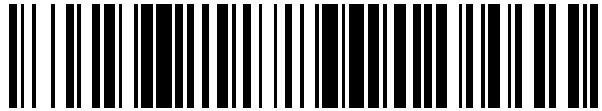


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 405 941**

51 Int. Cl.:

C03C 3/091 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2005 E 05825565 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.02.2013 EP 1831118**

54 Título: **Hilos de vidrio aptos para reforzar materiales orgánicos y/o inorgánicos**

30 Prioridad:

16.12.2004 FR 0413443

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

04.06.2013

73 Titular/es:

**OCV INTELLECTUAL CAPITAL, LLC (100.0%)
One Owens Corning Parkway
Toledo, OH 43659 , US**

72 Inventor/es:

**LECOMTE, EMMANUEL y
BERTHEREAU, ANNE**

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 405 941 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).

DESCRIPCIÓN

Hilos de vidrio aptos para reforzar materiales orgánicos y/o inorgánicos

5 **Sector de la técnica**

10 La presente invención se refiere a hilos (o "fibras") de vidrio "de refuerzo", es decir aptos para reforzar materiales orgánicos y/o inorgánicos y que pueden usarse como hilos textiles, siendo estos hilos susceptibles de obtenerse mediante el procedimiento que consiste en estirar mecánicamente flujos de vidrio fundido que fluyen desde orificios dispuestos en la base de una hilera, generalmente calentada por efecto de Joule.

15 La presente invención se refiere de manera más específica a hilos de vidrio que tienen un módulo de Young específico elevado y que presentan una composición cuaternaria del tipo $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ particularmente ventajosa.

15 **Estado de la técnica**

20 El campo de los hilos de vidrio de refuerzo es un campo muy particular de la industria de vidrio. Estos hilos se elaboran a partir de composiciones de vidrio específicas, teniendo el vidrio usado que poder estirarse en forma de filamentos de algunos micrómetros de diámetro según el procedimiento indicado anteriormente y teniendo que permitir la formación de hilos continuos aptos para cumplir un papel de refuerzo.

25 En ciertas aplicaciones, concretamente aeronáuticas, se busca obtener piezas de gran dimensión aptas para funcionar en condiciones dinámicas y que en consecuencia son aptas para resistir tensiones mecánicas elevadas. Con la mayor frecuencia, estas piezas son a base de materiales orgánicos y/o inorgánicos y de un refuerzo, por ejemplo, en forma de hilos de vidrio, que ocupa en general más del 50% del volumen.

30 La mejora de las propiedades mecánicas y del rendimiento de tales piezas pasa por una mejora de los rendimientos mecánicos del refuerzo, concretamente del módulo de Young específico.

Las propiedades del refuerzo, en este caso de los hilos de refuerzo de vidrio, están gobernadas principalmente por la composición del vidrio que los constituye. Los hilos de vidrio más conocidos para reforzar materiales orgánicos y/o inorgánicos están constituidos por vidrio E o R.

35 Los hilos de vidrio E se emplean habitualmente para formar refuerzos, o bien como tales o bien en forma de ensamblajes organizados tales como tejidos. Las condiciones en las que el vidrio E puede fibrizarse son muy ventajosas: la temperatura de trabajo correspondiente a la temperatura a la cual el vidrio tiene una viscosidad próxima a 1000 poises es relativamente baja, del orden de 1200°C, la temperatura del líquidus es aproximadamente 120°C inferior a la temperatura de trabajo y su velocidad de desvitricación es baja.

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

45 Sin embargo, el vidrio E en masa presenta un módulo de Young específico relativamente bajo, del orden de 33 MPa/kg/m³.

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

55 Las condiciones de fibricación del vidrio E sin boro son peores que las del vidrio E con boro, pero no obstante siguen siendo económicamente aceptables. El módulo de Young específico permanece a un nivel de rendimiento equivalente al del vidrio E.

60 También se conoce a partir del documento US 4 199 364 un vidrio económico, sin boro y sin flúor, que presenta propiedades mecánicas, concretamente en cuanto a resistencia a la tracción, comparables a las del vidrio E.

La patente US 3 892 581 describe fibras de vidrio que presentan una resistencia a la tracción mejorada con respecto a los hilos de vidrio E.

65 El vidrio R en masa se conoce por sus buenas propiedades mecánicas, concretamente con respecto al módulo de Young específico que es del orden de 33,5 MPa/Kg/m³. En cambio, las condiciones de fusión y fibricación son más restrictivas que para los vidrios de tipos E mencionados anteriormente, y por lo tanto su coste final es más elevado.

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

Se han realizado otros intentos de aumentar la resistencia mecánica de los hilos de vidrio, pero generalmente en detrimento de su aptitud para la fibrización, volviéndose entonces la puesta en práctica más difícil o imponiendo tener que modificar las instalaciones de fibrización existentes.

Existe por lo tanto la necesidad de disponer de hilos de vidrio de refuerzo que tengan un coste lo más próximo posible al del vidrio E y que presenten propiedades mecánicas a un nivel de rendimiento comparable al del vidrio R.

Objeto de la invención

La presente invención tiene como objetivo proporcionar tales hilos de vidrio de refuerzo que combinen las propiedades mecánicas del vidrio R, en particular a nivel del módulo de Young específico, y propiedades de fusión y fibrización mejoradas que se aproximen a las del vidrio E.

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

	SiO ₂	50-65%
	Al ₂ O ₃	12-20%
25	CaO	12-17%
	MgO	6-12%
30	CaO/MgO	≤2, preferiblemente ≥1,3
	Li ₂ O	0,1-0,8%, preferiblemente ≤0,6%
35	BaO+SrO	0-3%
	B ₂ O ₃	0-3%
	TiO ₂	0-3%
40	Na ₂ O+K ₂ O	<2%
	F ₂	0-1%
45	Fe ₂ O ₃	<1%.

La sílice SiO₂ es uno de los óxidos que forma la red de los vidrios según la invención y desempeña un papel esencial para su estabilidad. Dentro del contexto de la invención, cuando la tasa de sílice es inferior al 50%, la viscosidad del vidrio se vuelve demasiado baja y aumentan los riesgos de desvitrificación durante la fibrización. Más allá del 65%, el vidrio se vuelve demasiado viscoso y difícil de fundir. Preferiblemente, la tasa de sílice está comprendida entre el 58% y el 63%.

La alúmina Al₂O₃ también constituye un formador de la red de los vidrios según la invención y desempeña un papel esencial con respecto al módulo, combinada con la sílice. Dentro del contexto de los límites definidos según la invención, la disminución del porcentaje de este óxido por debajo del 12% conlleva una disminución del módulo de Young específico y contribuye a aumentar la velocidad de desvitrificación máxima, mientras que un aumento demasiado grande del porcentaje de este óxido más allá del 20% conlleva riesgos de desvitrificación y un aumento de la viscosidad. Preferiblemente, el contenido de alúmina en las composiciones seleccionadas está comprendido entre el 13 y el 18%. De manera ventajosa, la suma de los contenidos de sílice y alúmina es superior al 70% y aún mejor superior al 75%, lo que permite obtener valores interesantes del módulo de Young específico.

La cal CaO permite ajustar la viscosidad y controlar la desvitrificación de los vidrios. El contenido de CaO está preferiblemente comprendido entre el 13 y el 15%.

La magnesia MgO, al igual que CaO, desempeña el papel de fluidificante y también tiene un efecto beneficioso sobre el módulo de Young específico. El contenido de MgO está comprendido entre el 6 y el 12%, preferiblemente entre el 7 y el 9%.

- 5 La razón en peso de CaO/MgO resulta esencial para controlar la desvitrificación. Los inventores han identificado que una razón de CaO/MgO inferior o igual a 2, preferiblemente superior a 1,3, permite favorecer la cristalización del vidrio en varias fases (anortita: $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ y dióxido: $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$, incluso forsterita: $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ o enstatita: $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) que entran en competición por crecer a expensas de la fase líquida. Esta competición tiene como efecto limitar la velocidad de crecimiento máxima de las fases cristalinas, por lo tanto disminuir el riesgo de desvitrificación del vidrio, y permitir la fibrización en buenas condiciones.
- 10 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 al 3%, preferiblemente inferior al 1%, con el fin de no aumentar la densidad del vidrio, lo que tiene como efecto disminuir el módulo de Young específico. Como norma general, la composición está sustancialmente libre de BaO y SrO.
- 15 El óxido de litio Li_2O , al igual que MgO, desempeña el papel de fluidificante y también permite aumentar el módulo de Young específico. Más allá del 0,8%, el Li_2O conlleva una disminución importante de la temperatura de trabajo, y por lo tanto en el intervalo de formación (diferencia entre la temperatura de trabajo y la temperatura de líquidus), que ya no permite fibrizar el vidrio en condiciones satisfactorias.
- 20 Además, el Li_2O es costoso, puesto que se proporciona esencialmente por dos materias primas, una sintética y cara, el carbonato de litio, y la otra natural, la espodumena que tan sólo contiene del 7 al 8% de Li_2O y por lo tanto tiene que introducirse en una cantidad importante en la mezcla vitrificable. Por otro lado el óxido de litio es muy volátil, conduciendo a una pérdida de aproximadamente el 50% durante la fusión. Por todas estas razones, el contenido de Li_2O en la composición de vidrio según la invención varía del 0,1 al 0,8% y está preferiblemente limitado al 0,6% y aún mejor al 0,5%.
- 25 Preferiblemente, la suma de los contenidos de Al_2O_3 , MgO y Li_2O es superior o igual al 23%, lo que permite obtener valores del módulo de Young específico totalmente satisfactorios (superiores a 36 MPa/kg/m^3) al tiempo que se tienen buenas condiciones de fibrización.
- 30 El óxido de boro B_2O_3 desempeña el papel de fluidificante. Su contenido en la composición de vidrio según la invención está limitado al 3%, preferiblemente al 2%, para evitar problemas de volatilización y de emisión de contaminantes.
- 35 El óxido de titanio desempeña un papel de fluidificante y contribuye a aumentar el módulo de Young específico. Este puede estar presente a modo de impureza (su tasa en la composición es entonces del 0 al 0,5%) o añadirse intencionadamente. En este último caso, es necesario usar materias primas no habituales que aporten la menor cantidad de impurezas posible a la mezcla vitrificable, lo que aumenta el coste. La adición deliberada de TiO_2 sólo es ventajosa para un contenido inferior al 3%, preferiblemente inferior al 2%, puesto que por encima de esto, el vidrio presenta una coloración amarilla indeseable.
- 40 Pueden introducirse Na_2O y K_2O en la composición según la invención para contribuir a limitar la desvitrificación y eventualmente reducir la viscosidad del vidrio. Sin embargo, el contenido de Na_2O y K_2O debe permanecer inferior al 2% para evitar una disminución penalizante de la resistencia hidrolítica del vidrio. Preferiblemente, la composición comprende menos del 0,8% de estos dos óxidos.
- 45 Puede estar presente flúor F_2 en la composición para ayudar a la fusión del vidrio y a la fibrización. Sin embargo, su contenido está limitado al 1%, puesto que por encima de esto pueden existir riesgos de emisiones contaminantes y de corrosión de los materiales refractarios del horno.
- 50 Los óxidos de hierro (expresados en forma de Fe_2O_3) están generalmente presentes a modo de impurezas en la composición según la invención. La tasa de Fe_2O_3 debe permanecer inferior al 1%, preferiblemente inferior o igual al 0,5% para no perjudicar de manera excesiva al color de los hilos y al funcionamiento de la instalación de fibrización, en particular las transferencias de calor en el horno.
- 55 Preferiblemente los hilos de vidrio tienen una composición que comprende los siguientes constituyentes en los límites definidos a continuación, expresados en porcentajes en peso:
- | | | |
|----|-------------------------|----------|
| | SiO_2 | 58-63% |
| 60 | Al_2O_3 | 13-18% |
| | CaO | 12,5-15% |
| | MgO | 7-9% |
| 65 | CaO/MgO | 1,5-1,9 |

	Li ₂ O	0,1-0,5%
5	BaO+SrO	0-1%
	B ₂ O ₃	0-2%
	TiO ₂	0-0,5%
10	Na ₂ O+K ₂ O	<0,8%
	F ₂	0-1%
15	Fe ₂ O ₃	<0,5%.

De manera particularmente ventajosa, la composición presenta una razón en peso de Al₂O₃/(Al₂O₃+CaO+MgO) que varía de 0,40 a 0,44, preferiblemente inferior o igual a 0,42, lo que permite obtener vidrios que tienen una temperatura de liquidus inferior o igual a 1250°C, preferiblemente inferior o igual a 1210°C.

20 Como norma general, los hilos de vidrio según la invención están libres de óxido de boro B₂O₃ y de flúor F₂.

25 Los hilos de vidrio según la invención se obtienen a partir de los vidrios de composición descrita anteriormente según el siguiente procedimiento: se estira una multitud de flujos de vidrio fundido, que fluyen desde una multitud de orificios dispuestos en la base de una o más hileras, en forma de una o varias capas de filamentos continuos, después se agrupan esos filamentos en uno o varios hilos que se recogen sobre un soporte en movimiento. Puede tratarse de un soporte en rotación cuando los hilos se recogen en forma de bobinas, o de un soporte en traslación cuando los hilos se cortan por un elemento que también sirve para estirarlos o cuando los hilos se expulsan por un elemento que sirve para estirarlos de manera que se forma una malla.

30 Los hilos obtenidos, eventualmente después de otras operaciones de conversión, pueden por tanto presentarse en diferentes formas: hilos continuos o cortados, tejidos, tejidos de punto, trenzas, cintas o mallas, estando estos hilos compuestos por filamentos cuyo diámetro puede ir aproximadamente de 5 a 30 micrómetros.

35 El vidrio fundido que alimenta a las hileras se obtiene a partir de materias primas puras, o de la manera más frecuente naturales (es decir que pueden contener impurezas en estado de trazas), mezclándose estas materias en proporciones apropiadas, después fundiéndose. La temperatura del vidrio fundido se regula de manera tradicional de manera que se permite la fibrización y se evitan los problemas de desvitrificación. Antes de su agrupación en forma de hilos, los filamentos se recubren generalmente con una composición de apresto con objeto de protegerlos contra la abrasión y que facilita su asociación posterior con los materiales que van a reforzarse.

40 Las composiciones obtenidas 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 al menos una parte de los hilos, los hilos según la invención.

45 Descripción detallada de la invención

Los siguientes ejemplos permiten ilustrar la invención sin por ello limitarla.

50 Se obtienen hilos de vidrio compuestos por filamentos de vidrio de 17 μm de diámetro mediante estirado de vidrio fundido que tiene la composición que figura en la tabla 1, expresada en porcentajes en peso.

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

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

60 Se notifica 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 mediante el método de Arquímedes (módulo de Young específico medido) y calculada a partir de un modelo establecido basándose en datos existentes con ayuda de un programa estadístico (módulo de Young específico calculado). Se precisa que existe una buena correlación entre el módulo de Young específico medido en el vidrio en masa y el módulo de Young específico de una mecha constituida por filamentos de este mismo vidrio; en consecuencia, los valores en la tabla 1 permiten proporcionar una estimación de las propiedades mecánicas en cuanto al módulo del vidrio tras la fibrización. Se proporcionan, a modo de ejemplos comparativos, las medidas para un vidrio que no contiene Li₂O (ejemplo 6), el vidrio según el ejemplo 5 del documento US 4199364 (ejemplo 7) y los vidrios E y R.

- 5 Resulta que los ejemplos según la invención presentan un excelente compromiso entre las propiedades de fusión y de fibrización y las propiedades mecánicas. Estas propiedades de fibrización son particularmente ventajosas, concretamente con una temperatura de líquidus del orden de 1210°C, netamente menor que la del vidrio R. El intervalo de fibrización es positivo, concretamente con una diferencia entre $T(\log \eta=3)$ y $T_{\text{Líquidus}}$ superior a 50°C, y que puede alcanzar 68°C.
- 10 El módulo de Young específico del vidrio obtenido a partir de las composiciones según la invención (ejemplos 1 a 5) es netamente mayor que el del vidrio E y también es mejor con respecto al vidrio R y al vidrio sin Li_2O (ejemplo 6).
- 15 Con los vidrios según la invención, se alcanzan por tanto de manera notable propiedades mecánicas sensiblemente mejores con respecto a las del vidrio R, al tiempo que se reduce sustancialmente la temperatura de fibrización para aproximarse al valor obtenido para el vidrio E.
- 20 Los vidrios según la invención se cristalizan en tres fases. En el líquidus, la fase es el diópsido que es más favorable ya que es menos refractaria que la anortita (ejemplo 6). La velocidad máxima de crecimiento del diópsido es menor que para el vidrio del ejemplo 7 cuya razón de CaO/MgO es igual a 2,14 (reducción de al menos el 50%).
- Los hilos de vidrio según la invención son más económicos que los hilos de vidrio R, a los que pueden sustituir de manera ventajosa en ciertas aplicaciones, concretamente aeronáuticas o para el refuerzo de hélices de helicópteros o de cables ópticos.

TABLA 1

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Vidrio E	Vidrio R
SiO_2 (%)	60,75	60,70	61,50	61,50	61,50	59,46	60,48	54,4	60,0
Al_2O_3 (%)	15,80	15,90	15,05	14,80	15,40	15,94	15,29	14,5	25,0
CaO (%)	13,90	13,50	13,90	13,90	13,55	14,84	15,00	21,2	9,0
MgO (%)	7,90	8,40	7,90	7,90	7,70	8,77	6,99	0,3	6,0
CaO/MgO	1,75	1,60	1,76	1,76	1,76	1,70	2,14	70,6	1,5
Li_2O (%)	0,48	0,50	0,50	0,75	0,75	-	0,60	-	-
B_2O_3 (%)	-	-	-	-	-	-	-	7,3	-
TiO_2 (%)	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,13	0,64	-	-
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ (%)	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,39	0,69	0,6	-
Fe_2O_3 (%)	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,24	0,31	-	-
$T(\log \eta=3)$ (°C)									
- calculado	1278	1275	1278	1264	1271	1286	n. d.	n. d.	n. d.
- medido	1269	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	1281	n. d.	1203	1410
$T_{\text{Líquidus}}$ (°C)	1210	(1210)*	(1210)*	(1210)*	(1210)*	1220	1210	1080	1330
$T(\log \eta=3) - T_{\text{Líquidus}}$ (°C)	59	(65)*	(68)*	(54)*	(61)*	61	n. d.	123	80
Módulo de Young específico (MPa/kg/m ³)									
- calculado	36,10	36,30	36,20	36,60	36,60	35,50	n. d.	n. d.	35,50
- medido	36,20	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	35,10	35,60	33,30	35,55
Fase en el líquidus	Diópsido	n. d.	Diópsido	n. d.	n. d.	Anortita	Diópsido	n. d.	n. d.
$V_{\text{máx}}$ (*m/min) a	4,9 /	n. d.	3,9 /	n. d.	n. d.	1,9 / 1100	9,8 /	n. d.	n. d.
$T(V_{\text{máx}})$ (°C)	1060		1100				1100		
Fase 2	Anortita	n. d.	Anortita	n. d.	n. d.	Diópsido	Anortita	n. d.	n. d.
$V_{\text{máx}}$ (*m/min) a	2,4 /	n. d.	2,4 /	n. d.	n. d.	3,3 / 1140	1,63 /	n. d.	n. d.
$T(V_{\text{máx}})$ (°C)	1020		1060				1020		
Fase 3	Forsterita	n. d.	Enstatita	n. d.	n. d.	Forsterita	-	n. d.	n. d.
$V_{\text{máx}}$ (*m/min) a	0,5 /	n. d.	0,5 /	n. d.	n. d.	0,4 / 1080	-	n. d.	n. d.
$T(V_{\text{máx}})$ (°C)	1020		1020						

n. d.: no determinado *: valor calculado

REIVINDICACIONES

1. Hilo de vidrio de refuerzo cuya composición comprende los siguientes constituyentes en los límites definidos a continuación, expresados en porcentajes en peso:
- | | | |
|----|------------------------------------|---------------------------------|
| 5 | SiO ₂ | 50-65% |
| | Al ₂ O ₃ | 12-20% |
| 10 | CaO | 12-17% |
| | MgO | 6-12% |
| 15 | CaO/MgO | ≤2, preferiblemente ≥1,3 |
| | Li ₂ O | 0,1-0,8%, preferiblemente ≤0,6% |
| | BaO+SrO | 0-3% |
| 20 | B ₂ O ₃ | 0-3% |
| | TiO ₂ | 0-3% |
| 25 | Na ₂ O+K ₂ O | <2% |
| | F ₂ | 0-1% |
| | Fe ₂ O ₃ | <1%; |
- 30 comprendiendo dicha composición un contenido de Al₂O₃+MgO+Li₂O superior o igual al 23%.
2. Hilo de vidrio según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición comprende un contenido de SiO₂+Al₂O₃ superior al 70%.
- 35 3. Hilo de vidrio según la reivindicación 2, caracterizado porque la composición comprende un contenido de SiO₂+Al₂O₃ superior al 75%.
4. Hilo de vidrio según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la composición presenta una razón en peso de Al₂O₃/(Al₂O₃+CaO+MgO) que varía de 0,40 a 0,44.
- 40 5. Hilo de vidrio según la reivindicación 4, caracterizado porque la composición presenta una razón en peso de Al₂O₃/(Al₂O₃+CaO+MgO) que varía de 0,40 a 0,42.
- 45 6. Hilo de vidrio según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la composición comprende los siguientes constituyentes:
- | | | |
|----|------------------------------------|----------|
| | SiO ₂ | 58-63% |
| 50 | Al ₂ O ₃ | 13-18% |
| | CaO | 12,5-15% |
| | MgO | 7-9% |
| 55 | CaO/MgO | 1,5-1,9 |
| | Li ₂ O | 0,1-0,5% |
| | BaO+SrO | 0-1% |
| 60 | B ₂ O ₃ | 0-2% |
| | TiO ₂ | 0-0,5% |
| 65 | Na ₂ O+K ₂ O | <0,8% |

ES 2 405 941 T3

F_2	0-1%
Fe_2O_3	<0,5%.

- 5 7. Hilo de vidrio según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque está libre de B_2O_3 o F_2 .
8. Ensamblaje de hilos de vidrio, concretamente en forma de tejido, caracterizado porque comprende hilos de vidrio según una de las reivindicaciones 1 a 7.
- 10 9. Composición de hilos de vidrio y material(es) orgánico(s) y/o inorgánico(s), caracterizada porque comprende hilos de vidrio según una de las reivindicaciones 1 a 7.
10. Composición de vidrio adaptada a la realización de hilos de vidrio de refuerzo, que comprende los siguientes constituyentes en los límites definidos a continuación, expresados en porcentajes en peso:

15	SiO_2	58-63%
	Al_2O_3	12-20%
20	CaO	12-17%
	MgO	6-12%
25	CaO/MgO	≤ 2 , preferiblemente $\geq 1,3$
	Li_2O	0,1-0,8%, preferiblemente $\leq 0,6\%$
	BaO+SrO	0-3%
30	B_2O_3	0-3%
	TiO_2	0-3%
35	Na_2O+K_2O	<2%
	F_2	0-1%
	Fe_2O_3	<1%

- 40 y que comprende un contenido de $Al_2O_3+MgO+Li_2O$ superior o igual al 23%.
11. Composición según la reivindicación 10, caracterizada porque presenta un intervalo de formación ($T(\log\eta=3) - T_{I(liquidus)}$) superior a 50°C.

- 45 12. Composición según la reivindicación 10, caracterizada porque comprende los siguientes constituyentes:

50	SiO_2	58-63%
	Al_2O_3	13-18%
	CaO	12,5-15%
	MgO	7-9%
55	CaO/MgO	1,5-1,9
	Li_2O	0,1-0,5%
60	BaO+SrO	0-1%
	B_2O_3	0-2%
	TiO_2	0-0,5%
65	Na_2O+K_2O	<0,8%

ES 2 405 941 T3

F_2	0-1%
Fe_2O_3	<0,5%.