

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 209**

51 Int. Cl.:

C03C 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2010 E 10174684 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2017 EP 2327667**

54 Título: **Composición de fibra cerámica soluble en soluciones salinas**

30 Prioridad:

27.11.2009 KR 20090115682

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

02.08.2017

73 Titular/es:

**KCC CORPORATION (100.0%)
1301-4, Seocho-Dong Seocho-gu
Seoul 137-070, KR**

72 Inventor/es:

**LEE, JIN HEUK;
LEE, SI MOO;
KIM, HONG KYEOM y
JUNG, WON SIK**

74 Agente/Representante:

ROEB DÍAZ-ÁLVAREZ, María

ES 2 628 209 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 fibra cerámica soluble en soluciones salinas.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una composición de fibra cerámica soluble en soluciones salinas para su uso como aislante para altas temperaturas, específicamente, una composición con un incremento en la solubilidad en un fluido corporal salino artificial, que contiene SiO_2 como óxido formador de red, CaO y MgO como óxido modificado, Al_2O_3 como óxido intermedio, B_2O_3 actuando simultáneamente como fundente y óxido de red, y Na_2O y K_2O actuando como fundente, todos en las cantidades adecuadas, con el fin de formular una composición de fibra cerámica para su uso como aislante para altas temperaturas con una excelente solubilidad en soluciones salinas. Además, la presente invención se refiere a una composición con una solubilidad mejorada (biodegradabilidad) en un fluido corporal salino, así como al rendimiento mejorado de la producción durante los procesos de preparación de alta temperatura, en comparación con las composiciones de fibra cerámica solubles en una solución salina ya existentes, debido a la elevada resistencia térmica obtenida al regular la cantidad de $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ contenida como fundente.

Antecedentes de la invención

20 Las fibras de cerámica poseen bajas conductividades térmicas, así como formas alargadas, por lo que han sido utilizadas como materiales calorífugos, materiales refrigerantes, aislantes, aislantes acústicos, materiales acústicos y filtros.

25 "Fibras para un aislante refractario" es la denominación colectiva que reciben las fibras refractarias que se pueden utilizar a $600\text{ }^\circ\text{C}$ o más, que es la temperatura de servicio de la lana mineral. Las mantas aislantes fibrosas para altas temperaturas se clasifican en cinco grupos, del tipo 1 ($732\text{ }^\circ\text{C}$) al tipo 5 ($1649\text{ }^\circ\text{C}$), según ASTM C982, en función de los coeficientes de contracción durante el calentamiento a alta temperatura. Una "temperatura de servicio segura" para las fibras se suele definir como la temperatura a la que se produce una contracción lineal del 5% o menos durante el calentamiento a la temperatura oportuna durante 24 horas.

Las fibras que se utilizan más habitualmente para los aislantes refractarios son fibras a base de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (RCF-AS), cuyas temperaturas de servicio seguras se encuentran entre 1.100 y $1.260\text{ }^\circ\text{C}$. La técnica anterior conocida relativa a las fibras a base de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ es la siguiente. En las patentes de EE. UU. n.º 2.873.197 y 4.555.492, se describen fibras a base de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ (RCF-ASZ), en las que se añade una cierta cantidad de componente ZrO_2 a la composición a base de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, y se describe que la temperatura de servicio segura de dichas fibras se incrementa hasta $1.430\text{ }^\circ\text{C}$.

En la patente de EE. UU. n.º 4.055.434, se describe una composición de fibras, en la que se añade, como máximo, el 16% de dolomía calcinada como materia prima de CaO y MgO a la composición a base de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, y se describe que dichas fibras poseen una temperatura de resistencia térmica entre 760 y $1.100\text{ }^\circ\text{C}$. En la patente de EE. UU. n.º 3.687.850, se describen fibras de sílice con un contenido de SiO_2 del 76 al 90% y un contenido de Al_2O_3 del 4 al 8%, con una resistencia térmica de hasta $1.093\text{ }^\circ\text{C}$ sin precipitar su sustancia cristalina que se preparan mediante la adición de un ácido a una composición de fibras compuesta por SiO_2 , Al_2O_3 , R_2O , RO y B_2O_3 , para disolver en la misma los componentes RO , R_2O y B_2O_3 . Las características de resistencia térmica y disolución de un ácido determinan las fibras convencionales para un aislante refractario, pero no se tienen en cuenta las características de disolución de una solución salina tal como un fluido corporal artificial. Además, debido a que las fibras poseen un elevado contenido de Al_2O_3 (4% o más), la solubilidad en medios fisiológicos puede ser baja.

50 Un reciente informe descubrió que las fibras finas trituradas que presentan una baja solubilidad en medios fisiológicos podrían ser inhaladas con la respiración y pasar a los pulmones, lo cual produciría efectos perjudiciales para el organismo. Por lo tanto, se han realizado recientemente composiciones de fibras inorgánicas para minimizar los efectos perjudiciales y para obtener propiedades físicas de alta temperatura mediante el aumento de la solubilidad en medios fisiológicos.

55 La técnica anterior referente a composiciones de fibra de vidrio que son muy solubles en medios fisiológicos es la siguiente. Existen composiciones de vidrio bioabsorbibles que contienen CaF_2 , ZnO , SrO , Na_2O , K_2O , Li_2O , y similares, además de CaO y P_2O_5 [patente de EE. UU. n.º 4.604.097]; composiciones de fibra que contienen P_2O_5 , y similares, la composición de fibra de vidrio de borosilicato de cal sodada existente [publicación internacional WO92/0781]; y composiciones de fibra que contienen elevadas cantidades de B_2O_3 en la composición de

borosilicato de cal sodada además de Na_2O , y similares [patente de EE. UU. n.º 5.055.428]. No obstante, debido a que dichas composiciones suelen estar compuestas por zonas constituyentes con un componente R_2O , presentan el inconveniente de su baja resistencia térmica. Así, no tienen temperatura de servicio segura y se utilizan normalmente como aislantes para edificios a 350 °C o menos. Por tanto, existen limitaciones en la utilización de materiales biodegradables a altas temperaturas.

Además, se ofrecen los siguientes ejemplos de composiciones de fibras como fibras refractarias con una alta solubilidad en un fluido corporal artificial y que se pueden utilizar a alta temperatura. Existen composiciones de fibras modificadas que presentan un incremento en su solubilidad en un fluido corporal artificial y cuyas características refractarias mejoran mediante una disminución en la cantidad de Al_2O_3 y un aumento en la cantidad de CaO y MgO en las composiciones de lana mineral existentes que consisten en CaO , MgO , SiO_2 y Al_2O_3 [publicación internacional n.º WO87/05007]; en composiciones de fibra obtenidas mediante la adición de MgO , óxido alcalino, Al_2O_3 , ZrO_2 , B_2O_3 y Fe_2O_3 a SiO_2 y CaO [publicación internacional n.º WO89/12032]; y en composiciones de fibras con una temperatura de servicio de 800 a 1.000 °C mediante la disminución de la cantidad de Al_2O_3 con respecto al SiO_2 , CaO y MgO [publicación internacional n.º WO93/15028]. No obstante, dichas composiciones son únicamente composiciones de fibras que solo se pueden utilizar en ámbitos en los que la temperatura de servicio segura es de 815 °C, 1.000 °C (coeficiente de contracción lineal durante el calentamiento del 5% o menos durante 24 horas). Además, dichas composiciones de fibras no comprenden ningún componente fundente, lo cual hace inevitable la reducción en el rendimiento de producción y en el carácter biodegradable.

Además, a continuación se ofrecen ejemplos de composiciones de fibra con la temperatura de servicio de seguridad más alta posible de 1.260 °C, así como una buena solubilidad en fluido corporal artificial. En la publicación internacional n.º WO94/15883, se describen unas zonas de la composición de fibras que presentan una cantidad de SiO_2 superior a 21,8 mol% tras la adición de Al_2O_3 y ZrO_2 a composiciones a base de SiO_2 , CaO o MgO . Se menciona que las zonas con un alto contenido en SiO_2 , tal como 70,04 mol%, 73,09 mol% o 78,07 mol%, son difíciles (alto contenido de material no fibroso) o imposibles de formar en las fibras.

En la publicación internacional n.º WO97/16386, se describen composiciones de fibra biodegradables consistentes en MgO y SiO_2 en zonas con un alto contenido de SiO_2 y que contienen el 1% o menos de CaO y del 0 al 2% de Al_2O_3 , ZrO_2 y B_2O_3 como modificador de viscosidad. Las zonas también presentan un coeficiente de contracción lineal durante el calentamiento del 4,5% o menos a 1.260 °C y se forman fácilmente en las fibras. No obstante, los artículos de fibras de estas zonas poseen un gran diámetro medio y, por tanto, una elevada conductividad térmica y un coeficiente de contracción lineal durante el calentamiento relativamente alto (3% o más) a la temperatura de servicio segura. Además, las fibras poseen una biodegradabilidad muy baja con respecto a las fibras preparadas según la presente invención, ya que se utilizaba un exceso de SiO_2 para aumentar la temperatura de servicio segura y debido a que el deterioro en la calidad es inevitable, incluido el descenso del rendimiento de producción, el incremento del polvo en las fibras preparadas y la reducción en la resistencia a la tensión de los productos.

Arriba se explican ejemplos representativos de las composiciones de fibra cerámica desarrolladas. Según la técnica anterior que se expone más arriba, las composiciones de fibra cerámica requieren las siguientes propiedades físicas.

Un procedimiento para transformar composiciones de fibra cerámica en fibras comprende un proceso de soplado para la formación de fibras mediante aire comprimido o vapor, un proceso de hilatura para la formación de fibras en el que se deja caer una masa fundida sobre un cilindro que gira a gran velocidad, y similares. Una viscosidad ideal para las composiciones de fibra que toman la forma de fibras mediante los procesos de hilatura o soplado debería estar entre 20 y 100 poises, o similar a la viscosidad de las composiciones a base de SiO_2 - Al_2O_3 existentes. Si la viscosidad es demasiado alta a la temperatura de formación de las fibras, el diámetro de la fibra se hace demasiado grande, lo que da lugar a la producción de materiales gruesos no fibrosos (*shot*). Si el diámetro es demasiado pequeño, las fibras se vuelven cortas y finas, lo que da lugar a la producción de materiales finos no fibrosos (*shot*). Por lo general, debido a que la viscosidad de una solución vítrea depende de la composición y temperatura del vidrio, la composición apropiada debería estar diseñada para mantener la viscosidad de formación de fibras apropiada. En el caso de las composiciones de elevada viscosidad, toman la forma de fibras a alta temperatura. Por tanto, se debe controlar la viscosidad apropiada cerca de la temperatura de formación de fibras.

Además, las fibras cerámicas para su utilización como aislantes de alta temperatura poseen una elevada resistencia térmica que permanece constante incluso tras la exposición a la temperatura de servicio. Por lo tanto, como material de horno, poseen una durabilidad excelente incluso si se someten a repetidos esfuerzos térmicos. La temperatura de servicio de las fibras cerámicas está relacionada con la contracción a dicha temperatura. La contracción de los artículos de fibra se ve afectada por la viscosidad de la composición de fibra vítrea a alta temperatura, el tipo y la cantidad de cristales que se producen y crecen tras la exposición al calor, la temperatura de precipitación de los

- cristales y la viscosidad a alta temperatura de la fase vítrea restante tras la precipitación de los cristales. Debido a que los cristales precipitados a alta temperatura suelen poseer una gravedad específica mayor en comparación con las fibras vítreas, se produce una tensión en las superficies de contacto de los cristales debido a la precipitación y el crecimiento de los cristales, por lo que las fibras se cortan o modifican para la contracción. Cuando hay fibras presentes en una fase vítrea sin precipitación a alta temperatura, se reducirá de manera gradual su viscosidad a una temperatura relativamente baja, lo cual da lugar a un incremento de la contracción. Además, si la temperatura a alta viscosidad de la fase vítrea restante tras la precipitación de los cristales es baja, se incrementa la contracción de la fibra posterior a la sinterización y modificación en fase líquida mediante un flujo viscoso. De este modo, las fibras hechas de una composición con un bajo índice de contracción a alta temperatura deberían precipitar como cristales a una cantidad, velocidad y temperatura apropiadas. Además, la solubilidad de las fibras cerámicas expuestas a una alta temperatura en el fluido corporal artificial permanece constante. Por lo tanto, es importante seleccionar una composición que se funda y forme fibras con facilidad, que posea un bajo coeficiente de contracción lineal durante el calentamiento y presente una elevada solubilidad en un fluido corporal artificial.
- 15 Además, la lana de vidrio, la lana mineral y las fibras cerámicas poseen unas excelentes características de disolución con respecto al amianto, un agente cancerígeno comprobado y, por tanto, no se ha demostrado que sean nocivas. Aunque se cree que la solubilidad de las fibras en un fluido corporal artificial guarda correlación con la nocividad, de acuerdo con un examen toxicológico realizado mediante ensayos con animales, las fibras con una constante de velocidad de disolución (K_{dis}) de 100 ng/cm²hr o más no provocan fibrosis ni tumores [Inhalation Toxicology, 12:269-280, 2000, *Estimating in vitro glass fiber dissolution rate from composition*, Walter Eastes]. La constante de velocidad de disolución (K_{dis}) de las fibras biodegradables desarrolladas en la actualidad se encuentra en el intervalo de 300 a 600 ng/cm²hr. La presente invención está dirigida a proporcionar una composición de fibra con la mínima nocividad con respecto a las fibras cerámicas biodegradables existentes, fijando la solubilidad de base de composiciones de fibra cerámica en un fluido corporal artificial en 700 ng/cm²hr o más.
- 25 En el documento US 5714421 A, se describen fibras de vidrio para su instalación. En particular, el documento desvela una composición de vidrio que consiste en (en % en peso): SiO₂ 58,6; Al₂O₃ 0,58; ZrO₂ 3,57; MgO 2,72 y CaO 33,5 (ejemplo 191).
- 30 El documento WO 2006/048610 A1 tiene como objetivo mejorar las propiedades mecánicas de las fibras de silicatos alcalinotérreos refractarias, y propone la presencia de un metal alcalino (por ejemplo, Na₂O).

Resumen de la invención

- 35 La presente invención tiene como objetivo proporcionar una composición de fibra cerámica biodegradable como aislante para altas temperaturas con unas características térmicas excelentes, tales como la resistencia térmica, en la que la nocividad para el organismo humano se minimiza y las fibras se pueden preparar con facilidad y con un rendimiento mejorado empleando equipos de producción existentes.
- 40 La presente invención proporciona fibras cerámicas con unas excelentes propiedades físicas a alta temperatura y una biodegradabilidad mejorada que regulan un óxido formador de red (SiO₂) que se utiliza como base para fibras inorgánicas que constituyen un aislante de alta temperatura, un óxido modificado (CaO, MgO), un óxido intermedio (Al₂O₃), con B₂O₃ actuando simultáneamente como óxido de red y fundente, y un fundente (Na₂O, K₂O), todos ellos en las cantidades apropiadas. En particular, proporciona fibras cerámicas con constantes de velocidad de disolución y rendimientos mejorados mediante la regulación de las cantidades de B₂O₃ y Na₂O en comparación con las fibras cerámicas biodegradables existentes.

- Las fibras cerámicas biodegradables como aislantes para altas temperaturas preparadas mediante la presente composición poseen una solubilidad mejorada en un fluido corporal artificial, en comparación con las fibras cerámicas conocidas y las fibras cerámicas biodegradables conocidas, de manera que se pueden disolver con facilidad incluso tras ser inhaladas y entrar en el organismo humano. De este modo, se reduce la nocividad para el organismo humano. Además, las fibras cerámicas biodegradables presentan un coeficiente de contracción lineal inferior al 3% durante el calentamiento (mantenido a 1.100 °C durante 24 horas), así como unas excelentes características de biodegradabilidad, térmicas y mecánicas iguales a las de los aislantes para altas temperaturas ya existentes. Además, debido a que comprenden una cantidad apropiada de fundente, se puede reducir la cantidad de materiales no fibrosos y mejorar el rendimiento de producción.

Descripción detallada de la invención

- 60 La presente invención se refiere a una composición de fibra cerámica biodegradable como aislante para altas

temperaturas que comprende del 58 al 67% en peso de SiO₂, del 26 al 34% en peso de CaO, del 2 al 8% de MgO, del 0,1 al 0,7% en peso de Al₂O₃, del 0,2 al 1,1% en peso de B₂O₃, del 0,3 al 1,1% en peso de B₂O₃+Na₂O+K₂O y el 1% en peso o menos de una impureza seleccionada entre TiO₂ o Fe₂O₃. La presente invención se caracteriza por tener un coeficiente de contracción lineal durante el calentamiento del 3% o menos a 1.100 °C, así como una constante de velocidad de disolución en un fluido corporal artificial de 700 ng/cm²hr.

A continuación se explican detalladamente las composiciones cerámicas biodegradables como aislantes de altas temperaturas según la presente invención.

- 10 El SiO₂, una base para las fibras cerámicas según la presente invención, representa del 58 al 67% en peso del total de la composición de fibra. Si la cantidad de SiO₂ es inferior al 58% en peso, la resistencia térmica, la propiedad física más básica de las fibras cerámicas como aislantes para altas temperaturas, así como la productividad, se deteriorarán rápidamente, ya que la disminución en la viscosidad a alta temperatura incrementa el índice de formación como material no fibroso. Por otra parte, si la cantidad excede el 67% en peso, la viscosidad para la formación de la composición a modo de fibras, el diámetro de las fibras y la cantidad de material no fibroso (shot) aumentan, por lo que se produce una pérdida de calidad para todas las propiedades físicas, por ejemplo, el tacto del producto, la resistencia a la tensión y similares.

- Además, la composición de fibra cerámica biodegradable según la presente invención comprende una cierta cantidad de un óxido modificado, CaO y MgO, para la mejora de la solubilidad de las fibras preparadas en un fluido corporal artificial. El CaO constituye del 26 al 34% en peso del total de la composición de fibra. Si la cantidad de CaO es inferior al 26% en peso, se reducirá la biodegradabilidad de las fibras en un fluido corporal artificial. Si la cantidad de CaO supera el 34% en peso, aumentan la estabilidad y el coeficiente de contracción lineal durante el calentamiento, ya que se incrementa la cantidad de cristales precipitados sobre las fibras preparadas, de manera que la cantidad de SiO₂ en las fibras se reduce relativamente. El otro óxido modificado añadido para aumentar la biodegradabilidad de las fibras, MgO, constituye del 2 al 8% en peso, o más preferentemente, del 4 al 7% en peso del total de la composición de fibra. Si la cantidad de MgO es inferior al 2% en peso, se reducirá la biodegradabilidad de las fibras en un fluido corporal artificial, o se reducirá en las fibras preparadas el efecto de inhibición del crecimiento de cristales debido al efecto alcalino mixto. Si la cantidad de MgO supera el 8% en peso, la viscosidad de formación de las fibras aumentará, mientras que la temperatura de fusión de las fibras disminuirá, ya que el punto de fusión está próximo a la zona del punto eutéctico del dióxido de silicio y la wollastonita. Además, también se puede lograr el efecto deseado de la presente invención con materias primas que sean relativamente económicas, por ejemplo, dolomía, caliza y similares, en lugar del compuesto puro, como componente de MgO en la formulación de la presente composición de fibra.

- 35 La presente invención comprende Al₂O₃ como óxido intermedio. El Al₂O₃ constituye del 0,1 al 0,7% en peso del total de la composición de fibra. Si la cantidad de Al₂O₃ supera el 1% en peso, se reducirá la solubilidad de las fibras en un fluido corporal artificial y descenderá la temperatura de resistencia térmica.

- 40 Además, la presente composición de fibra también comprende un óxido de bajo punto de fusión para formar vidrio (B₂O₃, Na₂O, K₂O o una combinación de los mismos) para mejorar la solubilidad en un fluido corporal artificial de las fibras preparadas. El B₂O₃ se encuentra en el intervalo del 0,2 al 1,1% en peso y se puede añadir Na₂O+K₂O de manera que B₂O₃+Na₂O+K₂O se encuentre en el intervalo del 0,3 al 1,1% en peso. En particular, el B₂O₃ y el Na₂O añadidos reducen la viscosidad para la formación de fibras durante la preparación de fibras cerámicas y mejoran la productividad al tiempo que reducen la proporción de material no fibroso. También mejoran la biodegradabilidad en un fluido corporal artificial salino. Además, B₂O₃ actúa como fundente durante la fusión a alta temperatura para una menor relación térmica durante la formación de las fibras, así como un óxido estructural en la composición de fibra cerámica para el mantenimiento de la estabilidad estructural.

- 50 Para mejorar la biodegradabilidad de la composición de fibra según la presente invención, se debe cumplir la siguiente fórmula general.

Fórmula general 1

$$1 \leq (\% \text{ en peso de MgO}) / (\% \text{ en peso de B}_2\text{O}_3 \text{ y Na}_2\text{O, en total}) \leq 23$$

- 55 Si la proporción en peso de los componentes de la anterior fórmula general 1 es inferior a 1, las fibras serán difíciles de utilizar como aislante refractario debido a la disminución de la resistencia térmica. Si la proporción excede de 23, la viscosidad para la formación de fibras se incrementa, y se reduce el rendimiento de producción debido al incremento en el diámetro de las fibras.

- 60 La composición de fibra cerámica biodegradable como aislante para altas temperaturas según la presente invención

puede comprender un 1% en peso o menos de una impureza tal como TiO_2 o Fe_2O_3 en el total de la composición de fibra. Dicha impureza se puede introducir dependiendo de la pureza de las materias primas que se vayan a utilizar para la preparación de dicha composición de fibra. No obstante, si la cantidad de impureza supera el 1% en peso, la reacción de los componentes de dicha composición de fibra se ve obstaculizada debido a la degeneración de las propiedades físicas de las fibras preparadas.

Las fibras cerámicas según la presente invención, preparadas con la composición de fibra que se indica anteriormente, poseen un contenido en material no fibroso (*shot*) inferior al 40%, un diámetro de fibra medio de 6 μm o menos, un coeficiente de contracción lineal durante el calentamiento (mantenido a 1.100 °C durante 24 horas) del 3% o menos, así como una constante de velocidad de disolución en un fluido corporal artificial de 700 $ng/cm^2/hr$ o más. Además, las fibras cerámicas según la presente invención poseen las anteriores características, además de ser económicamente viables, ya que se preparan mediante procesos convencionales.

Al mismo tiempo, se puede aplicar un procedimiento de soplado o hilatura a la formación de fibras utilizando la presente composición de fibra cerámica. Al aplicar el procedimiento anterior, el intervalo de viscosidad requerida para la composición de fibra es de 20 a 100 poises. La viscosidad del material fundido se puede representar mediante una función de la temperatura y la composición correspondiente, en la que la viscosidad del material fundido que posee la misma composición depende de la temperatura. Cuando la temperatura de la solución fundida durante la formación de fibras es elevada, se reduce la viscosidad. Y al contrario, cuando la temperatura para la formación de fibras es baja, aumenta la viscosidad, de manera que la formación de fibras se ve afectada. Si la viscosidad de la composición de fibra es demasiado baja a la temperatura de formación de fibras, las fibras resultantes serán cortas y finas y se producirán como materiales no fibrosos (*shot*) con un rendimiento reducido. Además, si la viscosidad de la composición de fibra es demasiado elevada a la temperatura de formación de fibras, entonces las fibras tendrán un gran diámetro y se formarán como materiales gruesos no fibrosos (*shot*). Por lo tanto, para obtener las características físicas apropiadas durante la formación de las fibras, las características (diámetro de fibra, cantidad de materiales no fibrosos) de las fibras preparadas se puede medir en comparación con la RCF existente (a base de $Al_2O_3-SiO_2$).

EJEMPLOS

La presente invención se explica de manera más detallada mediante los siguientes ejemplos según la presente invención, cuyo alcance no se ve limitado por los mismos.

Procedimiento de medición

1. Diámetro medio de partícula de fibra: El diámetro medio de la fibra se midió ampliando la imagen un objeto 1.000 veces o más mediante un microscopio electrónico, y repitiendo después la medición 500 veces o más.

2. Cantidad de material no fibroso: De acuerdo con lo estipulado en ASTM C892, se midió la cantidad de material no fibroso. Es decir, las fibras cerámicas se sometieron a un tratamiento térmico a 1.260 °C durante 5 horas, tras lo cual se pesaron aproximadamente 10 g de la muestra con exactitud hasta los 0,0001 g (W_0). La muestra pesada se vertió posteriormente sobre un tamiz con una apertura de malla de 30 y se comprimió con una varilla de caucho hasta que pasó a través del tamiz.

El material que atravesó el anterior tamiz se volvió a pasar a través de tamices con aperturas de malla de 50 y 70. Se pesaron (W_1) las partículas que permanecieron en cada tamiz y se calculó la cantidad de material no fibroso (W_S) mediante la siguiente fórmula matemática 1.

Fórmula matemática 1

$$W_S = \frac{W_1}{W_0} \times 100$$

en la que W_S representa la cantidad de material no fibroso, W_0 representa el peso de las partículas iniciales y W_1 representa el peso del resto de partículas.

Rendimiento de producción: la proporción de la cantidad total de material fibroso en el material fundido colado durante un cierto periodo de tiempo se calculó mediante la siguiente fórmula matemática 2.

Fórmula matemática 2

Rendimiento de producción (%) = [la cantidad total de material fibroso/hora] / [la cantidad total de material fundido colado/hora].

5

4. Coeficiente de contracción lineal durante el calentamiento: Las propiedades físicas del aislante refractario a altas temperaturas preparado se midieron como un coeficiente de contracción lineal durante el calentamiento, que se suele medir basándose en el cambio en la longitud del material moldeado obtenido a partir de las fibras preparadas. Para medir el coeficiente de contracción lineal durante el calentamiento de las fibras cerámicas, las fibras se prepararon a modo de muestra con una almohadilla. En primer lugar, se liberaron suficientemente 220 g de fibras en una solución de almidón al 0,2% y se vertieron en un molde de 300 x 200 mm. Después de que se ajustaran las fibras liberadas para que presentaran una baja discrepancia de caras, se preparó una almohadilla drenando a través del fondo del molde. Dicha almohadilla se secó suficientemente en un horno a 50 °C durante 24 horas o más y después se cortó hasta obtener un tamaño de 150 x 100 x 25 mm, sobre la cual se marcaron unos puntos de medición con un material con la suficiente resistencia térmica, como el platino o una cerámica. Después, se midió con un pie de rey la distancia entre los puntos de medición, tras lo cual, dicha almohadilla se introdujo en un horno, calentado a 1.100 °C durante 24 horas y 168 horas, y después se enfrió lentamente. Se midieron las distancias entre los puntos de medición en dicha muestra enfriada, tras lo cual se compararon los resultados de antes y después del tratamiento térmico y se calculó el coeficiente de contracción lineal mediante la siguiente fórmula matemática 3.

20

Fórmula matemática 3

$$\text{Coeficiente de contracción lineal durante el calentamiento (\%)} = \frac{\ell_0 - \ell_1}{\ell_0} \times 100$$

en la que ℓ_0 representa la distancia mínima (mm) entre las marcas de la muestra y ℓ_1 representa la longitud (mm) entre las marcas de la muestra tras el calentamiento.

25

5. Constante de velocidad de disolución en un fluido corporal artificial; Se utilizó el siguiente procedimiento para determinar la solubilidad de las fibras preparadas en un fluido corporal artificial. El procedimiento experimental detallado ha sido descrito por Law y col. (1990). La biodegradabilidad interna de las fibras cerámicas se evaluó basándose en la solubilidad de las fibras en un fluido corporal artificial. En comparación con los tiempos de retención interna basados en dicha solubilidad, la constante de velocidad de disolución (K_{dis}) se calculó mediante la siguiente fórmula matemática 4.

30

Fórmula matemática 4

35

$$K_{dis} = \frac{d_0 \rho \sqrt{1 - \frac{M}{M_0}}}{2t}$$

en la que d_0 representa el diámetro inicial medio de la fibra, ρ representa la densidad inicial de la fibra, M_0 representa el peso inicial de la fibra, M representa el peso de las fibras restantes tras la disolución y t representa el tiempo experimental. El peso inicial de la fibra se cuantificó basándose en el área de la superficie específica, que se midió mediante un analizador automático del área de la superficie (BET).

40

Las cantidades de elementos constituyentes incluidos en 1L de fluido corporal artificial (solución Gamble) se representan en la siguiente tabla 1.

45

Tabla 1

Componentes del fluido corporal artificial	Cantidad (g/L)
NaCl	7,120
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0,212
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0,029
Na ₂ SO ₄	0,079

Na ₂ HPO ₄	0,148
NaHCO ₃	1,950
Tartrato sódico·2H ₂ O	0,180
Citrato sódico·2H ₂ O	0,152
Ácido láctico al 90%	0,156
Glicina	0,118
Piruvato sódico	0,172

Las presentes fibras cerámicas y las fibras inorgánicas disponibles comercialmente se vertieron entre finas capas de un filtro de membrana de policarbonato de 0,2 µm fijado en un soporte de filtro de plástico, a través del cual se filtró el anterior fluido corporal artificial con el fin de medir la constante de velocidad de disolución. A lo largo del experimento, el fluido corporal artificial se controló para que tuviera una temperatura de 37 °C, una velocidad de flujo de 135 mL/día y un pH constante de 7,4±0,1 en un gas de CO₂/N₂ (5/95%). Las fibras se lixiviaron durante 21 días para medir la solubilidad, y se analizaron los iones disueltos en el fluido corporal artificial y filtrados a intervalos específicos (1, 4, 7, 11, 14 y 21 días) mediante un espectrómetro de plasma de acoplamiento inductivo (ICP). Después se calculó la constante de velocidad de disolución (K_{dis}) a partir de los resultados mediante la fórmula matemática 4.

Ejemplo experimental 1: materiales no fibrosos y rendimiento de producción

La composición de fibra cerámica se preparó según un procedimiento ordinario, a partir de los elementos constituyentes representados en la tabla 2 que se muestra a continuación, y posteriormente se prepararon las fibras cerámicas según el proceso existente para fibras inorgánicas a base de RCF. Se midió el diámetro medio de partícula de fibra, la cantidad de material no fibroso y el rendimiento de producción de las fibras cerámicas preparadas y los resultados se muestran en la tabla 2.

En la tabla 2 que se muestra a continuación, el ejemplo comparativo 1 (fibras a base de Al₂O₃-SiO₂) y el ejemplo comparativo 4 (fibras a base de Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂) son ejemplos de las fibras cerámicas en general existentes, mientras que el ejemplo comparativo 5 (fibras a base de Al₂O₃-SiO₂-CaO-MgO-ZrO₂) es una composición representativa de las fibras cerámicas biodegradables existentes.

Tabla 2

		Ejemplo					Ejemplo comparativo				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Componente (% en peso)	SiO ₂	66,3	62,1	62,5	66,5	59,8	49,5	62,8	67,2	64,9	77,5
	CaO	26,5	31,2	30,7	29,3	33,5		31,3	20,1		14,9
	MgO	6,5	5,6	5	2,9	6		5,2	12,5		4,9
	Al ₂ O ₃	0,1	0,6	0,6	0,5	0,2	49,9	0,5		19,8	0,2
	B ₂ O ₃	0,5	0,2	1,1	0,6	0,2					0,3
	Na ₂ O		0,1			0,2					
	ZrO ₂									14,9	1,8
	Impureza	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,6	0,2	0,2	0,4	0,4
Suma	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	
Diámetro medio de partícula (µm)		3,7	3,8	3,7	3,9	3,8	3,7	3,9	3,4	3,8	4,5
Material no fibroso (%)		32	30	28	33	31	30	36	40	32	40
Rendimiento de producción (%)		72	73	77	75	76	80	63	67	52	60

Las fibras con un gran diámetro medio de partícula de fibra y secciones transversales rugosas presentan una

disminución en los efectos aislantes del calor así como el inconveniente de un manejo desagradable. No obstante, el diámetro medio de partícula de las fibras preparadas con los componentes de la presente invención es de entre 3,7 y 3,9 μm , que es inferior al de las fibras cerámicas disponibles comercialmente (6 μm). Debido a que el diámetro medio de partícula de fibra es pequeño, el efecto aislante del calor debería ser excelente.

5

En comparación con la cantidad de material no fibroso, las presentes fibras constituyen del 28 al 33% del total de la composición, mientras que las fibras cerámicas existentes, ejemplos comparativos 1, 4 y 5, constituyen del 30 al 40%. Por lo tanto, se redujo la cantidad de material no fibroso. Las presentes fibras incluso constituyen del 72 al 80% del rendimiento de producción total, mientras que las fibras cerámicas existentes constituyen del 52 al 80%, por lo que la presente invención puede lograr un nivel igual o superior al de las fibras existentes.

10

En el ejemplo comparativo 2, la composición se preparó añadiendo cantidades de SiO_2 , CaO y MgO en el intervalo de la composición según la presente invención sin incluir un fundente como B_2O_3 y Na_2O . El material no fibroso se incrementó hasta un nivel del 36%, mientras que el rendimiento de producción fue del 63%. La composición sin fundente afecta negativamente a la formación de fibras, debido a un incremento en la viscosidad a alta temperatura, lo que da lugar a un incremento en los materiales no fibrosos y una disminución en el rendimiento de producción.

15

Ejemplo experimental 2: Coeficiente de contracción lineal durante el calentamiento y biodegradabilidad

Se midieron los coeficientes de contracción lineal durante el calentamiento junto con las constantes de velocidad de disolución (K_{dis}) de cada composición de fibra en un fluido corporal artificial, similar al de los ejemplos y ejemplos comparativos de la tabla 2, y se muestran en la siguiente tabla 3.

20

Tabla 3

25

		Ejemplo					Ejemplo comparativo				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Componente (% en peso)	SiO_2	66,3	62,1	62,5	66,5	59,8	49,5	62,8	67,2	64,9	77,5
	CaO	26,5	31,2	30,7	29,3	33,5		31,3	20,1		14,9
	MgO	6,5	5,6	5	2,9	6		5,2	12,5		4,9
	Al_2O_3	0,1	0,6	0,6	0,5	0,2	49,9	0,5		19,8	0,2
	B_2O_3	0,5	0,2	1,1	0,6	0,2					0,3
	Na_2O		0,1			0,2					
	ZrO_2									14,9	1,8
	Impureza	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,6	0,2	0,2	0,4	0,4
	Suma	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Coeficiente de contracción lineal a 1.000 °C (%)	24 horas	1,2	1,4	1,3	1,2	1,5	1,2	1,2	3,2	1,1	1,3
	168 horas	1,5	1,7	1,6	1,4	1,8	1,4	1,5	3,5	1,7	2,1
Constante de velocidad de disolución (K_{dis}) $\text{ng/cm}^2\cdot\text{hr}$		720	850	920	840	880	10	650	600	15	355

Cuando las fibras cerámicas preparadas a partir de las composiciones de los ejemplos 1 a 5 de la tabla 3 se trataron térmicamente a 1.100 °C durante 24 horas, se alcanzó un nivel de base de estabilidad térmica a alta temperatura inferior al 3%, junto con un coeficiente de contracción lineal durante el calentamiento del 1,2 al 1,5%. Cuando también se trataron térmicamente las fibras cerámicas durante largos periodos de tiempo a la misma temperatura durante 168 horas, el coeficiente de contracción lineal durante el calentamiento aumentó ligeramente, pero presentaron unos coeficientes de contracción lineal relativamente bajos (del 1,4 al 1,8%) durante el calentamiento. Cuando las fibras cerámicas existentes, como las de los ejemplos comparativos 1, 4 y 5, también se trataron térmicamente a 1.100 °C durante 24 horas, tenían el mismo nivel que los artículos desarrollados, junto con un coeficiente de contracción lineal durante el calentamiento del 1,2 al 2,1%.

30

35

Además, la resistencia térmica se redujo por la adición de un fundente, B_2O_3 o Na_2O , aunque los artículos sin

fundente, como los del ejemplo comparativo 2, también presentaron un coeficiente de contracción del 1,2 al 1,5%. La presente invención podría minimizar la reducción en la resistencia térmica mediante la regulación de la proporción apropiada del fundente.

- 5 Para los ejemplos comparativos 1 y 4, que poseen constantes de velocidad de disolución inferiores a $20 \text{ ng/cm}^2\text{hr}$ similares a las de la composición de fibra a base de RCF existentes, la inhalación de las fibras y su entrada en el organismo humano da lugar a una biodegradabilidad muy baja. Por el contrario, la presente composición de fibra presenta un aumento en la solubilidad en un fluido corporal, así como una constante de velocidad de disolución de 720 a $920 \text{ ng/cm}^2\text{hr}$. La constante de velocidad de disolución para la composición del ejemplo comparativo 5 es
- 10 similar a la de las fibras biodegradables existentes ($355 \text{ ng/cm}^2\text{hr}$), pero es solo de $\frac{1}{2}$ a $\frac{1}{3}$ de la de las composiciones según la presente invención.

- Además, el ejemplo comparativo 2 no incluye fundente (B_2O_3 y Na_2O) en la composición según la presente invención. La constante de velocidad de disolución es $650 \text{ ng/cm}^2\text{hr}$, mientras que la de las fibras preparadas a partir
- 15 de las composiciones existentes es de 720 a $920 \text{ ng/cm}^2\text{hr}$, por lo que la constante de velocidad de disolución se reduce con respecto a las composiciones existentes. Por lo tanto, un fundente como B_2O_3 o Na_2O resulta efectivo para mejorar la biodegradabilidad de las fibras cerámicas.

- Como se indica anteriormente, las fibras cerámicas preparadas a partir de las composiciones de los ejemplos según
- 20 la presente invención poseen una excelente biodegradabilidad en un fluido corporal artificial, unas excelentes características para la formación de fibras, y presentan un aumento en la productividad debido al alto rendimiento. Además, cuando las fibras cerámicas se tratan térmicamente a $1.100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas, su coeficiente de contracción lineal es bajo, lo cual resulta favorable para los aislantes para altas temperaturas.

REIVINDICACIONES

1. Composición de fibra cerámica biodegradable como aislante de altas temperaturas que comprende del 58 al 67% en peso de SiO₂, del 26 al 34% en peso de CaO, del 2 al 8% de MgO, del 0,1 al 0,7% en peso de Al₂O₃, del 0,2 al 1,1% en peso de B₂O₃, del 0,3 al 1,1% en peso de B₂O₃+Na₂O+K₂O y el 1% en peso o menos de una impureza seleccionada entre TiO₂ o Fe₂O₃.

2. Composición de fibra cerámica biodegradable según la reivindicación 1, en la que la composición de fibra cumple la siguiente fórmula general 1:

10

Fórmula general 1

$$1 \leq (\% \text{ en peso de MgO}) / (\% \text{ en peso de B}_2\text{O}_3 \text{ y Na}_2\text{O, en total}) \leq 23.$$

15 3. Fibras cerámicas biodegradables como aislantes de altas temperaturas preparadas a partir de la composición de fibra según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en las que las fibras presentan un coeficiente de contracción lineal durante el calentamiento mantenido a 1.100 °C durante 24 horas del 3% o menos, así como una constante de velocidad de disolución en un fluido corporal artificial de 700 ng/cm²hr.

20 4. Aislante que comprende las fibras cerámicas según la reivindicación 3.