

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 624 662**

51 Int. Cl.:

C03C 3/087 (2006.01)

C03C 13/06 (2006.01)

C08J 5/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.10.2011 PCT/IB2011/002628**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.04.2012 WO12052840**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2011 E 11791046 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.03.2017 EP 2630095**

54 Título: **Composición de vidrio para producir fibras de alta resistencia y de alto módulo**

30 Prioridad:

18.10.2010 US 394177 P

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

17.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HOFMANN, DOUGLAS, ALAN y
MCGINNIS, PETER, BERNARD**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 624 662 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 para producir fibras de alta resistencia y de alto módulo

5 **Remisión a solicitud relacionada**

Esta solicitud reivindica prioridad y todos los demás beneficios de la solicitud provisional de EEUU n.º de serie 61/394.177.

10 **Campo técnico y aplicabilidad industrial**

La presente invención se refiere en general a una composición de vidrio y, más particularmente, a una composición de vidrio de alto rendimiento que posee propiedades de formación aceptables y cuyos componentes se funden en un horno de fusión refractario. Las fibras de vidrio formadas a partir de la composición inventiva poseen un módulo mejorado y una densidad baja y se pueden usar para reforzar matrices compuestas en las que se desea alta resistencia, rigidez y poco peso.

Antecedentes de la invención

20 Las fibras de vidrio se fabrican a partir de diversas materias primas combinadas en proporciones específicas para producir una composición química deseada. Esta colección de materiales se califica comúnmente "carga de vidrio". Para formar fibras de vidrio, por lo general, la carga de vidrio se funde en un horno de fusión o aparato de fundición, el vidrio fundido se estira hasta dar filamentos al pasar a través de una boquilla o placa perforada (los filamentos resultantes también se denominan fibras de vidrio continuas) y a los filamentos se les aplica una composición de
25 ensimaje que contiene lubricantes, agentes de acoplamiento y resinas aglutinantes filmógenas. Después de aplicar el ensimaje, las fibras pueden agruparse en una o más hebras y enrollarse en un paquete o, como alternativa, las fibras se pueden cortar estando húmedas y juntarse. Las hebras cortadas reunidas se pueden, entonces, secar y curar para formar fibras cortadas secas o se pueden empaquetar en su estado húmedo como fibras cortadas húmedas.

30 La composición de la carga de vidrio y el vidrio fabricado a partir de esta por lo general se expresan en términos de porcentajes de los componentes, que principalmente se expresan en óxidos. SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, B₂O₃, Na₂O, K₂O, Fe₂O₃, y cantidades menores de otros compuestos tales como TiO₂, Li₂O, BaO, SrO, ZnO, ZrO₂, P₂O₅, flúor y SO₃ son componentes comunes de una carga de vidrio. Se pueden producir varios tipos de vidrio a partir de la
35 variación de las cantidades de estos óxidos o eliminando alguno de los óxidos de la carga de vidrio. Ejemplos de tales vidrios que se pueden producir incluyen vidrio R, vidrio E, vidrio S, vidrio A, vidrio C y vidrio ECR. La composición de vidrio controla la formación y las propiedades de producto del vidrio. Otras características de composiciones de vidrio incluyen el coste de la materia prima y el impacto ambiental.

40 Esta es una combinación única de propiedades de formación que permiten que un vidrio se funda y se distribuya en un tanque refractario convencional y en un sistema de distribución de vidrio. Primero, la temperatura a la que se somete el vidrio debe ser lo bastante baja de manera que no ataque agresivamente al refractario. Un ataque en un refractario puede tener lugar, por ejemplo, superando la temperatura de uso máxima del refractario o aumentando la velocidad a la que el vidrio corre y erosiona el refractario hasta un nivel inaceptablemente alto. La velocidad de
45 corrosión del refractario se incrementa fuertemente a medida que el vidrio se hace más fluido por una disminución en la viscosidad del vidrio. Por lo tanto, para que un vidrio se funda en un tanque refractario, la temperatura del refractario debe mantenerse por debajo de una temperatura determinada y la viscosidad del vidrio (por ejemplo, resistencia a fluir) debe mantenerse por encima de un valor determinado. Además, la temperatura del vidrio en la unidad de fundición, además de durante todo el proceso de distribución y de fibraje, debe ser lo bastante alta para
50 prevenir la cristalización del vidrio (es decir, se debe mantener a una temperatura por encima de la temperatura de liquidus).

En el fibrador, es común requerir un diferencial de temperatura mínimo entre la temperatura seleccionada para fibrar (es decir, temperatura de formación) y la temperatura de liquidus del vidrio. Este diferencial de temperatura, ΔT , es
55 una medida de lo fácilmente que se pueden formar fibras sin que la producción de fibras se vea interrumpida por roturas causadas por la desvitrificación de cristales. En consecuencia, es deseable tener un ΔT tan amplia como sea posible para conseguir una formación continua e ininterrumpida de fibra de vidrio.

En la búsqueda de fibras de vidrio que tengan un rendimiento final más alto, ΔT tiene, a veces, que sacrificarse para conseguir las propiedades finales deseadas. La consecuencia de este sacrificio es el requisito de que el vidrio se funda en un horno revestido de platino o aleación de platino, bien porque la temperatura excedió la temperatura de uso final máxima de los materiales refractarios convencionales o porque la viscosidad del vidrio era tal que la temperatura del cuerpo de vidrio no se podía mantener por encima de la temperatura de liquidus mientras se producía una viscosidad de vidrio lo bastante alta para mantener la corrosión de refractario a un nivel aceptable. El
60 vidrio S2 es un ejemplo donde estos dos fenómenos tienen lugar. El punto de fusión del vidrio S2 es demasiado alto para los materiales refractarios comunes y la ΔT es muy pequeña (o negativa), lo que causa que el vidrio sea muy

fluido y muy corrosivo para los refractarios convencionales a temperaturas de vidrio por encima de la temperatura de liquidus. El vidrio R convencional también tiene una ΔT muy pequeña y, por lo tanto, se funde en hornos de fusión revestidos de platino o aleación de platino. Los documentos US 2010/0162772 y WO 2007/055968 divulgan composiciones de vidrio para fibras de vidrio de alta resistencia.

5 Por lo tanto, existe una necesidad en la técnica de composiciones de vidrio de alto rendimiento que conserven propiedades mecánicas y físicas (por ejemplo, módulo específico y resistencia a la tracción) y propiedades de formación (por ejemplo, temperatura de liquidus y temperatura de formación) favorables, donde la temperatura de formación sea lo suficientemente baja y la diferencia entre las temperaturas de formación y de liquidus sea lo bastante amplia para permitir que los componentes de la composición de vidrio se fundan en un tanque refractario convencional.

Sumario de la invención

15 En una realización de la invención se proporciona una composición que incluye SiO_2 en una cantidad de 70,6 a 79,6 % en peso, Al_2O_3 en una cantidad de 10,0 a 18,5 % en peso, MgO en una cantidad de 10,0 a 19,0 % en peso, CaO en una cantidad de 0,1 a 5,0 en peso, Li_2O en una cantidad de 0,0 a 3,0 % en peso y Na_2O en una cantidad de 0,0 a 3,0 % en peso. La frase "% en peso", tal como se usa en el presente documento, se pretende que se defina como el porcentaje en peso de la composición total. En las realizaciones ejemplares, la composición de vidrio está libre o
20 substancialmente libre de B_2O_3 y flúor, aunque se puede añadir cualquiera de los dos en pequeñas cantidades para ajustar el fibraje y las propiedades del vidrio finales y no afectarán negativamente a las propiedades si se mantienen por debajo de cierto porcentaje. Tal como se usa en el presente documento, substancialmente libre de B_2O_3 y de flúor significa que la suma de las cantidades de B_2O_3 y flúor presentes es menor que el 1 % en peso de la composición. La suma de las cantidades de B_2O_3 y flúor presentes puede ser menor que el 0,5 % en peso de la
25 composición o menor que el 0,2 % en peso de la composición. Adicionalmente, la composición puede contener de manera opcional cantidades traza de otros componentes o impurezas que no se hayan añadido intencionadamente. Además, la composición de vidrio posee una temperatura de formación (también denominada en el presente documento como la viscosidad de formación, la temperatura de fibraje o la temperatura log 3) que es lo bastante baja para utilizar hornos de fusión refractarios de bajo coste en lugar de hornos de fusión revestidos de aleación de platino de coste elevado convencionales para formar las fibras de vidrio.

Una fibra de vidrio continua formada de la composición descrita anteriormente se produce usando un horno de fusión de tanque refractario. Utilizando un tanque refractario formado de bloques refractarios se pueden reducir los costes de fabricación asociados a la producción de fibras de vidrio producidas por la composición inventiva. Las
35 composiciones de vidrio se pueden usar para formar hebras de vidrio continuas para usarlas en aplicaciones donde se requiera alta resistencia, rigidez y densidad baja.

En otra realización más de la presente invención se proporciona una composición reforzada formada de un producto, un material matriz y una pluralidad de fibras formadas con la composición descrita anteriormente. El material matriz
40 puede ser un polímero y puede ser cualquier resina termoplástica o termoestable adecuada conocida para los expertos en la materia, y se incluyen termoplásticos tales como poliésteres, polipropileno, poliamida, tereftalato de polietileno y polibutileno, y resinas termoestables tales como resinas epoxi, poliésteres insaturados, fenólicos, vinilésteres y elastómeros. Las resinas de polímero se pueden usar solas o combinadas para formar el producto compuesto final.

En otra realización más de la presente invención se proporciona un método de formación de una fibra de vidrio de alto rendimiento. Las fibras pueden formarse mediante la obtención de materias primas y la mezcla de los componentes en las cantidades apropiadas para dar los porcentajes en peso deseados de la composición final. La carga mezclada, entonces, se funde en un horno de fusión refractario tradicional y se pasa a través de los orificios de las boquillas a base de aleación de platino para formar fibras de vidrio. Las hebras de fibras de vidrio se forman agrupando los filamentos individuales. Las hebras se pueden enrollar y procesar adicionalmente de una manera convencional adecuada para la aplicación pretendida. Las fibras de vidrio de la invención se pueden conseguir mediante cualquiera de los métodos descritos en el presente documento.

55 En otra realización de la presente invención, la composición inventiva tiene una temperatura de liquidus no mayor que 1.470 o 1.420 °C, una temperatura log 3 menor que 1.530 °C y una ΔT de hasta 210 °C.

En otra realización de la presente invención, la composición inventiva tiene una temperatura de liquidus no mayor que 1470 °C, una temperatura log 3 menor que 1525 °C y una ΔT de hasta 139 °C.

60 En otra realización más de la invención, las fibras de vidrio formadas a partir de la composición inventiva tienen una resistencia a la tracción de la fibra prístina entre 4.150 y 4.960 o 5.223 MPa, un módulo entre 80 a 88 GPa y una densidad entre 2,37 a 2,51 g/cc.

65 En otra realización más de la invención, las fibras de vidrio formadas a partir de la composición inventiva tienen una resistencia a la tracción de la fibra prístina de 4.590 y 5.230 o 5.232 MPa, un módulo de 82,8 a 87,4 GPa y una

densidad de 2,39 a 2,48 g/cc.

En otra realización de la invención, las fibras de vidrio formadas a partir de la composición inventiva tienen un módulo específico entre $3,4 \times 10^7$ J/kg y $3,6 \times 10^7$ J/kg y una resistencia específica entre $1,7 \times 10^6$ J/kg y $2,0$ o $2,14 \times 10^6$ J/kg.

En otra realización de la invención, las fibras de vidrio formadas a partir de la composición inventiva tienen un módulo específico de $3,4 \times 10^7$ J/kg a $3,56$ o $3,6 \times 10^7$ J/kg y una resistencia específica de $1,9 \times 10^6$ J/kg a $2,1 \times 10^6$ J/kg.

En otra realización de la invención, las fibras de vidrio formadas a partir de la composición inventiva tienen un módulo específico de $3,40 \times 10^7$ J/kg a $3,56 \times 10^7$ J/kg y una resistencia específica de $1,85 \times 10^6$ J/kg a $2,14 \times 10^6$ J/kg.

En otra realización de la presente invención, la composición de vidrio posee una viscosidad de formación que es lo bastante baja y una ΔT que es lo bastante amplia para utilizar hornos de fusión refractarios de bajo coste en lugar de hornos de fusión revestidos de aleación de platino de coste elevado convencionales en la formación de fibras de vidrio.

En otra realización de la presente invención, las fibras formadas a partir de la composición inventiva están formadas a un coste más bajo debido a la aportación más baja de energía necesitada para fundir la composición de vidrio.

Los objetos, características y ventajas de la invención precedentes y otros aparecerán con todo detalle en lo sucesivo en el presente documento a partir de una consideración de la descripción detallada que sigue.

Descripción detallada y realizaciones preferidas

A menos que se indique de otro modo, todos los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen el mismo significado que comúnmente entiende un experto en la materia a la que pertenece la invención.

Aunque se puede usar en la práctica o prueba de la presente invención cualquier método o material similar o equivalente a aquellos descritos en el presente documento, se describen los métodos y materiales preferidos. Los términos "composición" y "formulación" pueden usarse indistintamente en el presente documento. Adicionalmente, la expresión "composición de vidrio inventiva" y "composición de vidrio" pueden usarse indistintamente.

La presente invención se refiere a una composición de vidrio usada para formar fibras de vidrio continuas que posean un módulo excepcional y una densidad baja. La composición de vidrio posee una temperatura de formación baja y una ΔT lo suficientemente amplia para permitir la utilización de hornos de fusión con tanques refractarios de bajo coste para la formación de fibras de vidrio en lugar de hornos de fusión de coste elevado convencionales de platino. Utilizando un tanque refractario formado de bloques refractarios, se reducen los costes de fabricación asociados a la producción de fibras de vidrio producidas por la composición inventiva. Adicionalmente, la energía necesaria para fundir los componentes de la composición de vidrio es menor que la energía necesaria para fundir muchas formulaciones de vidrio disponibles en el mercado. Tales requisitos de menor energía pueden también reducir los costes de fabricación totales asociados con el vidrio inventivo. Además, la composición de la presente invención conserva la habilidad de fabricar un producto de fibra y fibra de vidrio de alto rendimiento comercialmente aceptables producidos a partir de las fibras de vidrio. En particular, las fibras de vidrio formadas a partir del uso de la composición inventiva pueden usarse para formar productos compuestos que son a la vez ligeros y excepcionalmente fuertes.

La composición de vidrio inventiva incluye los siguientes componentes en los intervalos de porcentaje en peso dados en la Tabla 1. Tal como se usa en el presente documento, las expresiones "porcentaje en peso" y "porcentaje de peso" pueden usarse indistintamente y se entiende que indican el porcentaje en peso (o porcentaje de peso) basado en la composición total.

TABLA 1

Químico	% en peso
SiO ₂	70,6 - 79,6
Al ₂ O ₃	10,0 - 18,5
MgO	10,0 - 19,0
CaO	0,1 - 5,0
Li ₂ O	0,0 - 3,0
Na ₂ O	0,0 - 3,0

En una realización de la invención, la composición de vidrio puede comprender SiO₂ en una cantidad de 70,6 a 73,55% en peso, Al₂O₃ en una cantidad de 10,68 a 18,5 % en peso, MgO en una cantidad de 10,0 a 15,62 % en peso, CaO en una cantidad de 0,1 a 1,70 % en peso, Li₂O en una cantidad de 0,08 a 3,0 % en peso y Na₂O en una cantidad de 0,0 a 3,0 % en peso y por lo tanto incluye los componentes expuestos en la Tabla 2.

5

TABLA 2

Químico	% en peso
SiO ₂	70,6 - 73,55
Al ₂ O ₃	10,68 - 18,5
MgO	10,0 - 15,62
CaO	0,1 - 1,7
Li ₂ O	0,08 - 3,0
Na ₂ O	0,0 - 3,0

En una realización de la invención, la composición de vidrio comprende SiO₂ en una cantidad de 70,6 a 73,0 % en peso, Al₂O₃ en una cantidad de 16,0 a 18,5 % en peso, MgO en una cantidad de 10,0 a 13,0 % en peso, CaO en una cantidad de 0,1 a 2,0 % en peso, Li₂O en una cantidad de 0,0 a 2,0 % en peso y Na₂O en una cantidad de 0,0 a 2,0 % en peso y por lo tanto incluye los componentes expuestos en la Tabla 3.

10

TABLA 3

Químico	% en peso
SiO ₂	70,6 - 73,0
Al ₂ O ₃	16,0 - 18,5
MgO	10,0 - 13,0
CaO	0,1 - 2,0
Li ₂ O	0,0 - 2,0
Na ₂ O	0,0 - 2,0

En una realización de la invención, la composición de vidrio comprende SiO₂ en una cantidad de 70,85 a 77,56 % en peso, Al₂O₃ en una cantidad de 10,0 a 18,5 % en peso, MgO en una cantidad de 10,0 a 12,58 % en peso, CaO en una cantidad de 0,1 a 1,7 % en peso, Li₂O en una cantidad de 0,0 a 2,34 % en peso y Na₂O en una cantidad de 0,0 a 0,98 % en peso y por lo tanto incluye los componentes expuestos en la Tabla 4.

20

TABLA 4

Químico	% en peso
SiO ₂	70,85 - 77,56
Al ₂ O ₃	10,0 - 18,5
MgO	10,0 - 12,58
CaO	0,1 - 1,7
Li ₂ O	0,0 - 2,34
Na ₂ O	0,0 - 0,98

En una realización de la invención, la composición de vidrio comprende SiO₂ en una cantidad de 70,60 a 77,56 % en peso, Al₂O₃ en una cantidad de 10,0 a 18,5 % en peso, MgO en una cantidad de 10,0 a 12,95 % en peso, CaO en una cantidad de 0,1 a 1,7 % en peso, Li₂O en una cantidad de 0,08 a 3,0 % en peso y Na₂O en una cantidad de 0,0 a 0,98 % en peso y por lo tanto incluye los componentes expuestos en la Tabla 5.

25

TABLA 5

Químico	% en peso
SiO ₂	70,60 - 77,56

Químico	% en peso
Al ₂ O ₃	10,0 - 18,5
MgO	10,0 - 12,95
CaO	0,1 - 1,7
Li ₂ O	0,08 - 3,0
Na ₂ O	0,0 - 0,98

Además, las impurezas o los materiales residuales pueden estar presentes en la composición de vidrio sin afectar negativamente a los vidrios o a las fibras. Estas impurezas pueden entrar en el vidrio como impurezas de la materia prima o pueden ser productos formados por la reacción química del vidrio fundido con componentes del horno.
 5 Ejemplos no limitantes de materiales residuales incluyen potasio, hierro, cinc, estroncio y bario, todos los cuales están presentes en sus formas de óxido, y flúor y cloruro. La composición de vidrio puede estar libre o substancialmente libre de B₂O₃ y flúor.

10 Las composiciones de vidrio descritas en el presente documento pueden contener B₂O₃ y flúor en una cantidad combinada de menos de un 1 % en peso de la composición. Además, las composiciones de vidrio descritas en el presente documento pueden contener menos de un 1 % en peso de cada uno de K₂O, Fe₂O₃, TiO₂, BaO, SrO, ZnO, ZrO₂, P₂O₅ y SO₃. La suma de los componentes de las composiciones de vidrio descritas en el presente documento, por supuesto, asciende al 100 % en peso.

15 La invención también se refiere a las fibras de vidrio formadas por las composiciones de vidrio divulgadas en el presente documento. Las fibras de vidrio prístinas (es decir, fibras sin ensimaje e intactas producidas en laboratorio) tienen una resistencia a la tracción de fibra de 4.150 a 4.960 o 5.232 MPa. Adicionalmente, las fibras prístinas tienen un módulo de 80 a 88 GPa o entre 83 y 87 GPa, y una densidad de 2,37 a 2,51 g/cc.

20 En otra realización, las fibras de vidrio prístinas tienen una resistencia a la tracción de la fibra de 4.590 a 4.960 o 5.232 MPa. Adicionalmente, las fibras prístinas tienen un módulo de 82,8 a 87,4 GPa o entre 83 y 87 GPa, y una densidad de 2,38 o 2,39 a 2,48 g/cc.

25 La resistencia a la tracción de la fibra también se denomina "resistencia" en el presente documento y se mide sobre fibras prístinas usando un aparato de prueba de tracción Instron de acuerdo con el ASTM D2343-09. Tal como se hace referencia en el presente documento, el módulo es un promedio de mediciones de 5 fibras de vidrio individuales de acuerdo con el procedimiento descrito en el informe "Glass Fiber and Measuring Facilities at the U.S. Naval Ordnance Laboratory", número de informe NOLTR 65-87, 23 de junio de 1965. La densidad se mide mediante el método de Arquímedes (ASTM C693-93(2008)) en vidrio macizo sin recocer.

30 Las propiedades de fibraje de la composición de vidrio de la presente invención incluyen la temperatura de fibraje, la temperatura de liquidus y la ΔT. La temperatura de fibraje se define como la temperatura que corresponde a la viscosidad de alrededor de 1.000 poise y, tal como se usa en el presente documento, se mide usando un método de cilindro rotatorio (ASTM C965-96(2007)). La temperatura de fibraje también puede hacer referencia a la temperatura log 3 o a la viscosidad de formación. El descenso de la temperatura de fibraje puede reducir los costes de producción de las fibras de vidrio porque permite una vida útil de la boquilla más larga y un uso reducido de la energía. Por ejemplo, a una temperatura de fibraje más baja, una boquilla opera a una temperatura más fría y no se "comba". El combamiento es un fenómeno que tiene lugar en boquillas que están sometidas a una temperatura elevada durante periodos de tiempo extensos. Por lo tanto, al bajar la temperatura de fibraje, la tasa de combamiento de la boquilla se puede reducir y la vida útil de la boquilla se puede aumentar.

40 Además, una temperatura de fibraje menor permite una producción mayor ya que el vidrio se puede fundir en un periodo dado a aportación de energía dada. Adicionalmente, una temperatura de fibraje más baja permitirá que el vidrio formado con la composición inventiva se funda en un horno de fusión revestido refractario en lugar de en hornos de fusión de coste elevado convencionales formados de platino, ya que tanto el punto de fusión como la temperatura de fibraje están por debajo de las temperaturas de uso superiores de muchos refractarios disponibles en el mercado. La composición de vidrio inventiva tiene una temperatura de fibraje (es decir, temperatura log 3) que es menor que 1.525 °C o 1.530 °C. En realizaciones ejemplares, la temperatura log 3 es de 1.268 °C a 1.525 °C o de 1.300 o 1.310 °C a 1.530 °C.

50 La temperatura de liquidus se define como la temperatura más alta en la que existe equilibrio entre el vidrio líquido y su fase cristalina primaria. Tal como se usa en el presente documento, la temperatura de liquidus se mide mediante la exposición de la composición de vidrio a un gradiente de temperatura en un bote de aleación de platino durante 16 horas (ASTM C829-81 (2005)).

55 A todas las temperaturas por encima de la temperatura de liquidus, el vidrio está libre de cristales en su fase

primaria. A temperaturas por debajo de la temperatura de liquidus pueden formarse cristales. Adicionalmente, la temperatura de liquidus es la temperatura más alta a la que puede tener lugar la desvitrificación al enfriar la masa fundida de vidrio. A todas las temperaturas por encima de la temperatura de liquidus, el vidrio se funde por completo. La temperatura de liquidus de la composición inventiva es deseablemente no mayor que 1.469 °C o 1.470 °C, y puede variar de 1.299 °C a 1.469 °C o de 1.300 °C a 1.470 °C. En una realización, la temperatura de liquidus de la composición inventiva es deseablemente no mayor que 1.420 °C y puede variar de 1.200 °C a 1.420 °C.

Una tercera propiedad del fibraje es " ΔT ", la cual se define como la diferencia entre la temperatura de fibraje (es decir, la temperatura log 3) y la temperatura liquidus. Si la ΔT es demasiado pequeña, el vidrio fundido puede cristalizar en el aparato de fibraje y causar una rotura en el proceso de fabricación. Deseablemente, la ΔT es lo más amplia posible para una viscosidad de formación dada. Una ΔT más amplia ofrece un grado mayor de flexibilidad durante el fibraje y ayuda a evitar la desvitrificación tanto en el sistema de distribución de vidrio como en el aparato de fibraje. Adicionalmente, una ΔT más amplia reduce los costes de producción de las fibras de vidrio al permitir una vida útil mayor de la boquilla y un proceso de formación menos sensible. La composición inventiva puede tener una ΔT de hasta 139 °C, 140 °C o 210 °C, y en realizaciones ejemplares, de -54 °C a 139 °C o 140 °C y de 70 °C a 210 °C. En una realización, ΔT es mayor que 60 °C.

Otra propiedad importante es el módulo específico. Es deseable tener un módulo específico tan alto como sea posible para conseguir un material compuesto ligero que añada rigidez al artículo final. El módulo específico es importante en aplicaciones donde la rigidez del producto es un parámetro importante, como en energía eólica o en aplicaciones aeroespaciales. Tal como se usa en el presente documento, el módulo específico se calcula mediante la siguiente ecuación: Módulo Específico (MJ/kg) = Módulo (GPa)/Densidad (kg/metro cúbico). En la composición inventiva, el vidrio tiene un módulo específico de $3,40 \times 10^7$ J/kg a $3,56 \times 10^7$ J/kg o $3,6 \times 10^7$ J/kg. En una realización, las fibras de vidrio tienen un módulo específico mayor o igual que $3,5 \times 10^7$ J/kg. Además, las fibras de vidrio tienen una resistencia de $1,7$ o $1,85 \times 10^6$ J/kg a $2,0$, $2,1$ o $2,14 \times 10^6$ J/kg. En una realización, las fibras de vidrio tienen una resistencia específica mayor o igual que $2,0 \times 10^6$ J/kg. Tal como se usa en el presente documento, la resistencia específica se calcula mediante la siguiente ecuación: Resistencia Específica (MJ/kg) = Resistencia (MPa)/Densidad (kg/metro cúbico).

En general, las fibras de vidrio de acuerdo con la presente invención pueden formarse mediante la obtención de materias primas y la mezcla o combinación de los componentes en un modo convencional en las cantidades apropiadas para dar los porcentajes en peso deseado de la composición final. Por ejemplo, los componentes se pueden obtener de ingredientes o materias primas adecuadas que incluyan, pero no se limiten a, arena o pirofilita para SiO_2 , piedra caliza, óxido de calcio, wollastonita o dolomita para CaO , caolín, alúmina o pirofilita para Al_2O_3 , dolomita, cal dolomítica, brucita, enstatita, talco, magnesita quemada o magnesita para MgO , carbonato de litio o espodumeno para Li_2O y carbonato de sodio, feldespato de sodio o sulfato de sodio para Na_2O . Los trozos de vidrio también se pueden usar para suministrar uno o más de los óxidos necesitados. La carga mezclada, entonces, se funde en un horno de fusión refractario tradicional y la masa de vidrio fundido se pasa por un canal de distribución y al interior de boquillas (por ejemplo, cojinetes a base de aleación de platino) situados a lo largo de la parte inferior del canal de distribución. Las temperaturas de funcionamiento del vidrio en el horno, canal de distribución y boquilla se seleccionan para ajustar apropiadamente la viscosidad del vidrio y pueden mantenerse usando métodos adecuados tales como dispositivos de control. Preferiblemente, la temperatura en el extremo delantero del horno de fusión se controla automáticamente para reducir o eliminar la desvitrificación. El vidrio fundido, entonces, se empuja (se pasa) a través de agujeros u orificios en la parte inferior o placa final de la boquilla para formar fibras de vidrio. Las corrientes de vidrio fundido que fluyen a través de los orificios de la boquilla se atenúan a filamentos enrollando una hebra formada por una pluralidad de filamentos individuales en un tubo de formación montado sobre una placa metálica circular giratoria de una máquina de bobinado o se cortan a una velocidad adaptativa.

Las fibras pueden procesarse adicionalmente de una manera convencional adecuada para la aplicación pretendida. Por ejemplo, a las fibras de vidrio se les puede aplicar ensimaje con una composición de ensimaje conocida por los expertos en la materia. La composición de ensimaje no está en modo alguno restringida y puede ser cualquier composición de ensimaje adecuada para fibras de vidrio. Las fibras con ensimaje pueden usarse para reforzar sustratos tales como una variedad de plásticos donde el uso final del producto requiere alta resistencia, rigidez y ligereza. Tales aplicaciones incluyen, pero no se limitan a, telas tejidas para uso en formación de palas de aerogenerador, planchas de blindaje y estructuras aeroespaciales. A este respecto, la presente invención también incluye un material compuesto que incluye las fibras de vidrio inventivas, como se describe anteriormente, en combinación con un material matriz endurecible. El material matriz puede ser cualquier resina termoplástica o termoestable conocida por los expertos en la materia, tales como, pero no limitadas a, termoplásticos tales como poliésteres, polipropileno, poliamida, tereftalato de polietileno y polibutileno, y resinas termoestables tales como resinas epoxi, poliésteres insaturados, fenólicos, vinilésteres y elastómeros. Estas resinas se pueden usar solas o combinadas.

Habiendo descrito de forma general esta invención, se puede obtener una comprensión adicional al hacer referencia a determinados ejemplos específicos ilustrados a continuación que se proporcionan con fines únicamente ilustrativos y que no se pretende que sean totalmente inclusivos o limitadores a menos que se especifique otra cosa.

Ejemplos**Ejemplo 1: Composiciones de vidrio de alto rendimiento**

5 Las composiciones de vidrio de acuerdo con la presente invención se fabrican mezclando químicos de calidad reactiva en cantidades proporcionadas para conseguir una composición de vidrio final con los porcentajes en peso de óxido expuestos en las Tablas 6 y 7. Las materias primas se funden en un crisol de platino en un horno calentado eléctricamente a una temperatura de 1.650 °C durante 3 horas. La viscosidad de formación (es decir, la temperatura que corresponde a una viscosidad de alrededor de 1.000 poise) se midió usando un método de cilindro rotatorio (ASTM C965-96(2007)). La temperatura de liquidus se midió mediante la exposición del vidrio a un gradiente de temperatura en un bote de aleación de platino durante 16 horas (ASTM C829-81 (2005)). La densidad se midió mediante el método de Arquímedes (ASTM C693-93(2008)). Para fabricar fibras de vidrio para probar el módulo y la resistencia, se añadió un trozo de una composición de vidrio a una boquilla de resistencia eléctrica y se sacó de una punta única de la parte inferior de la boquilla. Las fibras se enrollaron sobre un tambor giratorio, pero se recogieron muestras para pruebas de la fibra entre la punta de la boquilla y la bobinadora. Estos fragmentos de fibra, de aproximadamente 2 metros de longitud, se colocan en horquillas o placas de muestra en las que el fragmento a probar no entra en contacto con nada más que la atmósfera ambiente. Entonces, las fibras se montan y se prueban usando el equipo apropiado. El módulo se mide indirectamente midiendo la velocidad del sonido en una fibra con densidad conocida. Específicamente, el módulo indicado en las tablas a continuación es un promedio de mediciones de 5 fibras de vidrio individuales de acuerdo con el procedimiento descrito en el informe "Glass Fiber and Measuring Facilities at the U.S. Naval Ordnance Laboratory", número de informe NOLTR 65-87, 23 de junio de 1965. La resistencia se midió en fibras prístinas usando un aparato de prueba de tracción Instron de acuerdo con el ASTM D2343-09. El módulo específico se calculó dividiendo el módulo medido en unidades de GPa por la densidad en unidades de kg/m³. La resistencia específica se calculó dividiendo la resistencia medida en unidades de MPa por la densidad en unidades de kg/m³.

TABLA 6

Químico	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7
	(% en peso)	(% en peso)	(% en peso)	(% en peso)	(% en peso)	(% en peso)	(% en peso)
SiO ₂	72,84	70,60	73,50	73,55	73,18	73,03	73,03
Al ₂ O ₃	12,11	12,78	10,00	12,78	12,43	12,30	12,30
MgO	12,24	12,95	12,90	10,00	12,58	12,43	12,43
CaO	1,32	1,70	1,68	1,70	0,10	1,42	1,42
Li ₂ O	0,75	0,98	0,97	0,98	0,86	0,00	0,81
Na ₂ O	0,75	0,98	0,97	0,98	0,86	0,81	0,00
Propiedad							
Viscosidad de formación (°C)	1.468	1.413	1.442	1.498	1.335	1.499	1.472
Temperatura de liquidus (°C)	1.406	1.347	1.397	1.359	1.393	1.469	1.456
Densidad (g/cc)	2,444	2,469	2,449	2,426	2,433	2,444	2,444
Módulo (Gpa)	85,4	86,4	84,8	83,8	85,3	84,2	84,9
Resistencia (Mpa)	4.994	4.870	4.872	5.032	5.005	4.896	5.070
Módulo específico (X 10 ⁷ J/kg)	3,49	3,50	3,46	3,46	3,51	3,45	3,47

ES 2 624 662 T3

Químico	Ej. 1 (% en peso)	Ej. 2 (% en peso)	Ej. 3 (% en peso)	Ej. 4 (% en peso)	Ej. 5 (% en peso)	Ej. 6 (% en peso)	Ej. 7 (% en peso)
Resistencia específica (X 10 ⁶ J/kg)	2,04	1,97	1,99	2,07	2,06	2,00	2,07

TABLA 7

Químico	Ej. 8 (% en peso)	Ej. 9 (% en peso)	Ej. 10 (% en peso)	Ej. 11 (% en peso)	Ej. 12 (% en peso)	Ej. 13 (% en peso)
SiO ₂	77,56	70,85	70,60	71,82	72,25	72,25
Al ₂ O ₃	10,00	18,50	10,68	11,15	11,56	11,56
MgO	10,00	10,25	15,62	11,22	11,65	11,65
CaO	0,10	0,24	0,10	5,00	1,00	1,00
Li ₂ O	2,34	0,08	3,00	0,41	3,00	0,55
Na ₂ O	0,00	0,08	0,00	0,41	0,55	3,00
Propiedad						
Viscosidad de formación (°C)	1.293	1.525	1.497	1.427	1.268	1.448
Temperatura de liquidus (°C)	1.299	1.455	1.408	1.446	1.323	1.367
Densidad (g/cc)	2,385	2,441	2,472	2,475	2,480	2,438
Módulo (Gpa)	83,6	86,8	84,8	84,7	87,4	82,8
Resistencia (Mpa)	4.847	5.232	4.647,1	4.847	4.590	4.802
Módulo específico (X 10 ⁷ J/kg)	3,51	3,56	3,43	3,42	3,52	3,40
Resistencia específica (X 10 ⁶ J/kg)	2,03	2,14	1,88	1,96	1,85	1,97

5 Al mirar las Tablas 6 y 7 se puede concluir que las composiciones de vidrio de los Ejemplos 1-13 tienen temperaturas de viscosidad de formación que son aplicables para uso en hornos de fusión refractarios. Los valores del módulo específico para los vidrios en algunos casos exceden el vidrio R comercial. Además, se ha decidido que estos vidrios son particularmente apropiados para aplicaciones que requieren tanto resistencia como rigidez para igualar o superar el vidrio R (por ejemplo, palas de aerogenerador). Además, la densidad de algunos de los vidrios mostrados en las Tablas 6 y 7 es extremadamente baja, lo que permite que estos vidrios se empleen en aplicaciones aeroespaciales.

15 La invención de esta solicitud se ha descrito con anterioridad tanto genéricamente como con respecto a realizaciones específicas. Aunque la invención se haya expuesto en lo que se cree que son las realizaciones preferidas, se puede seleccionar una amplia variedad de alternativas conocidas para los expertos en la materia dentro de la divulgación genérica. La invención no está, por lo demás, limitada, excepto por la relación de reivindicaciones expuesta a continuación.

REIVINDICACIONES

1. Una composición para preparar fibras de vidrio de alta resistencia que comprende:

- 5 SiO₂ en una cantidad de 70,6 a 79,6 % en peso del total de la composición;
 Al₂O₃ en una cantidad de 10,0 a 18,5 % en peso del total de la composición;
 MgO en una cantidad de 10,0 a 19,0 % en peso del total de la composición;
 CaO en una cantidad de 0,1 a 5,0 % en peso del total de la composición;
 Li₂O en una cantidad de 0,0 a 3,0 % en peso del total de la composición; y
 10 Na₂O en una cantidad de 0,0 a 3,0 % en peso del total de la composición.

2. La composición de la reivindicación 1 donde

- SiO₂ está presente en una cantidad de 70,6 a 73,55 % en peso del total de la composición;
 Al₂O₃ está presente en una cantidad de 10,68 a 18,5 % en peso del total de la composición;
 15 MgO está presente en una cantidad de 10,0 a 15,62 % en peso del total de la composición;
 CaO está presente en una cantidad de 0,1 a 1,7 % en peso del total de la composición;
 Li₂O está presente en una cantidad de 0,08 a 3,0 % en peso del total de la composición; y
 Na₂O está presente en una cantidad de 0,0 a 3,0 % en peso del total de la composición.

20 3. La composición de la reivindicación 1 donde

- SiO₂ está presente en una cantidad de 70,6 a 73,0 % en peso del total de la composición;
 Al₂O₃ está presente en una cantidad de 16,0 a 18,5 % en peso del total de la composición;
 MgO está presente en una cantidad de 10,0 a 13,0 % en peso del total de la composición;
 CaO está presente en una cantidad de 0,1 a 2,0 % en peso del total de la composición;
 25 Li₂O está presente en una cantidad de 0,0 a 2,0 % en peso del total de la composición; y
 Na₂O está presente en una cantidad de 0,0 a 2,0 % en peso del total de la composición.

4. La composición de la reivindicación 1 donde

- SiO₂ está presente en una cantidad de 70,85 a 77,56 % en peso del total de la composición;
 30 Al₂O₃ está presente en una cantidad de 10,0 a 18,5 % en peso del total de la composición;
 MgO está presente en una cantidad de 10,0 a 12,58 % en peso del total de la composición;
 CaO está presente en una cantidad de 0,1 a 1,7 % en peso del total de la composición;
 Li₂O está presente en una cantidad de 0,0 a 2,34 % en peso del total de la composición; y
 Na₂O está presente en una cantidad de 0,0 a 0,98 % en peso del total de la composición.

5. La composición de la reivindicación 1 donde

- SiO₂ está presente en una cantidad de 70,6 a 77,56 % en peso del total de la composición;
 Al₂O₃ está presente en una cantidad de 10,0 a 18,5 % en peso del total de la composición;
 MgO está presente en una cantidad de 10,0 a 12,95 % en peso del total de la composición;
 40 CaO está presente en una cantidad de 0,1 a 1,7 % en peso del total de la composición;
 Li₂O está presente en una cantidad de 0,08 a 3,0 % en peso del total de la composición; y
 Na₂O está presente en una cantidad de 0,0 a 0,98 % en peso del total de la composición.

6. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicha composición está
 45 substancialmente libre de B₂O₃ y flúor.

7. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicha composición tiene una ΔT de
 hasta 139 o 210 °C.

- 50 8. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicha composición tiene una
 temperatura log 3 de menos de 1.525 o 1.530 °C o desde 1.268 °C a 1.525 o 1.530 °C.

9. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicha composición tiene una
 temperatura de liquidus no mayor que 1.470 °C.

- 55 10. Una fibra de vidrio de alta resistencia producida a partir de la composición de una cualquiera de las
 reivindicaciones anteriores.

- 60 11. La fibra de vidrio de la reivindicación 10, donde dicha fibra de vidrio tiene un módulo específico de $3,40 \times 10^7$
 J/kg a $3,6 \times 10^7$ J/kg y una resistencia específica de $1,7 \times 10^6$ J/kg a $2,0$ o $2,14 \times 10^6$ J/kg.

12. La fibra de vidrio de la reivindicación 10 o la reivindicación 11, donde dicha fibra de vidrio tiene un módulo
 específico de $3,40 \times 10^7$ J/kg a $3,56 \times 10^7$ J/kg y una resistencia específica de $1,85 \times 10^6$ J/kg a $2,14 \times 10^6$ J/kg.

- 65 13. La fibra de vidrio de una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, donde dicha fibra de vidrio tiene una
 resistencia a la tracción de la fibra prístina de 4.150 a 4.960 o 5.233 MPa, un módulo de 80 a 88 GPa y una

ES 2 624 662 T3

densidad de 2,37 a 2,51 g/cc.

5 14. La fibra de vidrio de una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, donde dicha fibra de vidrio tiene una resistencia a la tracción de la fibra prístina de 4.590 a 5.230, un módulo de 82,8 a 87,4 GPa y una densidad de 2,39 a 2,48 g/cc.

15. Un método de formación de una fibra de vidrio de alto rendimiento que comprende:

10 proporcionar una composición de vidrio de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9;
fundir la composición de vidrio y
pasar dicha composición de vidrio fundido a través de los orificios en una boquilla para formar una fibra de vidrio continua.

15 16. El método de la reivindicación 15, donde la fibra de vidrio es una fibra de vidrio de alta resistencia de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14.

17. Un producto compuesto reforzado que comprende:

20 una matriz polimérica y
una pluralidad de fibras de vidrio, produciéndose dichas fibras de vidrio a partir de una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 o siendo fibras de vidrio de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14.

25 18. El producto compuesto de la reivindicación 17, donde dicha matriz polimérica es un polímero termoplástico seleccionado entre poliésteres, polipropileno, poliamida, tereftalato de polietileno, polibutileno y combinaciones de los mismos.

19. El producto compuesto de la reivindicación 17, donde dicha matriz polimérica es un polímero termoestable seleccionado entre resinas epoxi, poliésteres insaturados, fenólicos, vinilésteres y combinaciones de los mismos.

30 20. El producto compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19 en forma de una pala de aerogenerador.