

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 613**

51 Int. Cl.:

C03C 3/087 (2006.01)

C03C 3/097 (2006.01)

C03C 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.05.2008 PCT/FR2008/050839**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.11.2008 WO08142347**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2008 E 08805786 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.07.2017 EP 2162404**

54 Título: **Hilos de vidrio adecuados para reforzar materias orgánicas y/o inorgánicas**

30 Prioridad:

23.05.2007 FR 0755218

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

23.10.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LALANDE, JÉRÔME y
BERTHEREAU, ANNE**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 638 613 T3

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

DESCRIPCIÓN

Hilos de vidrio adecuados para reforzar materias orgánicas y/o inorgánicas

5 La invención se refiere a hilos de vidrio destinados al refuerzo de materias orgánicas y/o inorgánicas. Igualmente concierne a la composición de vidrio adaptada para la realización de dichos hilos de vidrio y a los materiales compuestos basados en dichas materias reforzadas por dichos hilos.

10 El ámbito de los hilos de vidrio de refuerzo es un ámbito muy particular de la industria del vidrio. Estos hilos se obtienen mediante el procedimiento que consiste en estirar mecánicamente mallas de vidrio fundido que fluyen a través de orificios dispuestos en la base de una hilera generalmente calentada por el efecto Joule.

15 Los hilos son elaborados a partir de composiciones de vidrio específicas que deben permitir la obtención de filamentos de algunos micrómetros de diámetro y la formación de hilos continuos adecuados para cumplir la función de refuerzo en materias orgánicas y/o inorgánicas con el fin de conferirles unas mejores propiedades mecánicas. Los hilos de vidrio de refuerzo se utilizan como tales o en forma de ensamblajes organizados, tales como tejidos.

20 Las propiedades mecánicas de estas materias reforzadas están regidas principalmente por la composición del vidrio que constituyen los hilos de refuerzo. Los vidrios más conocidos para este uso son los vidrios de tipo « E » con la composición $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, cuyo arquetipo se describe en las patentes US-A-2 334 981 y US-A-2 571 074 y que presentan una composición basada esencialmente en sílice, alúmina, cal y anhídrido bórico. Este último constituyente, que presenta una cantidad que varía entre el 5 y el 13 %, es añadido para sustituir a la sílice, y permite fibrar el vidrio E en unas condiciones muy ventajosas, particularmente con una temperatura de trabajo relativamente baja, del orden de 1.200 °C, una temperatura de líquido inferior a aproximadamente 120 °C a la temperatura de trabajo, y una velocidad de desvitrificación baja.

25 Por « temperatura de trabajo » se entiende la temperatura a la cual el vidrio tiene una viscosidad igual a 1.000 poises (indicada como $T_{\log 3}$). Por « temperatura de líquido » (indicada como T_{liq}) se entiende la temperatura a la cual la fase más refractaria, que puede desvitrificar en el vidrio, tiene un crecimiento nulo y que se corresponde así con la temperatura de fusión de esta fase desvitrificada. La temperatura de líquido proporciona el límite inferior de temperatura en el cual es posible fibrar el vidrio.

30 El « intervalo de fibrado », indicado como ΔT , que se corresponde con la diferencia entre la temperatura de trabajo y la temperatura de líquido, es un criterio de medida de la aptitud de una composición de vidrio fundido para cristalizar. Como norma general, el riesgo de desvitrificación durante el estirado de filamentos se evita cuando el intervalo de fibrado ΔT es positivo, preferiblemente superior a 50 °C.

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

40 El anhídrido bórico B_2O_3 , así como el flúor F_2 , juegan el papel de fundente en la mezcla de materias primas vitrificables, lo que, como ya se ha mencionado, permite llevar a cabo el fibrado del vidrio en unas mejores condiciones. No obstante, estos constituyentes tienen como inconveniente que son volátiles y generan emisiones de boro y de flúor que deben ser necesariamente tratadas en unas instalaciones de descontaminación antes de ser emitidas a la atmósfera. La implementación de este tratamiento produce un coste complementario importante con respecto a los hilos de vidrio. Además, las materias primas a partir de las cuales se obtienen estos constituyentes, particularmente el B_2O_3 que debe representar al menos el 5 % en peso del vidrio, son relativamente caras.

45 La norma ASTM D 578-98 prevé otros hilos de refuerzo de vidrio E que pueden no contener boro. Estos hilos tienen la siguiente composición (en porcentaje ponderal): del 52 al 62 % de SiO_2 ; del 12 al 16 % de Al_2O_3 ; del 16 al 25 % de CaO ; del 0 al 10 % de B_2O_3 ; del 0 al 5 % de MgO ; del 0 al 2 % de $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$; del 0 al 1,5 % de TiO_2 ; del 0,05 al 0,8 % de Fe_2O_3 ; del 0 al 1 % de F_2 .

50 Se han propuesto numerosas composiciones de vidrio en particular que responden a esta última norma.

55 Así, el documento US-A-3 847 626 describe una composición de vidrio en la que el B_2O_3 y el F_2 son sustituidos por una importante cantidad de TiO_2 (del 3 al 5 %) y en MgO (del 1,5 al 4 %). Aunque los dos óxidos permiten compensar la ausencia de boro y de flúor permitiendo el fibrado, por contra el vidrio formado presenta una tinción amarilla debida al TiO_2 que tiende a la exclusión de ciertas aplicaciones. Igualmente se recomienda una cantidad elevada de TiO_2 (del 2 al 4 %), en el documento US-A-4 026 715, asociado a óxidos divalentes tales como SrO , ZnO o BaO , los cuales presentan no obstante el inconveniente de ser caros.

60 El documento US-A-4 199 364 describe composiciones que comprenden una cantidad elevada de óxido de litio. Además de su coste de elevado, éste forma parte de óxidos alcalinos conocidos por degradar la aptitud de las fibras para el refuerzo de soportes de circuitos electrónicos.

En la solicitud WO 96/39362 se describen composiciones sin boro y, dado el caso, sin flúor, formadas esencialmente a partir del sistema cuaternario $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$, que contienen una baja cantidad de TiO_2 (menos del 0,9 %) y generalmente exentas de óxidos costosos tales los descritos en las solicitudes mencionadas previamente. La temperatura de líquido y la temperatura de trabajo de estos vidrios son no obstante relativamente elevadas.

Más recientemente se han llevado a cabo varias tentativas para la obtención de vidrios con un bajo coste pero cuyas condiciones de fibrado se aproximen a las del vidrio E con boro.

Así, el documento WO 99/12858 y el documento WO 99/01393 describen composiciones de vidrio que contienen unas bajas cantidades de B_2O_3 o de F_2 .

En el documento WO 2007/055968, las composiciones de vidrio contienen alúmina y óxidos de metales alcalinos en unas proporciones conformes a las del de vidrio E, tal como se define en la norma mencionada previamente.

En el documento WO 00/73232, la reducción en las temperaturas características se obtiene gracias a composiciones de vidrio que combinan una baja cantidad de MgO (menos del 1 %) y la adición de una cierta cantidad de óxido de boro, de óxido de litio, de óxido de cinc o de óxido de manganeso, lo que reduce el interés económico de estas composiciones. En el documento WO 00/73231, la temperatura de líquido se reduce particularmente gracias a la adición de MgO en una baja proporción de entre el 1,7 y el 2,6 %, que en la mayor parte de las composiciones ejemplificadas está asociado a un óxido elegido entre óxido de boro, óxido de litio, óxido de cinc y óxido de manganeso.

También se obtiene una disminución en las temperaturas características de fibrado en el documento WO 01/32576 mediante una composición de vidrio que encierra una baja cantidad de sílice (menos del 58 %), y en el documento US 2003/0224922 mediante la selección de composiciones de vidrio que presentan una proporción ponderal entre la sílice y la suma de los óxidos alcalinotérreos inferior a 2,35.

Se constata que los productores de hilos de vidrio E según la norma ASTM D 578-98 mencionada previamente han tenido como constante preocupación la reducción del coste de la composición de vidrio disminuyendo la cantidad de los constituyentes más caros, que son boro y flúor, conservando una buena aptitud del vidrio para el fibrado, un bajo nivel de emisiones contaminantes y unas propiedades compatibles con su uso como refuerzo de materias orgánicas y/o inorgánicas.

La presente invención tiene por objeto proporcionar hilos constituidos por un vidrio que tiene una composición diferente a la del vidrio E, que presentan un nivel de rendimiento, particularmente en términos de propiedades mecánicas y de resistencia hidrolítica, comparable al del mismo, y un coste más bajo.

Este objeto se consigue según la invención gracias a los hilos de vidrio con una cantidad más baja de alúmina, cuya composición comprende los siguientes constituyentes en los límites definidos a continuación, expresados en porcentajes ponderales:

SiO_2	62 - 72 %
Al_2O_3	4 - 10 %
CaO	8 - 22 %
MgO	1 - 7 %
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$	0 - 7 %
$\text{BaO} + \text{SrO}$	0 %
B_2O_3	0 - 4 %
F_2	0 - 2 %
Otros constituyentes: $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (hierro total) + $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{MnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3 + \text{ZnO} + \text{SO}_3$	0 - 4 %

estando además dicha composición caracterizada porque las cantidades ponderales de los siguientes constituyentes varían entre los siguientes límites:

Na_2O	$\geq 3 \%$, preferiblemente $< 6 \%$
K_2O	$\leq 1 \%$, preferiblemente $\leq 0,5 \%$
Li_2O	$< 1 \%$, preferiblemente igual a 0

Na_2O	2 - 4 %
K_2O	2 - 4 %
Li_2O	$< 1 \%$, preferiblemente igual a 0

La sílice SiO_2 es uno de los óxidos que forman la red de los vidrios según la invención y juega un papel esencial para su estabilidad. En el marco de la invención, cuando la cantidad de sílice es inferior al 62 %, el vidrio obtenido no es lo suficientemente viscoso y desvitrifica demasiado fácilmente durante el fibrado. Por encima del 72 %, el vidrio se vuelve demasiado viscoso y difícil de fundir. Preferiblemente, la cantidad de sílice está comprendida entre el 63 y el 71 %.

La alúmina Al_2O_3 constituye igualmente un formador de la red de los vidrios según la invención y juega un papel esencial con respecto a la estabilidad. La cantidad de alúmina está limitada al 10 %, esencialmente por razones de reducción del coste final de vidrio. Una cantidad de alúmina inferior al 4 % implica un aumento sensible del ataque hidrolítico del vidrio y una disminución en el módulo de Young del vidrio. Preferiblemente, la cantidad de alúmina es superior o igual al 6 %, y mejor aún es superior o igual al 7 %.

De forma ventajosa, la suma de las cantidades en sílice y en alúmina es superior al 72 %, preferiblemente superior al 73 %, lo que permite la obtención de unos valores interesantes en la resistencia hidrolítica. Preferiblemente, la suma de las cantidades en sílice y en alúmina es inferior o igual al 77 %.

La cantidad de CaO permite el ajuste de la viscosidad y el control de la desvitrificación de los vidrios. En el marco de los límites definidos según la invención, una cantidad de CaO superior al 22 % aumenta la velocidad de desvitrificación del $\text{Ca} \cdot \text{SiO}_3$ (wollastonita) perjudicial para un buen fibrado. Una cantidad inferior al 8 % disminuye la resistencia hidrolítica de vidrio de una forma inaceptable. Preferiblemente, la cantidad de CaO es superior o igual al 12 %, y ventajosamente inferior al 19 %.

La magnesia MgO permite, en relación con el CaO , disminuir la temperatura de líquido del vidrio. La adición de MgO en la cantidad indicada permite la introducción de una competencia entre el crecimiento de los cristales de wollastonita y el crecimiento de los cristales de diopsida ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2$), lo que tiene como efecto ralentizar el crecimiento de estos dos tipos de cristales y finalmente conferir al vidrio una mejor resistencia frente a la desvitrificación. Además, el MgO contribuye a la obtención de una resistencia hidrolítica elevada. La cantidad de MgO varía entre el 1 y el 7 %, preferiblemente entre el 3 y el 5 %.

La composición de vidrio está exenta de BaO y de SrO con el fin de no aumentar el coste y la densidad del vidrio (lo que tiene como efecto una reducción en el módulo de Young específico).

Los óxidos alcalinos, Na_2O , K_2O y Li_2O pueden ser introducidos en la composición según la invención para contribuir a limitar la desvitrificación y reducir la viscosidad de vidrio. La cantidad de óxidos alcalinos debe seguir siendo no obstante inferior o igual al 7 % para no degradar la resistencia hidrolítica del vidrio y mantener las propiedades mecánicas del hilo a un nivel aceptable. La cantidad de óxidos alcalinos es superior al 1 %.

Según un primer modo de realización, la cantidad de Na_2O es superior o igual al 3 %, preferiblemente inferior al 6 %, la cantidad de K_2O es inferior o igual al 1 %, preferiblemente inferior o igual al 0,5 % y mejor aún inferior o igual al 0,3 %, y la cantidad de Li_2O es inferior al 1 % y preferiblemente es nulo.

Según un segundo modo de realización, la cantidad de Na_2O varía entre el 2 y el 4 %, preferiblemente es del orden del 3 %, la cantidad de K_2O varía igualmente entre los mismos límites, y la cantidad de Li_2O es inferior al 1 % y preferiblemente es nulo.

El óxido de boro B_2O_3 juega el papel de fluidificante. Su cantidad en la composición de vidrio según la invención está limitado al 4 %, preferiblemente es inferior o igual al 2 %, para evitar los problemas de volatilización y de emisión de contaminantes, y no aumentar significativamente el coste de la composición. El boro puede ser incorporado como materia prima en forma de desechos de hilos de vidrio que contienen boro, particularmente de vidrio E. Como norma general, las composiciones según la invención están exentas de B_2O_3 .

Puede añadirse flúor en una baja cantidad para mejorar la fusión del vidrio, o estar presente en estado de impurezas procedentes de materias primas vitrificables, sin superar no obstante el 2 %. Preferiblemente, la cantidad de flúor es inferior al 1 % ya que más allá pueden aparecer riesgos de emisiones contaminantes y de corrosión de los refractarios del horno. Como norma general, las composiciones según la invención están exentas de flúor.

Los constituyentes TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 (hierro total), P_2O_5 , MnO , Cr_2O_3 , MoO_3 , ZnO y SO_3 pueden estar presentes en la composición de vidrio en una cantidad total como mucho igual al 4 %, preferiblemente como mucho igual al 2 %.

Preferiblemente, estos constituyentes están presentes en las siguientes cantidades:

TiO_2	0 - 2 %, particularmente 0 - 1 %
ZrO_2	0 - 2 %, particularmente 0 - 1 %
Fe_2O_3 (hierro total)	0 - 1 %, particularmente 0 - 0,5 %

P ₂ O ₅	0 - 2 %
MnO	0 - 0,5 %
Cr ₂ O ₃	0 - 0,5 %
MoO ₃	0 - 0,5 %
ZnO	0 - 2
SO ₃	0 - 1 %

- 5 Los hilos de vidrio según la invención se obtienen a partir de los vidrios de composición descritos previamente según el siguiente procedimiento: se estira una multiplicidad de mallas de vidrio fundido que fluyen por una multiplicidad de orificios dispuestos en la base de una o de varias hileras en forma de una o de varias capas de hilos continuos, después se agrupan los filamentos en uno o en varios hilos que se recogen sobre un soporte en movimiento. Puede tratarse de un soporte en rotación cuando los hilos son recogidos en forma de bobinas, o de un soporte en traslación cuando los hilos son cortados por un órgano que sirve igualmente para estirarlos o cuando los hilos son proyectados por un órgano que sirve para estirarlos de forma que se forme un tubo.
- 10 Los hilos obtenidos están compuestos generalmente por filamentos con un diámetro que puede variar entre 5 y 30 micrómetros, y su masa lineal puede variar en gran medida.
- 15 Estos hilos pueden experimentar unas operaciones de transformación, por ejemplo, con el fin de proporcionarles « volumen », de conferirles una torsión o de agruparlos para formar unos hilos con una masa lineal aún más elevada. Los hilos pueden presentarse así bajo diferentes formas: hilos continuos o cortados, rejillas, tejidos, tricotados, trenzas, cintas o tubos. Preferiblemente, los hilos son agrupados en estructuras que se presentan en forma de rejillas, de tejidos y de tubos.
- 20 Los hilos que presentan un diámetro de filamento inferior o igual a 11 micrómetros y una masa lineal inferior o igual a 200 Tex están destinados más particularmente a aplicaciones textiles. Estos hilos están ventajosamente retorcidos y/o cableados y revestidos de un ensimaje específico que les permite resistir las operaciones de entramado.
- 25 Los hilos con un diámetro y una masa lineal más elevados, preferiblemente sin torsión, están destinados más particularmente al refuerzo de materias plásticas.
- 30 El vidrio fundido que alimenta las hileras se obtiene a partir de materias primas puras (por ejemplo, procedente de la industria química) o más generalmente de materias naturales (conteniendo quizás estas últimas impurezas en estado de traza), siendo mezcladas estas materias primas en unas proporciones apropiadas para obtener la composición deseada, y siendo después fundidas. La temperatura del vidrio fundido (y por lo tanto su viscosidad) es regulada de la forma tradicional, de forma que se permita el fibrado evitando los problemas de desvitrificación. Antes de su agrupamiento en forma de hilos, los filamentos son revestidos generalmente con una composición de ensimaje con objeto de protegerlos de la abrasión y que facilita su asociación posterior con las materias que se van a reforzar.
- 35 Eventualmente, los hilos de vidrio según la invención pueden ser asociados a filamentos de materia orgánica, por ejemplo, durante el transcurso del estirado, para formar hilos de materiales compuestos.
- 40 Los materiales compuestos obtenidos a partir de los hilos según la invención comprenden al menos una materia orgánica y/o al menos una materia inorgánica e hilos de vidrio, siendo al menos una parte de los hilos, los hilos según la invención. Estos materiales compuestos presentan unas buenas propiedades mecánicas y de resistencia hidrolítica.
- 45 Los ejemplos que siguen permiten ilustrar la invención sin, no obstante, limitarla.
- a) obtención de los vidrios en masa
- 50 Se elaboran vidrios que tienen la composición que figura en la tabla 1, expresada en porcentajes ponderales.
- Los ejemplos 1 a 9 ilustran los vidrios según la invención; los ejemplos C1 y C2 son ejemplos comparativos: C1 es un vidrio sin boro procedente de la solicitud WO-A-96/39362 y C2 es un vidrio E estándar que contiene boro.
- 55 En la tabla 1 se indica:
- > la temperatura de trabajo T_{log3} que se corresponde con la temperatura a la cual la viscosidad del vidrio es igual a 10³ poises,
 - > la temperatura de líquido T_{liq} que se corresponde con la temperatura a la cual la fase más refractaria, que puede desvitrificar en el vidrio, tiene una velocidad de crecimiento nula y se corresponde así con la temperatura de fusión de esta fase desvitrificada,
 - > el intervalo de fibrado ΔT que se corresponde con la diferencia de temperaturas entre la T_{log3} y la T_{liq},

> la temperatura de reblandecimiento $T_{\log 7,6}$ (punto de Littleton) que se corresponde con la temperatura a la cual la viscosidad del vidrio es igual a $10^{7,6}$ poises. Esta temperatura es un indicador para estimar la resistencia al fuego del vidrio, y por lo tanto de los materiales compuestos, que contiene.

> el valor del módulo de Young específico del vidrio en masa que se corresponde con la proporción entre el módulo de Young medido según la norma ASTM C 1259-01 y la masa en volumen de la muestra de vidrio medida mediante el método de Arquímedes. Se precisa que existe una buena correlación entre el módulo de Young específico medido en el vidrio en masa y el módulo de Young específico de un hilo constituido por filamentos de este mismo vidrio; por consiguiente, los valores de la tabla 1 permiten proporcionar una estimación de las propiedades mecánicas en términos de módulo del vidrio después del fibrado.

> la resistencia hidrolítica, evaluada mediante el método « DGG » (Deutsche Glastechnische Gesellschaft según Fisher y Fischer y Tepoel; Glastechn. Ber.; vol. VI, pág. 522; 1928) que consiste en medir el ataque al agua del vidrio. Para ello se sumergen 10 g de vidrio molido (tamaño de grano: 360-400 μm) en 100 ml de agua a 98 °C durante 5 horas. Después de una rápida refrigeración, la solución es hilada. Sobre el hilado se mide la masa de residuo seco, expresada en mg/10 g de vidrio, y la alcalinidad que se corresponde con la masa de alcalinos determinada mediante una valoración con ácido clorhídrico, expresada en mg equivalentes de $\text{Na}_2\text{O}/10$ g de vidrio.

Parece que los ejemplos según la invención presentan un excelente compromiso entre las propiedades de fusión y de fibrado, las propiedades mecánicas y la resistencia hidrolítica.

En los ejemplos según la invención, la temperatura de trabajo sigue siendo aceptable incluso si es más elevada que los ejemplos C1 y C2, y el intervalo de fibrado es al menos igual a aproximadamente 50 °C, pudiendo alcanzar los 93 °C (ejemplo 1).

El módulo de Young específico de los ejemplos según la invención, en particular el ejemplo 4, es sensiblemente equivalente al de los ejemplos C1 y C2.

La resistencia hidrolítica de los ejemplos 1 y 8 es comparable a la de los ejemplos C1 y C2, y la del ejemplo 9 es mejor.

Los vidrios de los ejemplos 4 a 6 presentan una temperatura de reblandecimiento (punto de Littleton) superior a la del vidrio E con boro (ejemplo C2), y por consiguiente una mejor resistencia al fuego.

b) obtención de los hilos de vidrio

Se obtienen hilos de vidrio (diámetro de los filamentos: 17 μm ; masa lineal: 235 tex) en una instalación de fibrado convencional a partir de los vidrios de los ejemplos 4, 7 y C2.

La resistencia a la tracción unitaria, medida en las condiciones de la norma ISO 3341, se proporciona en la siguiente tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo	Resistencia a la tracción unitaria (RTU) (cN/tex)
7	0,40
4	0,45
C2	0,45

El índice de ruptura de los hilos obtenidos a partir de los vidrios de los ejemplos 4 y 7 según la invención es similar al de los hilos de vidrio del ejemplo C2.

TABLA 1

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	C1	C2
SiO ₂ (%)	71,50	70,10	70,50	64,30	65,00	64,90	64,30	64,20	64,90	60,90	54,10
Al ₂ O ₃ (%)	7,00	6,10	6,30	9,60	9,00	9,10	9,00	8,10	9,40	12,70	14,70
CaO (%)	10,40	12,80	14,00	17,20	16,50	16,70	16,50	16,90	16,80	22,00	22,20
MgO (%)	6,10	5,00	4,90	3,50	3,50	3,30	3,80	3,60	3,40	3,00	0,30
Na ₂ O (%)	4,60	5,60	3,90	4,80	3,10	3,30	3,00	3,80	4,90	0,30	0,50
K ₂ O (%)	0,20	0,20	0,20	0,30	2,70	2,30	3,10	2,30	0,30	0,40	0,30
B ₂ O ₃ (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7,30
Fe ₂ O ₃ (%)	0,13	0,12	0,11	0,15	-	0,15	0,20	0,90	0,14	0,30	-
Otros O	0,13	0,08	0,09	0,20	0,20	0,20	0,10	0,34	0,24	0,50	0,60
T _{log3} (°C)	1363	1316	1309	1279	1290	1311	1288	1299	1288	1268	1203
T _{liq} (°C)	1270	1250	1260	1220	1230	1220	1230	1230	1220	1180	1080
ΔT (°C)	93	66	49	59	60	91	58	69	68	88	123
T _{log7,6} (°C)	n. d.	n. d.	n. d.	865	876	876	n. d.	n. d.	n. d.	920	840
Módulo de Young específico (MPa/kg/m ³)	32,8	31,9	32,2	33,3	32,1	32,2	32,1	31,8	32,3	33,2	33,3
Masa en volumen (g/cm ³)	2,51	2,52	2,51	2,57	2,57	2,55	2,56	2,58	2,58	2,66	2,62
Resistencia hidrolítica											
Residuo (mg/10 g)	8,3	9,0	10,8	10,2	10,4	8,4	8,1	7,9	6,7	8,4	7,0
Alcalinidad (mg equivalentes de Na ₂ O/10 g)	1,9	2,2	2,8	1,8	2,0	1,6	2,0	2,2	1,7	1,6	n. d.
n. d.: no determinado (*) (TiO ₂ , ZrO ₂ , P ₂ O ₅ , MnO, Cr ₂ O ₃ , MoO ₃ , SO ₃)											

REIVINDICACIONES

1. Hilo de vidrio de refuerzo cuya composición comprende los siguientes constituyentes en los límites definidos a continuación, expresados en porcentajes ponderales:

5

SiO ₂	62 - 72 %
Al ₂ O ₃	4 - 10 %
CaO	8 - 22 %
MgO	1 - 7 %
Na ₂ O + K ₂ O + Li ₂ O	0 - 7 %
BaO + SrO	0 %
B ₂ O ₃	0 - 4 %
F ₂	0 - 2 %
Otros constituyentes: TiO ₂ + ZrO ₂ + Fe ₂ O ₃ (hierro total) + P ₂ O ₅ + MnO + Cr ₂ O ₃ + MoO ₃ + ZnO + SO ₃	0 - 4 %

estando además dicha composición caracterizada por que las cantidades ponderales de los siguientes constituyentes varían entre los siguientes límites:

Na ₂ O	≥ 3 %, preferiblemente < 6 %
K ₂ O	≤ 1 %, preferiblemente ≤ 0,5 %
Li ₂ O	< 1 %, preferiblemente igual a 0

10

o

Na ₂ O	2 - 4 %
K ₂ O	2 - 4 %
Li ₂ O	< 1 %, preferiblemente igual a 0

15

2. Hilo de vidrio según la reivindicación 1, caracterizado por que la cantidad de SiO₂ está comprendida entre el 63 y el 71 %.

3. Hilo de vidrio según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que la cantidad de Al₂O₃ es superior o igual al 6 %, preferiblemente superior o igual al 7 %.

20

4. Hilo de vidrio según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la suma de las cantidades de SiO₂ y de Al₂O₃ es superior al 72 %, preferiblemente superior al 73 %, y mejor aún inferior o igual al 77 %.

5. Hilo de vidrio según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la cantidad de CaO es superior o igual al 12 %, preferiblemente inferior al 19 %.

25

6. Hilo de vidrio según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la cantidad de MgO varía entre el 3 y el 5 %.

30

7. Hilo de vidrio según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la cantidad de B₂O₃ no supera el 2 % y preferiblemente es nula.

8. Hilo de vidrio según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la cantidad de F₂ es inferior al 1 % y preferiblemente es nula.

35

9. Composición de vidrio adaptada para la realización de hilos de vidrio de refuerzo según una de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende los siguientes constituyentes en los límites definidos a continuación, expresados en porcentajes ponderales:

SiO ₂	62 - 72 %
Al ₂ O ₃	4 - 10 %
CaO	8 - 22 %
MgO	1 - 7 %

Na ₂ O + K ₂ O + Li ₂ O	0 - 7 %
BaO + surO	0 %
B ₂ O ₃	0 - 4 %
F ₂	0 - 2 %
Otros constituyentes: TiO ₂ + ZrO ₂ + Fe ₂ O ₃ (hierro total) + P ₂ O ₅ + MnO + Cr ₂ O ₃ + MoO ₃ + ZnO + SO ₃	0 - 4 %

estando además dicha composición caracterizada por que las cantidades ponderales de los siguientes constituyentes varían entre los siguientes límites:

Na ₂ O	≥ 3 %, preferiblemente < 6 %
K ₂ O	≤ 1 %, preferiblemente ≤ 0,5 %
Li ₂ O	< 1 %, preferiblemente igual a 0

5 o

Na ₂ O	2 - 4 %
K ₂ O	2 - 4 %
Li ₂ O	< 1 %, preferiblemente igual a 0

10. Composición de vidrio según la reivindicación 9, caracterizada por que presenta un intervalo de fibrado ΔT al menos igual a aproximadamente 50 °C.

10

11. Estructura que comprende hilos de vidrio de refuerzo, en particular un tubo, una rejilla o un tejido, caracterizada por que comprende hilos de vidrio tales como los definidos por una de las reivindicaciones 1 a 8.

12. Materiales compuestos de hilos de vidrio y de materia(s) orgánica(s) y/o inorgánica(s), caracterizado por que comprende hilos de vidrio tales como los definidos por una de las reivindicaciones 1 a 8.

15