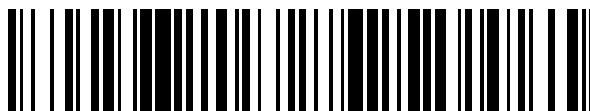


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 568 104**

51 Int. Cl.:

C03C 3/078 (2006.01)

C03C 4/20 (2006.01)

C08K 7/14 (2006.01)

C03C 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2007** **E 07866485 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.12.2015** **EP 2091878**

54 Título: **Composición de vidrio resistente a los medios químicos para la fabricación de hebras de vidrio de refuerzo**

30 Prioridad:

25.10.2006 FR 0654503

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

27.04.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BERTHEREAU, ANNE y
LALANDE, JÉRÔME

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 568 104 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

Composición de vidrio resistente a los medios químicos para la fabricación de hebras de vidrio de refuerzo

- 5 La invención concierne a una composición de vidrio resistente a los medios químicos, en particular que presenta una resistencia hidrolítica elevada, para la elaboración de hebras de vidrio de refuerzo, y a los productos orgánicos e inorgánicos (o material compuesto) que comprenden dichas hebras.

10 Desde hace mucho tiempo se conoce la utilización de las hebras de vidrio para el refuerzo de materiales orgánicos e inorgánicos con el fin de conferirles unas mejores propiedades mecánicas. Lo más a menudo, las hebras están constituidas por un vidrio con una composición de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-B}_2\text{O}_3$ (vidrio E) que presenta una excelente resistencia hidrolítica y térmica. Este tipo de vidrio no está, no obstante, adaptado a los medios alcalinos y ácidos.

15 Un medio que permite mejorar la resistencia a los álcalis consiste en incorporar óxido de circonio ZrO_2 en la composición de vidrio. Por ejemplo, se conoce la utilización de vidrios con un contenido elevado en ZrO_2 para el refuerzo de una cimentación cuyo carácter básico es muy pronunciado (el pH puede llegar hasta 12,5).

Numerosas patentes divulgan composiciones de vidrio con un elevado contenido en ZrO_2 .

20 El documento EP 0500325 A1 describe composiciones para fibras de vidrio resistentes a los medios químicos utilizables como refuerzos de cimentación o de materiales plásticos. Las composiciones comprenden, en porcentaje en moles, del 5 al 18 % de TiO_2 , un contenido en TiO_2 y en ZrO_2 comprendido entre el 12 y el 25 %, del 4 al 15 % de BaO y un contenido en MgO, en CaO, en SrO, en BaO y en ZnO comprendido entre el 12 y el 35 %.

25 El documento JP 9156957 describe una fibra de vidrio resistente a los álcalis, a los ácidos y al agua que comprende del 5 al 9 % en moles de TiO_2 y posee un contenido en TiO_2 y en ZrO_2 comprendido entre el 13 y el 17 % en moles.

30 El documento US 5064785 B divulga una composición de vidrio resistente a los álcalis para fibras de vidrio que contiene del 10 al 17 % en peso de Na_2O y del 0,5 al 7 % en peso de TiO_2 . El documento JP 2000-186787 A describe un conducto (o tubo) de resina reforzada por una fibra de vidrio resistente a los álcalis y a los ácidos que comprende del 10 al 17 % en peso de Na_2O . El documento FR 2 651 223 describe composiciones que comprenden (en peso) del 54 al 65 % de SiO_2 , del 18 al 25 % de ZrO_2 , del 10 al 17 % de Na_2O , del 0,5 al 8 % de K_2O y del 0 al 10 % de RO, en la que R representa Mg, Ca, Sr, Ba o Zn, del 0,5 a 7 % de TiO_2 , del 0 al 2 % de Al_2O_3 , con una ausencia total o prácticamente total de F. El documento US 3 861 926 describe composiciones que comprenden (en peso) del 62 al 75 % de SiO_2 , del 7 al 11 % de ZrO_2 , del 13 al 21 % de un óxido de un metal alcalino, del 1 al 10 % de un óxido de un metal alcalinotérreo, y eventualmente cantidades reducidas de Al_2O_3 , de B_2O_3 , de Fe_2O_3 , de CaF_2 o de TiO_2 . El documento DE 2 656 002 describe composiciones que comprenden (en peso) del 40 al 75 % de SiO_2 , del 0,1 al 10 % de CaO, del 0 al 8 % de MgO, del 3 al 15 % de Na_2O , del 5 al 20 % de ZrO_2 , del 0 al 10 % de Al_2O_3 , como máximo un 1,5 % de Fe_2O_3 , como máximo un 2 % de TiO_2 y como máximo un 0,3 % de P_2O_5 .

40 El documento WO 2004/035497 A1 describe fibras constituidas por una composición de vidrio que comprende, en porcentaje en moles, del 50 al 60 % de SiO_2 , del 0,5 al 20 % de TiO_2 , del 20 al 45 % de MgO, de CaO, de SrO y de BaO, del 0 al 2 % de Li_2O , de Na_2O y de K_2O , y que presentan una proporción molar BaO / CaO comprendida entre 0,3 y 16. El documento US 6627569 B y el documento US 6630420 B divulgan composiciones de vidrio que comprenden, en porcentaje en peso, del 0,5 al 7 % de Al_2O_3 , menos del 10 % de Na_2O y de K_2O , y más del 0,1 % de TiO_2 o más del 0,6 % de La_2O_3 .

50 El documento CN 1046147 A describe una fibra de vidrio resistente a los álcalis que comprende del 11 al 14 % en peso de ZrO_2 y del 1 al 5,5 % en peso de TiO_2 . El documento CN 1149031 A describe una fibra de vidrio resistente a los álcalis que comprende del 0,1 al 10 % en peso de TiO_2 y del 0,1 al 5 % en peso de CaF_2 .

El documento US 4014705 B divulga fibras continuas de vidrio resistentes a los álcalis que contienen del 3 al 9 % en moles de F_2 .

55 Además de su resistencia a los álcalis, los vidrios con un contenido elevado en ZrO_2 presentan en general una buena resistencia a los ácidos.

60 Las hebras constituidas por un vidrio que tiene una elevada proporción de ZrO_2 que pueden ser utilizadas para un refuerzo de cimentación se venden bajo el nombre comercial Cem-FIL®. Igualmente pueden servir de refuerzo para matrices poliméricas, en particular de poliéster y de viniléster, en material compuesto destinados estar en contacto con medios ácidos (documento WO 2006/090030 A1).

65 Un inconveniente de las hebras de vidrio mencionadas anteriormente es su sensibilidad a la hidrólisis: la solicitante ha constatado, en efecto, que los materiales y el material compuesto reforzados con estas hebras pierden su resistencia mecánica en unas condiciones de envejecimiento en un medio húmedo, en particular a unas temperaturas elevadas. En el caso del material compuesto de matriz polimérica, las hebras de vidrio ya no se

adhieren correctamente a la matriz, lo que se traduce en un blanqueamiento del material compuesto. Sin desear quedar ligados a ninguna teoría, parece que el blanqueamiento puede ser debido a un intercambio entre los iones de Na^+ presentes en la superficie del vidrio y los protones contenidos en el medio acuoso, lo que provoca una degradación de la estructura superficial del vidrio, y adicionalmente un aumento local de la proporción de iones OH^- que favorece la ruptura de los enlaces químicos entre el vidrio y la matriz. La importancia del blanqueamiento está relacionada directamente con la cantidad de Na_2O en la composición de vidrio.

La presente invención tiene como objetivo proponer una composición de vidrio resistente a los medios químicos, que presenta particularmente una resistencia hidrolítica mejorada, conservando una buena resistencia a los ácidos y a los álcalis, y que puede ser implementada en las condiciones habituales de las instalaciones de fibra existentes.

Este objetivo se consigue gracias a la composición de vidrio resistente a los medios químicos para la elaboración de hebras, estando definida esta composición según la reivindicación 1 de la invención y que comprende los siguientes constituyentes en los límites definidos a continuación, expresados en porcentajes molares:

SiO_2	67 - 72 %
ZrO_2	5 - 9,5 %
R_2O (R = Na, K y Li)	11 - 17 %, siendo la proporción de R_2O la suma de las proporciones de Na_2O , de K_2O y de Li_2O
Li_2O	0 - 5,5 %
K_2O	2,5 - 5,5 %
Na_2O	< 10 %
CaO	3 - 9 %

la composición contiene además menos del 1 % de impurezas (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , MgO , SrO , BaO y P_2O_5) y está exenta de F, y satisface la siguiente relación:

$$2,5 \% < \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} < 9,5 \%$$

lo que permite garantizar que el fibrado se lleva a cabo en unas condiciones satisfactorias, es decir, que la diferencia entre la temperatura de formado de las hebras ($T_{\text{Log } \eta = 3}$) y la temperatura de los líquidos (T_{liq}) es al menos igual a +10 °C. Preferentemente, la diferencia es al menos igual a +30 °C y ventajosamente al menos igual a +60 °C.

Además, la temperatura de formado es como mucho igual a 1.320 °C, preferiblemente es inferior o igual a 1.300 °C, lo que se corresponde con una temperatura muy aceptable ya que no es necesario calentar el vidrio de una forma demasiado intensa, y que permite reducir al mínimo la fatiga de la hilatura.

La composición de vidrio preferida según la invención comprende los siguientes constituyentes (en porcentaje molar):

SiO_2	67 - 72 %
ZrO_2	5 - 9,5 %, preferiblemente > 7,5 %
R_2O (R = Na, K y Li)	11 - 17 %
Li_2O	0 - 5,5 %
K_2O	2,5 - 5,5 %
Na_2O	5 - < 10 %
CaO	3 - 9 %

la composición contiene además menos del 1 % de impurezas (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 y P_2O_5) y está exenta de F, de TiO_2 , de MgO , de SrO y de BaO .

La composición de vidrio particularmente preferida según la invención comprende los siguientes constituyentes (en porcentaje molar):

SiO_2	67 - 72 %
ZrO_2	5 - 9,5 %, preferiblemente > 7,5 %
R_2O (R = Na, K y Li)	11 - 17 %
Li_2O	1,5 - 5,5 %
K_2O	2,5 - 5,5 %
Na_2O	5 - < 10 %
CaO	3 - 9 %

la composición contiene además menos del 1 % de impurezas (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 y P_2O_5) y está exenta de F, de TiO_2 , de MgO , de SrO y de BaO .

Según otra característica de la invención, la proporción de CaO en la composición de vidrio varía del 3 al 8,5 %.

El SiO_2 es el óxido que forma la red de los vidrios según la invención, y juega un papel esencial en su estabilidad. En el ámbito de la invención, cuando la proporción de SiO_2 es inferior al 67 %, la viscosidad del vidrio es demasiado baja y el riesgo de desvitrificación del vidrio durante el fibrado aumenta. En general, la proporción de SiO_2 se

mantiene inferior o igual al 72 %, ya que más allá de este valor, el vidrio se vuelve demasiado viscoso y difícil de fundir. Preferentemente, la proporción de SiO_2 varía del 68 al 71,5 %. Además, el SiO_2 contribuye a mejorar la resistencia en medio neutro o ácido.

5 El ZrO_2 es esencial para conferir al vidrio la resistencia a los álcalis y su proporción es, por consiguiente, al menos igual a aproximadamente el 5 %, preferiblemente superior o igual al 7,5 %. Además, el ZrO_2 contribuye al aumento de la resistencia a los ácidos. Una proporción de ZrO_2 superior al 9,5 % aumenta el riesgo de desvitrificación durante el fibrado, y degrada la fusibilidad.

10 El Na_2O , el K_2O y el Li_2O se utilizan como fundentes para reducir la viscosidad del vidrio y permitir una mejor solubilización del ZrO_2 durante la fusión de la mezcla vitrificable.

El Na_2O tiene un efecto nefasto sobre la resistencia hidrolítica del vidrio, y por consiguiente su proporción está limitada a un valor inferior al 10 %, preferiblemente superior o igual al 5 %, igualmente para mantener unas condiciones de fusión y de fibrado satisfactorias.

Las proporciones de Li_2O y de K_2O son preferiblemente inferiores o iguales al 5,5 % con el fin de conservar una temperatura en los líquidos aceptable y de reducir al mínimo el precio del vidrio (las materias primas basadas en Li_2O y en K_2O son generalmente carbonatos, cuyo coste es elevado).

20 La proporción de K_2O es superior o igual al 2,5 %.

Preferentemente, la composición de vidrio comprende Li_2O y K_2O , lo que permite reducir la lixiviación de los alcalinos (Na, K y/o Li) cuando el vidrio está en contacto con un medio acuoso. Un nivel de lixiviación ventajoso se obtiene cuando la proporción de Li_2O es superior o igual al 1,5 %, preferiblemente del orden del 2 %.

Según una característica ventajosa de la invención, las proporciones molares de $\text{Li}_2\text{OZR}_2\text{O}$ y de $\text{K}_2\text{OZR}_2\text{O}$ son inferiores o iguales a 0,5. Preferentemente, la de $\text{Li}_2\text{OZR}_2\text{O}$ es inferior o igual a 0,35 y la de $\text{K}_2\text{OZR}_2\text{O}$ es inferior o igual a 0,30.

30 Según la invención, la proporción de R_2O , es decir, la suma de las proporciones de Na_2O , de K_2O y de Li_2O , es superior o igual al 11 % y es inferior o igual al 17 %, con el fin de obtener unas condiciones de fusión y de fibrado satisfactorias.

35 El CaO permite ajustar la viscosidad del vidrio y controlar la desvitrificación. La proporción de CaO varía del 3 al 9 % con el fin de conservar una temperatura en los líquidos aceptables, como norma general inferior a 1.280 °C, preferiblemente inferior a 1.260 °C, y ventajosamente inferior o igual a 1.220 °C. Preferentemente, la proporción de CaO es inferior o igual al 8,5 %. El CaO contribuye a mejorar la resistencia hidrolítica de los vidrios según la invención.

40 La composición de vidrio según la invención puede contener hasta un 1 % de impurezas inevitables aportadas por las materias primas que sirven para la elaboración del vidrio y/o procedentes de los refractarios del horno. Las impurezas están constituidas por Al_2O_3 , óxidos de hierro (expresados en forma de Fe_2O_3), Cr_2O_3 , TiO_2 , MgO , SrO , BaO y P_2O_5 . La proporción de Al_2O_3 es generalmente inferior al 0,5 %. Preferentemente, la proporción de Fe_2O_3 no excede el 0,5 % para no perjudicar de forma excluyente al color de las hebras de vidrio y al conducto de la instalación de fibrado, en particular a las transferencias de calor en el horno. Aún más preferentemente, la proporción de Cr_2O_3 es inferior al 0,05 %, y aún mejor es nula. Ventajosamente, la proporción de cada óxido de TiO_2 , de MgO , de SrO y de BaO es inferior al 0,5 %.

50 Como norma general, la composición de vidrio está desprovista de TiO_2 , de MgO , de SrO y de BaO .

La composición de vidrio está exenta de F. La presencia de flúor está proscrita a causa de los riesgos de emisiones contaminantes y de una reacción exotérmica con el Li_2O que podría producirse durante la fusión, y de problemas de corrosión de los elementos refractarios del horno.

55 A partir de la composición de vidrio descrita anteriormente se obtienen las hebras de vidrio según el siguiente procedimiento de fibrado: se extiende una multiplicidad de mallas de vidrio fundido, atravesadas por una multiplicidad de orificios dispuestos en la base de una o más hilaturas, en forma de una o varias capas de hebras continuas, después se reúnen los filamentos en una o en varias hebras que se recogen sobre un soporte en movimiento. Puede tratarse de un soporte en rotación cuando las hebras son recogidas en forma de bobinas, o de un soporte en translación cuando las hebras son cortadas por una pieza que sirve igualmente para estirarlas o cuando las hebras son proyectadas por una pieza que sirve para estirarlas de forma que se forme un poste.

65 Las hebras obtenidas, eventualmente después de otras operaciones de transformación, pueden presentarse así bajo diferentes formas: hebras continuas o cortadas, tejidas, tejidos trenzados, trenzas, cintas o postes, estando estas hebras formadas por filamentos cuyo diámetro puede variar entre 5 y 30 micrómetros aproximadamente.

El vidrio fundido que alimenta las hilaturas se obtiene a partir de materias primas puras, o lo más a menudo, naturales (es decir, pueden contener trazas de impurezas), estando estas materias mezcladas en unas proporciones adecuadas, y siendo después fundidas. La temperatura del vidrio fundido se controla de la forma tradicional, de manera que se permita el fibrado y para evitar problemas de desvitrificación. Antes de su agrupamiento en forma de hebras, los filamentos son generalmente revestidos con una composición de ensimaje con objeto de protegerlos de la abrasión y de facilitar su posterior asociación con los materiales que se van a reforzar. La composición de ensimaje puede ser una composición acuosa o anhidra (que contiene menos del 5 % en peso de disolvente), por ejemplo, según se describe en el documento WO 01/90017 A y en el documento FR 2837818 A. Dado el caso, antes y/o después de la recogida, las hebras pueden sufrir un tratamiento térmico con objeto de secarlas y/o de polimerizar el ensimaje.

Las hebras de vidrio obtenidas pueden así ser utilizadas para reforzar materiales inorgánicos, tales como materiales de cimentación, y materiales orgánicos, en particular plásticos.

Los materiales inorgánicos susceptibles de ser reforzados son particularmente materiales de cimentación tales como cemento, hormigón, mortero, yeso, lechada, los compuestos formados mediante la reacción del calor, sílice y agua, y las mezclas de estos materiales con otros materiales, por ejemplo, las mezclas de cemento, de materiales poliméricos y de cargas (masillas).

El refuerzo puede realizarse directamente mediante la incorporación de las hebras de vidrio en el material de cimentación, o indirectamente a partir de hebras de vidrio previamente combinadas con un material orgánico, por ejemplo, para formar elementos de material compuesto utilizables como armazón para el hormigón armado (« rebars » en inglés).

Los materiales orgánicos aptos para ser reforzados con las hebras de vidrio según la invención son materiales plásticos termoplásticos o termoendurecibles, preferiblemente termoendurecibles.

A título de ejemplos de materiales termoplásticos, se pueden citar poliolefinas tales como polietileno, polipropileno y polibutileno, poliésteres tales como tereftalato de polietileno y tereftalato de polibutileno, poliamidas, poliuretanos y las mezclas de estos compuestos.

A título de ejemplos de materiales termoendurecibles, se pueden citar los poliésteres, por ejemplo, las resinas de viniléster, las resinas fenólicas, las resinas epoxi, los poliacrílicos y las mezclas de estos compuestos. Se prefieren las resinas de viniléster, en particular de tipo isoftálico, que resisten mejor la corrosión.

Como ya se ha indicado anteriormente, es posible la utilización de las hebras de vidrio en forma de hebras continuas (por ejemplo, en forma de bizcochos o de mechas, de rejillas, de tejidos,...) o cortadas (por ejemplo, en forma de no tejidos tales como muros o postes), y su presentación depende de la naturaleza del material que se va a reforzar y del procedimiento implementado.

Las hebras de vidrio continuas según la invención pueden utilizarse así para la fabricación de cuerpos huecos tales como tubos o depósitos mediante la técnica conocida que opera mediante el enrollamiento de filamentos, que consiste en depositar un refuerzo, por ejemplo, una capa de mecha, impregnada con un material orgánico sobre un mandril en rotación alrededor de su eje. Dichos cuerpos huecos están destinados particularmente a la recogida y la evacuación de las aguas utilizadas (tubos), y al almacenamiento o al transporte de productos químicos (depósitos y contenedores). Con respecto a las hebras cortadas, son convenientes para el refuerzo de pinturas o de masillas, y para la realización de material compuesto mediante un moldeado por contacto.

Las bobinas de hebras pueden ser utilizadas para la realización de rejillas o de tejidos utilizados como elementos antifisuración o antisísmicos en los materiales de cimentación, o para la renovación de las obras de ingeniería civil (puente, túnel, autopista,...). Las bobinas pueden incluso ser utilizadas para la fabricación de perfiles de material compuesto mediante pultrusión, es decir, mediante el paso de un refuerzo impregnado con el material orgánico a través de una hilatura caliente. Estos perfiles de material compuesto se utilizan particularmente como elementos de construcción en las industrias en las que los materiales deben tener una resistencia elevada a los álcalis y a los ácidos, por ejemplo, en las industrias químicas, petrolíferas y portuarias.

Las hebras de vidrio son generalmente incorporadas en el material inorgánico u orgánico que se va a reforzar en una proporción tal que el vidrio representa del 15 al 80 % en volumen del material final, preferiblemente del 20 al 60 % en volumen.

En el material compuesto final, las hebras de vidrio pueden ser los únicos elementos de refuerzo del material inorgánico u orgánico, o pueden estar asociadas a otros elementos, tales como hebras metálicas y/o minerales, particularmente de cerámica.

La composición de vidrio conforme a la invención permite la realización de hebras de vidrio cuya resistencia hidrolítica está mejorada con respecto a las hebras conocidas para los refuerzos de materiales orgánicos o

inorgánicos, y que pueden ser fibradas en las instalaciones convencionales sin modificar las condiciones operativas de una forma económica.

- Además, se ha constatado que estas hebras de vidrio presentan unas buenas propiedades dieléctricas, particularmente una constante dieléctrica ϵ' inferior a 8 a 1 MHz e inferior a 6,5 a 10 GHz, y unas pérdidas dieléctricas ϵ'' inferiores a 0,0500 a 1 MHz e inferiores a 0,1250 a 10 GHz.

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

10 a) obtención de los vidrios

Se preparan vidrios mediante una fusión de las composiciones proporcionadas en la tabla 1, expresadas en porcentaje molar.

- 15 En estos vidrios cortados y pulidos se mide la densidad, el módulo de Young, la constante dieléctrica ϵ' y las pérdidas dieléctricas ϵ'' a 1 MHz y a 10 GHz (tabla 1).

b) obtención de las hebras

- 20 Se forman hebras de vidrio de 10 μm de diámetro mediante la extensión de las mallas de vidrio fundido obtenidas en a) atravesando una hilatura de platino y se recogen en forma de una bobina.

- 25 Se mide la resistencia hidrolítica de la hebra de vidrio en las siguientes condiciones: en un recipiente que contiene 9 ml de agua ultrapura se introducen 60 mg de la hebra extraída de la bobina anterior, después el recipiente se cierra herméticamente y se coloca en un baño termostatzado a 80 °C durante 48 horas. El ensayo se efectúa con 5 muestras de la misma hebra. Paralelamente se llevan a cabo 3 blancos que contienen cada uno únicamente 9 ml de agua ultrapura.

- 30 Se agrupa el contenido de las 5 muestras que contienen la hebra de vidrio (solución S1) y de los 3 blancos (solución S2) y se mide la cantidad de elementos alcalinos en las soluciones mediante una espectroscopia de emisión de plasma de acoplamiento inducido (ICP) para el Na y el K, y mediante una espectroscopia de emisión atómica (AES) para el Li. El contenido en alcalinos resultante de la lixiviación del vidrio (correspondiente a la diferencia en los contenidos de S1 y de S2), expresado en mol/m^3 , se proporciona en la siguiente tabla 1.

35

TABLA 1

EJEMPLO	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	68,2	71,5	70,5	69,3	69,9	70,7	69,2	69,1	70,1
Li ₂ O	3,9	5,2	4,4	2,0	2,9	3,9	2,0	2,2	2,2
Na ₂ O	7,9	6,3	5,6	9,8	9,8	7,9	8,8	8,0	8,0
K ₂ O	3,9	4,2	3,7	3,9	2,9	3,9	3,9	3,5	3,5
CaO	6,8	3,5	6,5	5,7	5,2	4,3	6,9	8,0	8,0
ZrO ₂	8,9	8,9	8,9	8,9	8,9	8,9	8,9	8,9	7,9
R ₂ O	15,7	15,7	13,7	15,7	15,6	15,7	14,7	13,7	13,7
Na ₂ O + K ₂ O - CaO	5	7	2,8	8,0	7,5	7,5	5,8	3,5	3,5
Li ₂ O / R ₂ O	0,248	0,330	0,321	0,127	0,185	0,248	0,136	0,160	0,160
K ₂ O / R ₂ O	0,248	0,267	0,270	0,248	0,185	0,248	0,265	0,255	0,255
T _{Log η =3} (°C)	1.251	1.295	1.293	1.292	1.289	1.291	1.286	1.288	1.286
T _{liq} (°C)	1.190	1.200	1.280	1.110	1.150	1.150	1.150	1.240	n. d.
T _{Log η =3} - T _{liq} (°C)	61	95	13	182	139	141	136	48	n. d.
Propiedades del vidrio									
Densidad	2,73	2,69	2,65	2,72	2,71	2,70	2,73	2,74	n. d.
Módulo de Young (GPa)	88,6	88,5	n. d.	86,8	88,1	87,8	87,1	88,3	n. d.
ϵ' a 1 MHz	n. d.	n. d.	n. d.	7,84	n. d.	7,61	n. d.	n. d.	n. d.
a 10 GHz	n. d.	n. d.	n. d.	6,34	n. d.	6,27	n. d.	n. d.	n. d.
ϵ'' a 1 MHz	n. d.	n. d.	n. d.	0,0409	n. d.	0,0363	n. d.	n. d.	n. d.
a 10 GHz	n. d.	n. d.	n. d.	0,1125	n. d.	0,0990	n. d.	n. d.	n. d.
Resistencia hidrolítica									
Na (mol/m^3)	0,24	0,28	0,21	0,38	0,49	0,33	0,21	0,13	0,20
Na + Li + K (mol/m^3)	0,38	0,57	0,41	0,52	0,66	0,54	0,27	0,19	0,28
n. d.: no determinado									

TABLA 1 (continuación)

EJEMPLO	10	11	12	13	14	15
SiO ₂	68,2	68,2	68,2	68,2	68,2	62,5
Li ₂ O	3,9	7,9	-	-	-	2,7
Na ₂ O	11,8	7,9	11,8	7,9	15,7	13,4
K ₂ O	-	-	3,9	7,9	-	3,5
CaO	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	0,7
ZrO ₂	8,9	8,9	8,9	8,9	8,9	10,6
R ₂ O	15,7	15,8	15,7	15,8	15,7	16,9
Na ₂ O + K ₂ O - CaO	5,0	1,1	8,9	9,9	6,8	16,2
TiO ₂	-	-	-	-	-	3,5
Li ₂ O / R ₂ O	0,248	0,500	-	-	-	0,159
K ₂ O / R ₂ O	-	-	0,248	0,500	-	0,207
T _{Log η =3} (°C)	1.236	1.205	1.297	1.313	1.190	1.241
T _{liq} (°C)	1.230	1.320	1.160	1.350	1.190	1.170
T _{Log η =3} - T _{liq} (°C)	6	-115	137	-37	99	71
Propiedades del vidrio						
Densidad	2,73	2,73	2,74	2,72	2,72	2,83
Módulo de Young (GPa)	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	79,3	89,0
ε' a 1 MHz	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
a 10 GHz	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
ε'' a 1 MHz	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
a 10 GHz	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
Resistencia hidrolítica						
Na (mol/m ³)	n. d.	n. d.	0,69	n. d.	0,90	0,79
Na + Li + K (mol/m ³)	n. d.	n. d.	0,75	n. d.	0,91	0,93
n. d.: no determinado						

Los ejemplos 1 a 9 son conformes a la invención.

5 Los ejemplos 10 a 15 son comparativos:

- los vidrios de los ejemplos 10, 11 y 13 contienen una elevada proporción de Na₂O, de K₂O y de Li₂O, respectivamente: estos vidrios no pueden ser fibrados en las condiciones habituales de fibrado debido a que presentan un valor de (T_{Log η =3} - T_{liq}) nulo o negativo
- 10 - el vidrio del ejemplo 12 comprende una proporción elevada de Na₂O: puede ser fibrado, particularmente porque contiene unas cantidades adaptadas de K₂O y de CaO, pero las hebras obtenidas tienen una baja resistencia hidrolítica,
- los ejemplos 14 y 15 corresponden a composiciones de hebras de vidrio de refuerzo de cimentación vendidas por Saint-Gobain Vétrotex bajo la denominación Cem-FIL® y por NEG bajo la denominación ARG®,
- 15 respectivamente. La resistencia hidrolítica de estas hebras sigue siendo limitada.

Las hebras de vidrio según la invención (ejemplos 1 a 9) presentan una excelente resistencia hidrolítica en comparación con las hebras de vidrio con un elevado contenido en Na₂O (ejemplo 12) y con las hebras comerciales (ejemplos 14 y 15). En efecto, se observa que la difusión de los iones Na⁺ en el medio acuoso está reducida con respecto a las hebras conocidas: la reducción es igual al 38 % y al 45 % para las hebras menos resistentes (ejemplo 5 en comparación con los ejemplos 15 y 14, respectivamente) y es igual al 83 y al 85 % para las más resistentes (ejemplo 8 en comparación con los ejemplos 15 y 14, respectivamente).

c) obtención del material compuesto

25 Se obtienen hebras de compuestos de filamentos de vidrio de 17 μm de diámetro mediante la extensión de mallas de vidrio fundido de la composición según los ejemplos 1, 4 y 14, y se recogen en forma de bobinas. Durante su trayectoria, los filamentos son revestidos con un ensimaje acuoso A convencional (tal como el descrito en el ejemplo comparativo 2 del documento FR 2 837 818 A) o con un ensimaje B adaptado para medios corrosivos (tal como el

30 descrito en el ejemplo 1 del documento FR 2 837 818 A) antes de ser agrupadas en hebras que contienen 400 filamentos. Las bobinas se secan a 130 °C durante 12 horas.

Las hebras de vidrio se utilizan para la formación de placas de material compuesto de hebras paralelas según la norma ISO 1268-5. La resina reforzada es una resina de poliéster isoftálico (referencia « Synolite 1717 »

35 comercializada por DSM) a la que se añaden 1,5 partes de endurecedor (referencia « Trigonox HM » comercializado por AKZO) por 100 partes en peso de resina.

Cada placa contiene un 50 % en volumen de vidrio y presenta un espesor de 3 mm. A continuación las placas se tratan a 80 °C durante 2 horas, después a 120 °C durante 4 horas para conseguir la completa reticulación de la

resina.

Sobre las placas se determina:

- 5 - el módulo de Young según la norma ISO 14125 se calcula el módulo de Young de la hebra de vidrio M_{hebra} según la relación:

$$M_{\text{hebra}} = [M_{\text{placa}} - (M_{\text{resina}} \times FV_{\text{resina}})] / FV_{\text{vidrio}}$$

10 en la que

M_{placa} es el módulo de Young de la placa de hebra de material compuesto, en MPa,

M_{resina} es el módulo de Young de la resina, en MPa,

FV_{resina} es la fracción en volumen de la resina en la placa,

15 FV_{vidrio} es la fracción en volumen del vidrio en la placa

- la resistencia hidrolítica

20 Se coloca la placa en un baño de agua en ebullición durante 72 horas y a intervalos regulares se retira del baño, se escurre y se pesa. La captación de agua de la placa de material compuesto es igual al cociente del porcentaje de agua absorbida por esta misma placa durante un intervalo de tiempo sobre la raíz cuadrada del intervalo de tiempo, expresado en horas.

- la resistencia a los ácidos

25 Se protegen los bordes de las placas con una capa de resina epoxi de 1 a 2 mm de espesor, después cada placa se coloca bajo una tensión dada, constante, en flexión de tres puntos, en una solución de ácido (HCl 1 N; a 25 °C). Se mide el tiempo hasta la ruptura del material compuesto en las condiciones de tensión en flexión (norma ISO 14125) y se traza la curva de la tensión hasta la ruptura en flexión en función del tiempo. Sobre esta curva se determina el
30 valor de la tensión en flexión (« tensión CSC » - Corrosión bajo tensión), en MPa, necesario para la obtención de la ruptura del material compuesto después de 100 horas de envejecimiento.

Las mediciones de la resistencia a la tracción y del módulo de Young de la hebra de vidrio, así como de la resistencia hidrolítica y de la resistencia a los ácidos del material compuesto, se recogen en la siguiente tabla 2.

35

TABLA 2

EJEMPLO	16	17	18	19	20	21	22
Hebra							
Vidrio	Ej. 1	Ej. 4	Ej. 14	Vidrio E	Ej. 1	Ej. 4	Ej. 14
Ensimaje	A	A	A	A	B	B	B
Resistencia en tracción (N/tex)	0,38	0,38	0,29	0,45	0,50	0,45	0,47
Módulo de Young (MPa)	72.500	75.000	71.500	73.000	76.000	76.000	71.500
Placa de material compuesto							
Captación de agua (% / $\sqrt{\text{tiempo en h}}$)	n. d.	n. d.	n. d.	0,03	0,10	n. d.	0,16
Tensión CSC (MPa)	950	1000	n. d.	200	1050	n. d.	850
n. d.: no determinado							

Las hebras según la invención (ejemplos 16 y 17) revestidas con el ensimaje A presentan una resistencia a la tracción más elevada que las hebras comerciales (ejemplo 18), pero que sigue siendo inferior a la de las hebras del vidrio E (ejemplo 19). El módulo de Young de estas hebras es superior al de las hebras de los ejemplos 18 y 19. La placa de material compuesto que comprende estas hebras presenta además una mejor resistencia a los medios ácidos que la que contiene las hebras de vidrio E (ejemplo 19).

Las mismas hebras revestidas con el ensimaje B (ejemplos 20 y 21) presentan una resistencia a la tracción equivalente y un módulo de Young superior al de las hebras conocidas (ejemplo 22).

45 Las placas de material compuesto que contienen las hebras según la invención resisten mejor a los medios acuosos y ácidos: la captación de agua es reducida y la tensión CSC esta mejorada en comparación con las que se obtienen con las hebras del ejemplo 22.

REIVINDICACIONES

1. Composición de vidrio resistente a los medios químicos para la realización de hebras de refuerzo, comprendiendo dicha composición los siguientes constituyentes en los límites definidos a continuación, expresados en porcentajes molares:

SiO ₂	67 - 72 %
ZrO ₂	5 - 9,5 %
R ₂ O (R = Na, K y Li)	11 - 17 %, siendo la proporción de R ₂ O la suma de las proporciones de Na ₂ O, de K ₂ O y de Li ₂ O
Li ₂ O	0 - 5,5 %
K ₂ O	2,5 - 5,5 %

estando dicha composición **caracterizada por** los siguientes porcentajes molares:

Na ₂ O	< 10 %
CaO	3 - 9 %

la composición contiene además menos del 1 % de impurezas elegidas de entre el grupo formado por: Al₂O₃, Fe₂O₃, Cr₂O₃, TiO₂, MgO, SrO, BaO y P₂O₅, estando la composición exenta de F, y satisfaciendo la siguiente relación:

$$2,5 \% \leq \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} \leq 9,5 \%$$

2. Composición según la reivindicación 1 **caracterizada por que** presenta una diferencia entre la temperatura de formado de las hebras ($T_{\text{Log } \eta = 3}$) y la temperatura de los líquidos (T_{liq}) al menos igual a +10 °C.

3. Composición según una de las reivindicaciones 1 o 2, presentando la composición los siguientes porcentajes molares:

$$\text{Na}_2\text{O} \quad 5 - < 10 \%$$

estando la composición exenta de TiO₂, de MgO, de SrO y de BaO.

4. Composición según la reivindicación 3, presentando la composición el siguiente el porcentaje molar:

$$\text{Li}_2\text{O} \quad 1,5 - 5,5 \%$$

5. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada por que** la proporción de CaO varía del 3 al 8,5 %.

6. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada por que** las proporciones molares de Li₂OZR₂O y de K₂OZR₂O son inferiores o iguales a 0,5.

7. Composición según la reivindicación 6, **caracterizada por que** la proporción molar de Li₂OZR₂O es inferior o igual a 0,35 y la proporción molar de K₂OZR₂O es inferior o igual a 0,30.

8. Hebra de vidrio destinada al refuerzo de materiales inorgánicos u orgánicos, **caracterizada por que** se obtiene a partir de una composición de vidrio según una de las reivindicaciones 1 a 7.

9. Un compuesto de hebras de vidrio y de un material inorgánico u orgánico, **caracterizado porque** comprende las hebras de vidrio según la reivindicación 8.

10. El material compuesto según la reivindicación 9, **caracterizado por que** el material inorgánico se elige de entre materiales de cimentación, tales como cemento, hormigón, mortero, yeso, lechada y los compuestos formados por la reacción del calor, sílice y agua.

11. El material compuesto según la reivindicación 9, **caracterizado por que** el material orgánico se elige de entre materiales termoplásticos tales como poliolefinas, poliésteres, poliamidas, poliuretanos y las mezclas de estos compuestos.

12. El material compuesto según la reivindicación 9, **caracterizado por que** el material orgánico se elige de entre materiales termoendurecibles tales como poliésteres, resinas fenólicas, resinas epoxi, poliacrílicos y las mezclas de estos compuestos.

13. Utilización de las hebras de vidrio según la reivindicación 8 para el refuerzo de materiales inorgánicos u

orgánicos.