invención están libres de óxido de boro B₂O₃ y de flúor F₂.

Los hilos de vidrio según la invención se obtienen a partir de vidrios de composición anteriormente descrita, según el procedimiento siguiente: se estira una multiplicidad de hilos finos de vidrio fundido, que fluye de una multiplicidad de orificios dispuestos en la base de una o varias hileras, en forma de una o varias capas de filamentos continuos, después se reúnen los filamentos en uno o varios hilos que se recogen sobre un soporte en movimiento. Se puede tratar de un soporte en rotación cuando los hilos se recogen en forma de rollos, o de un soporte en traslación cuando los hilos se cortan por un dispositivo que sirve también para estirarlos o cuando los hilos se proyectan por un dispositivo que sirve para estirarlos con el fin de formar un fieltro de fibra de vidrio.

Los hilos obtenidos, eventualmente después de otras operaciones de transformación, se pueden presentar por tanto en formas diferentes: hilos continuos o cortados, telas, tejidos de punto, trenzas, cintas, o fieltros de fibra de vidrio, estando estos hilos compuestos por filamentos de diámetro que puede variar de 5 a 30 micrómetros aproximadamente, preferiblemente inferior o igual a 13 µm. Preferiblemente, el hilo es un hilo textil que ha sufrido una operación de torsión.

El vidrio fundido que alimenta las hileras se obtiene a partir de materias primas puras o, más frecuentemente, naturales (es decir, que pueden contener impurezas en estado de trazas), mezclándose esas materias primas en proporciones apropiadas y fundiéndose después. La temperatura del vidrio fundido se ajusta de manera tradicional para permitir la formación de fibras y evitar los problemas de desvitrificación. Antes de su ensamble en forma de hilos, los filamentos se revisten generalmente por una composición de apresto para protegerlos de la abrasión, para ayudar a su ensamble particularmente en forma de redes y tejidos, y para favorecer su asociación posterior con los materiales orgánicos y/o inorgánicos de los materiales compuestos.

25 Los materiales compuestos obtenidos a partir de los hilos según la invención comprenden al menos un material orgánico y/o al menos un material inorgánico e hilos de vidrio, siendo hilos según la invención al menos una parte de los hilos.

Los hilos de vidrio de acuerdo con la invención se pueden utilizar en cualquier tipo de aplicaciones y su uso no se limita a los ámbitos aeronáutico y de la construcción mencionados anteriormente. En particular, dichos hilos se pueden utilizar para fabricar productos obtenidos por laminado.

Los ejemplos que siguen permiten ilustrar la invención, sin limitarla no obstante.

Hilos de vidrio compuestos por filamentos de vidrio de 13 µm de diámetro se obtienen por estirado de vidrio fundido que tiene la composición que figura en la tabla 1, expresada en porcentajes en peso.

Se indica por T(log η=3) la temperatura a la que la viscosidad del vidrio es igual a 10³ poises (deciPascal segundo).

35 Se indica por T_{liquidus} la temperatura de liquidus del vidrio, que corresponde a la temperatura en la que la fase más refractaria, que puede desvitrificar en el vidrio, tiene una velocidad de crecimiento nula y corresponde por tanto a la temperatura de fusión de esta fase desvitrificada.

Se presenta el valor del módulo de Young específico del vidrio en masa calculado a partir del módulo de Young medido según la norma ASTM C 1259-01 y de la densidad medida por el método de Arquímedes. Se dan como ejemplos comparativos las medidas para los vidrios E, R y S (de acuerdo con el ejemplo 1 del documento FR 1 357 393) y un vidrio según el documento FR 2 879 591 (ejemplo comparativo 1).

Parece que los ejemplos según la invención presentan un excelente compromiso entre las propiedades de fusión y de formación de fibras, y las propiedades mecánicas. Estas propiedades de formación de fibras son particularmente convenientes, especialmente con una temperatura de liquidus del orden de 1210 a 1230°C, significativamente menor que la de los vidrios R y S. El intervalo de formación de fibras de los ejemplos 1 a 4 es positivo, con una diferencia entre T(log η=3) y T_{liquidus} que es superior o igual a 60°C (ejemplo 4), 70°C (ejemplo 1) o 80°C (ejemplo 2), o del orden de 90°C (ejemplo 3).

ES 2 405 582 T3

El módulo de Young específico del vidrio obtenido a partir de las composiciones según los ejemplos 1 y 2 es claramente superior al del vidrio E y también ha sido mejorado en comparación con el vidrio R y el vidrio del ejemplo comparativo 1.

5 Con los vidrios según la invención, se alcanzan así de manera notable propiedades mecánicas significativamente mejoradas con respecto a las del vidrio R, mientras se reduce sustancialmente la temperatura de formación de fibras para acercarse al valor obtenido para el vidrio E. Los vidrios de los ejemplos 1 a 4 constituyen una excelente alternativa al vidrio S debido a la reducción muy importante de la temperatura de liquidus (220°C, 230 y 210°C, respectivamente) y de la temperatura de trabajo (179, 165, 172 y 176°C, respectivamente), manteniendo al mismo tiempo un módulo de Young específico relativamente alto.

10 Los hilos de vidrio según la invención presentan además una resistencia al agua y a los alcalinos mejorada con respecto al vidrio E.

Los hilos de vidrio según la invención son más económicos que los hilos de vidrio R que pueden reemplazar convenientemente en todas las aplicaciones, en particular utilizando hilos textiles.

TABLA 1

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Vidrio E (comparativo)	Vidrio R (comparativo)	Vidrio S (comparativo)	Ej. Comparativo 1
SiO ₂ (%)	60,50	60,90	60,60	60,20	54,40	60,00	65,00	60,50
Al ₂ O ₃ (%)	19,90	18,30	20,50	21,50	14,50	25,00	25,00	16,00
CaO (%)	7,70	8,30	6,80	5,80	21,20	9,00	-	13,50
MgO (%)	9,50	10,00	9,30	9,30	0,30	6,00	10,00	8,35
Na ₂ O (%)	0,20	-	0,20	0,20	0,60	-	-	-
K ₂ O (%)	0,50	-	0,50	0,50	-	-	-	-
Li ₂ O (%)	1,40	1,30	1,65	2,00	7,30	-	-	0,75
TiO ₂ (%)	0,13	-	0,17	0,10	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃ (%)	-	-	0,20	0,20	-	-	-	-
CaO/MgO	0,81	0,83	0,73	0,62	70,66	1,5	0	1,61
T(log η=3) (°C)	1293	1307	1300	1296	1203	1410	1472	1279
T _{liquidus} (°C)	1220	1220	1210	1230	1080	1330	1440	1200
T(log η=3) - T _{liquidus} (°C)	73	87	90	66	123	80	32	79
Módulo de Young específico (MPa/kg/m ³)	36,7	36,5	36,7	36,9	33,3	35,5	37,4	35,6
DGG (mg)	n.d.	6,9	-	-	8,0	3,3	n.d.	n.d.
Alcalinidad (mg)	n.d.	1,2	-	-	1,4	0,4	n.d.	n.d.

n. d.: no determinado

REIVINDICACIONES

1. Hilo de vidrio destinado en particular a la realización de materiales compuestos de matriz orgánica y/o inorgánica cuya composición comprende los constituyentes siguientes en los límites indicados a continuación expresados en porcentajes en peso:

SiO ₂	50 - 65%
Al ₂ O ₃	12 - 23%
SiO ₂ + Al ₂ O ₃	> 79%
CaO	1 - 10%
MgO	6 - 12%
Li ₂ O	1 - 3%, preferiblemente 1 - 2%
BaO + SrO	0 - 3%
B ₂ O ₃	0 - 3%
TiO ₂	0 - 3%
Na ₂ O + K ₂ O	< 2%
F ₂	0 - 1%
Fe ₂ O ₃	< 1%

5

2. Hilo de vidrio según la reivindicación 1, caracterizado por que la composición comprende un contenido de SiO₂ + Al₂O₃ superior a 80%, y preferiblemente superior a 81%.

3. Hilo de vidrio según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que la composición presenta un contenido de CaO superior o igual a 3%, preferiblemente superior o igual a 5% y convenientemente superior o igual a 6%.

10 4. Hilo de vidrio según la reivindicación 3, caracterizado por que el contenido de CaO es inferior o igual a 9%, preferiblemente inferior o igual a 8%.

5. Hilo de vidrio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la composición presenta una relación en peso de CaO/MgO que varía de 0,5 a 1,3 y preferiblemente de 0,7 a 1,1.

15 6. Hilo de vidrio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la composición presenta una relación en peso de Al₂O₃/(Al₂O₃+CaO+MgO) que varía de 0,4 a 0,7, preferiblemente de 0,5 a 0,6.

7. Hilo de vidrio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la composición comprende los constituyentes siguientes:

SiO ₂	58 - 63%
Al ₂ O ₃	18 - 23%
SiO ₂ + Al ₂ O ₃	> 79%
CaO	5 - 9%, preferiblemente 6 - 8%
MgO	9 - 12%
Li ₂ O	1 - 2%
BaO + SrO	0 - 1%
B ₂ O ₃	0 - 2%
TiO ₂	0 - 1%
Na ₂ O + K ₂ O	< 0,8%
F ₂	0 - 1%
Fe ₂ O ₃	< 0,5%

8. Hilo de vidrio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que está libre de B₂O₃ y de F₂.

20 9. Ensemble de hilos de vidrio, en particular en forma de red o de tejido, caracterizado por que comprende hilos de vidrio tales como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

10. Material compuesto de hilos de vidrio y de material(es) orgánico(s) y/o inorgánico(s), caracterizado porque comprende hilos de vidrio tales como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

25 11. Composición de vidrio adaptada a la realización de hilos de vidrio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 que comprende los constituyentes siguientes en los límites definidos a continuación expresados en porcentajes en peso:

SiO ₂	50 - 65%
Al ₂ O ₃	12 - 23%
SiO ₂ + Al ₂ O ₃	> 79%

ES 2 405 582 T3

CaO	1 - 10%
MgO	6 - 12%
Li ₂ O	1 - 3%, preferiblemente 1 - 2%
BaO + SrO	0 - 3%
B ₂ O ₃	0 - 3%
TiO ₂	0 - 3%
Na ₂ O + K ₂ O	< 2%
F ₂	0 - 1%
Fe ₂ O ₃	< 1%

12. Composición según la reivindicación 11, caracterizada por que presenta un intervalo de formación ($T(\log \eta=3) - T_{\text{liquidus}}$) superior o igual a 60°C, preferiblemente superior o igual a 70°C, convenientemente superior o igual a 80°C y más preferiblemente del orden de 90°C.

5