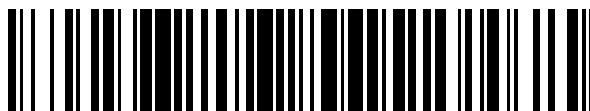


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 691 820**

51 Int. Cl.:

C03C 13/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.02.2014 PCT/EP2014/053031**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.08.2014 WO14125108**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.02.2014 E 14705147 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018 EP 2956420**

54 Título: **Fibra de vidrio de aluminosilicato resistente a la temperatura y procedimiento para producir y utilizar la misma**

30 Prioridad:

18.02.2013 DE 102013202565
17.02.2014 DE 102014202850

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.11.2018

73 Titular/es:

AS VALMIERAS STIKLA SKIEDRA (100.0%)
Cempu iela 13
4201 Valmiera, LV

72 Inventor/es:

PREISS-DAIMLER, HEINZ-JÜRGEN

74 Agente/Representante:

ARPE FERNÁNDEZ, Manuel

ES 2 691 820 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

Fibra de vidrio de aluminosilicato resistente a la temperatura y procedimiento para producir y utilizar la misma

- 5 **[0001]** La invención se refiere a fibras de vidrio de aluminosilicato resistentes a la temperatura y a procedimientos para producir y utilizar las mismas.
- [0002]** Existen numerosas fibras inorgánicas en el segmento de las altas temperaturas. Como ejemplos pueden mencionarse, entre otras, las fibras de silicato, fibras de vidrio, fibras cerámicas, fibras biosolubles, fibras pirocristalinas y fibras de cuarzo. Las fibras resistentes a la temperatura se utilizan allí donde sea necesario controlar altas temperaturas. También constituye un campo de aplicación la protección contra incendios en edificios. Además del empleo en grandes plantas industriales de tratamiento metalúrgico de minerales metalíferos, la producción de acero y aluminio y la construcción de hornos industriales, se encuentran fibras de vidrio resistentes a la temperatura cada vez más también en campos como la técnica de los electrodomésticos, la industria del automóvil, la aeronáutica y la astronáutica.
- 10 **[0003]** En aplicaciones modernas de alta tecnología, las fibras cumplen, además de la función de la protección calorífuga y/o el aislamiento térmico, también un importante papel para reforzar plásticos y hormigones. Además de su superficie hacha funcional para una mejor unión al medio que las rodea, las fibras de refuerzo que se emplean en este contexto han de presentar al mismo tiempo grandes resistencias a la tracción.
- [0004]** Muchos materiales de fibras se transforman en procesos secuenciales de técnica textil como hilos, hilos retorcidos, tejidos, otros textiles planos y similares para obtener productos textiles. También aquí los valores característicos mecánicos son de gran importancia, dado que estos productos se emplean predominantemente para el refuerzo.
- 20 **[0005]** Las fibras minerales resistentes a la temperatura se componen predominantemente de los óxidos SiO_2 , Al_2O_3 y CaO con partes en peso de SiO_2 de más de un 40% en peso. En función del campo de aplicación, pueden modificarse de manera selectiva en su composición química mediante la adición de óxidos de alcalinos y alcalinotérreos (por ejemplo Li_2O , Na_2O , K_2O , MgO , CaO) y óxidos de metales de transición (por ejemplo TiO_2 , ZrO_2 y Y_2O_3). Se diferencian en líneas generales fibras de silicato de aluminio o RCF (*Refractory Ceramic Fiber [fibra cerámica refractaria]*), fibras de vidrio para altas temperaturas, AES (fibras biosolubles), policristalinas, fibras producidas mediante procesos sol-gel y fibras de silicato.
- 25 **[0006]** Para la producción de fibras de vidrio se utilizan materias primas de vidrio, vidrio de desecho, roca volcánica o roca caliza, indicando las denominaciones la base de materia prima respectiva. Las masas fundidas de vidrio y mezclas de rocas se procesan mediante dispositivos de formación de fibras para obtener fibras con un diámetro de 5 a 30 μm , diferenciándose fundamentalmente cuatro procedimientos para la producción de fibras de vidrio. Los filamentos se agrupan en un número de cien o más y se enrollan sobre un tambor como, así llamados, hilados.
- 30 **[0007]** En el procedimiento de filamento continuo por estirado mecánico, la masa de vidrio fundida homogéneamente fluye de manera continua a través de cientos de taladros de tobera de una cubeta de toberas de platino. Aprovechando la fuerza de la gravedad y la fuerza de estirado, se producen fibras de vidrio con un diámetro de 5 a 30 μm . Gracias a la gravitación, el caudal de masa fundida de vidrio que continúa fluyendo permanece constante, siendo posible controlar el diámetro de los filamentos de vidrio mediante la variación de la velocidad de estirado. Los filamentos que salen se enfrían bajo la acción de refrigeración por convección o refrigeración por agua y se enrollan sobre un tambor. Antes del proceso de devanado, los filamentos se revisten.
- 35 **[0008]** En el procedimiento de estirado de varillas se sujetan unas junto a otras varias varillas de vidrio con un diámetro de 2 a 8 mm y se calienta el extremo inferior con una llama de soplete hasta que se reblandece. El vidrio viscoso fundido en el extremo inferior de la varilla de vidrio se estira mediante la fuerza de la gravedad y la fuerza de estirado para obtener un hilo de vidrio. Mediante el procedimiento de estirado de varillas se producen preferiblemente telas no tejidas de fibra de vidrio e hilos de vidrio textil.
- 40 **[0009]** En el procedimiento de centrifugación, la masa fundida de vidrio se separa por medio de la fuerza centrífuga, bajo la acción de una corriente de aire, en fibras minerales, que se recogen en forma de fieltro en bruto en cámaras colectoras o conductos de caída.
- 45 **[0010]** Con el procedimiento de soplado con toberas pueden obtenerse fibras de vidrio muy finas y cortas. En este contexto, la masa fundida de vidrio se hace avanzar a alta presión y velocidades de hasta 100 m/s a través de unas toberas en el fondo de la cubeta de fusión. En este proceso, las fibras se rompen en trozos cortos.
- 50 **[0011]** El vidrio, en sí quebradizo, tiene a temperatura ambiente, estirado para formar un hilo delgado, una gran flexibilidad y resistencia a la tracción. A diferencia de las fibras de aramida o las fibras de carbono, la fibra de vidrio se distingue por una estructura amorfa. Como en un vidrio compacto para ventanas, la orientación molecular es aleatoria. Por lo tanto, un vidrio puede considerarse un líquido solidificado. Si se sobrepasa cierta temperatura, que se denomina temperatura de transición vítrea o temperatura de transformación (T_G), se produce un desacoplamiento de las redes, con lo que cada vidrio experimenta un cambio en su estabilidad de forma. En este proceso, las zonas total o parcialmente amorfas pasan a un estado elástico como el caucho y de alta viscosidad. Por encima de la temperatura de transformación disminuyen considerablemente la rigidez y la tenacidad de las fibras de vidrio amorfas.
- 55 **[0012]** El experto entiende por el concepto "temperatura de transformación" (T_G) por definición la temperatura que sirve para caracterizar la posición de la zona de transformación de un vidrio. La temperatura de transformación se considera como el límite entre el comportamiento elástico-frágil de un vidrio solidificado y el comportamiento plástico viscoso del vidrio reblandecido. La temperatura de transformación se halla por término medio en una viscosidad de $10^{13,3}$ dPa·s y puede determinarse según DIN ISO 7884-8:1998-02. La zona de transformación constituye en este
- 60
- 65

contexto la transición del comportamiento elástico-frágil al comportamiento líquido altamente viscoso del vidrio. El cambio de longitud de un vidrio es mayor por encima de la, así llamada, zona de transformación, cuyo valor medio se caracteriza por ejemplo mediante el punto de transformación T_G , que por debajo.

[0013] Como resultado de ello, los vidrios pueden soportar cargas mecánicas exclusivamente por debajo de la temperatura de transformación, dado que por encima de la temperatura de transformación son líquidos altamente viscosos. Por lo tanto, para los productos que han de presentar una resistencia elevada a la temperatura, existe una necesidad enorme de fibras de vidrio caracterizadas por una temperatura de transformación alta.

[0014] Los documentos WO 96/39362 y DE 2 320 720 A1 describen mezclas de vidrio libres de ácido bórico y flúor para la producción de fibras de vidrio, de manera que se minimizan los impactos ambientales en comparación con la producción de fibras de vidrio a base de vidrio clase E. Para alcanzar no obstante las propiedades, las condiciones de fusión y las condiciones de procesamiento de los vidrios clase E, se añade a la mezcla de vidrio una gran proporción de MgO como sustituto de los óxidos CaO o TiO_2 de al menos un 2,0% en peso. Sin embargo, debido a la gran proporción de MgO, tales composiciones de vidrio presentan una fuerte tendencia a la formación de cristales mixtos, de manera que los vidrios resultantes tienen una estructura de cristales gruesos. Estos vidrios presentan la desventaja de tener poca resistencia química y térmica y tender a las fisuras de tensión.

[0015] El documento US 3.847.627 A da a conocer una composición de vidrio con un alto contenido de CaO en un intervalo de un 17 a un 24% en peso y un contenido de MgO en un intervalo de un 1,5 a un 4,0% en peso, en la que la temperatura de formación de fibras es como mínimo una temperatura de 1.228° C. Del documento no se desprende ningún valor para la temperatura de transformación.

[0016] Así, por el documento EP 2 321 231 A1 se conocen fibras de vidrio con resistencia química y a altas temperaturas a base de una pequeña proporción de Fe_2O_3 , pero una adición alternativa de Cr_2O_3 , que presentan una buena transmisión de la luz/un buen índice de refracción. La resistencia a la temperatura de la composición de vidrio descrita es de aprox. 760° C. Para una serie de finalidades, la resistencia a la temperatura no es satisfactoria. También supone una desventaja el que la temperatura de formación de fibras necesaria para producir fibras de vidrio sea de más de 1.270° C. Comercialmente se conocen en la actualidad dos tipos de fibras de vidrio cuya resistencia a la temperatura es ya considerablemente mayor que la temperatura de transformación de 760° C.

[0017] Por una parte, éstas son las, así llamadas, fibras de vidrio clase S o fibras de vidrio clase HM, que se caracterizan por una gran tenacidad y un gran módulo de elasticidad y por lo tanto se emplean para reforzar elementos sometidos a exigencias elevadas en cuanto a su tenacidad y sobre todo su rigidez. Una desventaja es que en algunos vidrios se emplean óxidos muy puros, que son caros, en lugar de las materias primas habituales del vidrio, produciéndose al mismo tiempo una corrosión elevada de las cubetas de fusión de vidrio y sus componentes debido a las altas temperaturas de fusión de esta mezcla con óxidos de aprox. 1.700° C. Una corrosión elevada acorta por una parte la duración de la cubeta de fusión de vidrio y causa por otra parte un empeoramiento de la calidad del vidrio, por lo que son necesarios procedimientos de fusión especiales.

[0018] Para lograr duraciones económicamente atractivas de los componentes de las cubetas de fusión, la temperatura de fusión de una composición de vidrio debería ser menor de 1.400° C. Sin embargo, las composiciones de vidrio actualmente conocidas tienen la desventaja de que al reducir la temperatura de fusión también se disminuye la temperatura de transformación característica de la resistencia a la temperatura de un vidrio.

[0019] Por otra parte se conocen fibras de vidrio resistentes a la temperatura sometidas a un tratamiento químico posterior, que se producen tanto a partir de vidrio clase E como de fibras de vidrio especiales. Antes del tratamiento químico, las fibras de vidrio especiales se componen principalmente de SiO_2 y Na_2O . En operaciones adicionales se extraen total o parcialmente de las fibras de vidrio determinados óxidos (Na_2O) mediante un tiempo prolongado en ácido caliente, a continuación se neutralizan, se someten a un tratamiento químico posterior y se encolan. Las fibras de vidrio así sometidas a un tratamiento posterior son resistentes hasta una temperatura de 1.000° C. Debido al complejo procedimiento de producción, los vidrios de este tipo son caros de producir.

[0020] Por lo tanto, sigue existiendo una necesidad elevada de fibras de vidrio de aluminosilicato resistentes a la temperatura con propiedades mejoradas. En particular existe la necesidad de poner a disposición una fibra de vidrio de aluminosilicato resistente a la temperatura que, en relación con su resistencia a la temperatura, llene un vacío con respecto a los vidrios clase C, clase E y clase ECR comerciales y los caros vidrios sometidos a un tratamiento químico posterior por otro lado, que son resistentes hasta una temperatura de 1.000° C.

[0021] El objetivo de la invención es por lo tanto poner a disposición una fibra de vidrio de aluminosilicato resistente a la temperatura que se distinga por una temperatura de transformación $> 760^\circ C$, siendo la temperatura de fusión (T_S), así como tanto la temperatura de formación de fibras (T_F) como la temperatura de líquido (T_L), lo más bajas posible. Por motivos de protección contra emisiones, debe prescindirse del empleo de compuestos de boro y de flúor.

[0022] Según la invención, el objetivo se logra mediante una fibra de vidrio de aluminosilicato resistente a la temperatura según la reivindicación 1. En relación con el óxido respectivo, una proporción de un 0% en peso significa que el óxido puede estar presente en una proporción por debajo del límite de detección. Quedan excluidas en este contexto las impurezas condicionadas por la materia prima o por la técnica del proceso.

[0023] La fibra de vidrio de aluminosilicato resistente a la temperatura consiste en este contexto en una composición libre de ácido bórico, que se funde sin la adición de materias primas con contenido en boro. Sorprendentemente se descubrió que es posible influir de manera encauzada en la red amorfa de SiO_2 de las fibras de vidrio de aluminosilicato mediante el dopado con átomos de estroncio y/o de cobre y/o de zirconio, lo que lleva a un cambio de los parámetros físicos del material, en particular la temperatura de transformación (T_G), la temperatura de fusión (T_S) y la temperatura de formación de fibras (T_F). En este contexto, las proporciones en peso mencionadas de estos óxidos han resultado particularmente adecuadas para aumentar los valores característicos mecánicos (por

ejemplo resistencia a la tracción, módulo de elasticidad, elasticidad, elongación, resistencia a la rotura, flexibilidad, entre otros) de las fibras de vidrio según la invención en relación con las fibras de vidrio conocidas en el estado actual de la técnica (vidrio clase E, vidrio clase ECR y vidrio clase C).

5 **[0024]** Durante el enfriamiento de la masa fundida, el dopado de la red amorfa de SiO₂ con iones ajenos obstaculiza de forma demostrable la transición de la modificación amorfa meta-estable a la modificación cristalina energéticamente favorecida. Sorprendentemente, los dopados con modificadores de red como los átomos de estroncio y/o de cobre y/o de bario resultan en este contexto particularmente ventajosos.

10 **[0025]** Mediante un dopado de la red de SiO₂ de composiciones de vidrio conocidas con los modificadores de red mencionados es posible aumentar T_G a más de 760° C, reduciéndose o permaneciendo constantes al mismo tiempo T_S y T_F. Gracias a la composición elegida, una masa fundida de vidrio de este tipo es adecuada para producir fibras de vidrio continuas a baja temperatura.

[0026] La adición de ZrO₂ eleva la temperatura de transformación más que el Al₂O₃, pero al mismo tiempo aumenta la temperatura de fusión.

15 **[0027]** Sorprendentemente se ha comprobado que la temperatura de transformación no se ve apenas influida por los óxidos CaO, SrO y BaO, mientras que los óxidos SiO₂, Al₂O₃, MgO, ZrO₂ y TiO₂ aumentan la temperatura de transformación. En cambio, los óxidos Na₂O, K₂O y CuO disminuyen la temperatura de transformación de forma muy considerable ya en pequeñas cantidades.

20 **[0028]** Además se ha descubierto que los óxidos SiO₂, Al₂O₃ y ZrO₂ aumentan la temperatura de fusión T_S y la temperatura de formación de fibras T_F. A diferencia de esto, el óxido Fe₂O₃, que llega al vidrio sin ser influido por las materias primas, disminuye tanto la temperatura de transformación como la temperatura de fusión T_S y la temperatura de formación de fibras T_F.

[0029] La adición de TiO₂ aumenta la temperatura de transformación y disminuye la temperatura de formación de fibras y la temperatura de fusión.

25 **[0030]** En cambio, una proporción añadida de CuO contribuye a disminuir T_S y T_F. El ZrO₂ en detrimento del SiO₂ aumenta, además de T_G, también la temperatura de fusión y la temperatura de formación de fibras. Las fibras de vidrio según la invención pueden presentarse tanto en forma de filamentos como en forma de fibras cortadas.

[0031] El diámetro de las fibras de vidrio según la invención es preferiblemente de 5-30 μm, con especial preferencia de 5-25 μm.

30 **[0032]** En la configuración de la invención, la composición de las fibras de vidrio de aluminosilicato según la invención presenta las siguientes proporciones (en relación con la composición total) de óxidos:

	52-60%	en peso	SiO ₂
	14-16%	en peso	Al ₂ O ₃
	< 0,4%	en peso	Fe ₂ O ₃
35	0,03-0,3%	en peso	Na ₂ O
	0,3-0,7%	en peso	K ₂ O
	20-22%	en peso	CaO
	0,4-0,8%	en peso	MgO
	1-5%	en peso	TiO ₂
	0,5-3%	en peso	BaO
40	0-2%	en peso	SrO
	0-3%	en peso	ZrO ₂
	0-1%	en peso	CuO

siendo la proporción total de los óxidos de metal alcalino (Na₂O y K₂O) en conjunto como máximo de un 1,0% en peso,

45 estando la proporción total de los óxidos SrO, CuO, ZrO₂ en un intervalo de un 0,1 a un 4,0% en peso y presentando la fibra de vidrio de aluminosilicato resistente a la temperatura una temperatura de transformación > 760° C y una temperatura de formación de fibras (viscosidad de 10^{3,0} dPa·s) < 1.260° C, preferiblemente ≤ 1.230° C.

[0033] La fibra de vidrio de aluminosilicato según la invención presenta tras su producción las siguientes características:

- 50 a) una temperatura de transformación > 760° C,
 b) una temperatura de formación de fibras < 1.260° C, preferiblemente ≤ 1.230° C,
 c) una temperatura de fusión < 1.400° C.

[0034] Sorprendentemente, se ha comprobado que la resistencia a la rotura inicial de las fibras de vidrio según la invención y del tejido producido a partir de las mismas es, después de su producción, aproximadamente un 15% mayor que las resistencias a la rotura iniciales de los vidrios clase E o vidrios clase ECR conocidos en el estado actual de la técnica.

60 **[0035]** Resulta particularmente ventajoso que la resistencia residual remanente (resistencia a la rotura residual relativa) de las fibras de vidrio según la invención con un diámetro en un intervalo entre 9 y 15 μm y del tejido producido a partir de las mismas se halle, después de una carga térmica de 760° C, en un intervalo de un 10% a un 15% en relación con la resistencia a la rotura inicial a temperatura ambiente.

[0036] La tenacidad es una propiedad de los materiales y describe la resistencia mecánica que un material opone a una deformación plástica. Según la invención, se entiende por tenacidad la resistencia a la tracción. La resistencia a la tracción es la resistencia máxima de las fibras de vidrio sin romperse ante un esfuerzo de tracción. La resistencia a la tracción y el alargamiento bajo una fuerza máxima se miden en el ensayo de tracción, que ya es conocido por el técnico en la materia.

[0037] Por definición, la resistencia a la rotura residual es la resistencia a la rotura remanente de una fibra de vidrio o de un tejido obtenido a partir de la misma después de someter la misma o el mismo a una carga térmica o química. La resistencia residual remanente (resistencia a la rotura residual relativa) tras someter una fibra de vidrio o un tejido obtenido a partir de la misma a una carga térmica o química puede indicarse en este contexto como parte porcentual en relación con la resistencia a la rotura inicial de las fibras de vidrio o del tejido.

[0038] La resistencia a la rotura residual de una fibra de vidrio o de un tejido obtenido a partir de la misma, antes o después de una carga térmica, se determina sujetándola o sujetándolo en una máquina de ensayo de rotura adecuada y bajo la acción de una velocidad de avance constante hasta la rotura de la fibra de vidrio o del tejido obtenido a partir de la misma.

[0039] Para el tratamiento térmico se tratan tejidos de prueba en forma de tiras (5 x 30 cm) en un armario térmico a temperatura constante durante 1 h. Después del enfriamiento se determina la resistencia a rotura averiguando la fuerza expresada en Newton y la deformación longitudinal en milímetros de este tejido de prueba.

[0040] Se determinan la resistencia inicial del tejido de prueba sin carga térmica y la resistencia a la rotura del tejido de prueba tratado térmicamente. La resistencia a la rotura residual relativa resulta en este contexto de la relación porcentual de la resistencia a la rotura del tejido de prueba tratado térmicamente con respecto a la resistencia inicial del tejido de prueba no tratado térmicamente.

[0041] Sorprendentemente, se ha comprobado además que las fibras de vidrio de aluminosilicato con la composición según la invención, que contiene los óxidos SrO, ZrO₂ y/o CuO, presentan una buena resistencia a los álcalis.

[0042] El técnico en la materia ya conoce muy bien métodos para determinar la resistencia de fibras de vidrio a los álcalis, que pueden consultarse en directrices correspondientes, como por ejemplo en ETAG 004 (External Thermal Insulation Composite Systems with Rendering - Edición 08/2011 - determinación de larga duración) o en DIN EN 13496:1999-06 (determinación de corta duración).

[0043] Los tejidos de fibras de vidrio de aluminosilicato de la composición según la invención presentan ventajosamente, después de un tratamiento de corta duración con álcalis (según DIN EN 13496:1999-06), una resistencia a la rotura residual de al menos un 70% y, después de un tratamiento de larga duración con álcalis (según ETAG 004), de al menos un 65%.

[0044] Se ha comprobado que el Na₂O y el K₂O son óxidos solubles en agua, que entre otras cosas contribuyen a una disminución no deseada de la temperatura de transformación T_G. En la configuración preferida de la invención, la composición de vidrio según la invención presenta los óxidos de álcali Na₂O y K₂O en conjunto como máximo con un contenido total de un 1,0% en peso. Preferiblemente, la composición de vidrio según la invención presenta el óxido de álcali Na₂O en una proporción de como máximo un 0,25% en peso.

[0045] Sin embargo, como agravante se ha descubierto que la mayoría de los óxidos interactúan entre sí y de este modo los efectos de los distintos óxidos en la composición de vidrio según la invención dependen en gran parte de su proporción. Una composición de vidrio particularmente preferida de las fibras de vidrio de aluminosilicato según la invención está por lo tanto caracterizada por que la proporción (en relación con la composición total) de SiO₂ está en un intervalo de un 54,0 a un 58,0% en peso. La composición de vidrio de las fibras de vidrio de aluminosilicato según la invención presenta una proporción de Al₂O₃ en un intervalo de un 14,0 a un 16,0% en peso y una proporción de CaO en un intervalo de un 20,0 a un 22,0% en peso.

[0046] En este mismo contexto, la composición de vidrio según la invención presenta los óxidos útiles MgO y Fe₂O₃ preferiblemente en una proporción para el MgO en un intervalo de un 0,5 a un 0,8% en peso o para el Fe₂O₃ de como máximo un 0,3% en peso.

[0047] En una configuración particularmente ventajosa de la invención, la composición de vidrio según la invención presenta los óxidos TiO₂ y BaO en conjunto en una proporción total en un intervalo de un 4,0 a un 6,0% en peso.

[0048] Las fibras de vidrio según la invención con una composición de vidrio particularmente preferida presentan una temperatura de transformación de al menos 765° C, de manera muy especialmente ventajosa de al menos 770° C. Gracias a la alta temperatura de transformación, las fibras de vidrio según la invención pueden soportar muy ventajosamente mayores esfuerzos. Al mismo tiempo, las composiciones de vidrio según la invención pueden fundirse y convertirse en fibras de vidrio económicamente.

[0049] En principio, someter vidrio a una carga térmica lleva a la formación de defectos en la red de SiO₂. Estos daños estructurales de la red de SiO₂ se conservan tras el enfriamiento a la temperatura ambiente.

[0050] En virtud de la composición de los óxidos según la invención, los filamentos de vidrio obtenidos de la masa fundida se distinguen, tras una carga térmica de 760° C, por una resistencia a la rotura remanente que es igual o mayor que la resistencia a la rotura del vidrio clase E, el vidrio clase ECR y el vidrio clase C después de la misma carga térmica.

[0051] Las fibras de vidrio de aluminosilicato resistentes a la temperatura según la invención presentan, tras una carga térmica de 760° C, menores daños estructurales de la red de SiO₂ que las fibras de vidrio conocidas en el estado actual de la técnica (vidrio clase E, vidrio clase ECR y vidrio clase C). Las fibras de vidrio de aluminosilicato según la invención se distinguen por lo tanto, tras una carga térmica de 760° C, por una resistencia a la rotura remanente de al menos un 10% en relación con la resistencia inicial (resistencia a la rotura inicial) a temperatura ambiente sin carga térmica.

[0052] Las fibras de vidrio según la invención pueden presentarse tanto en forma de filamentos como en forma de fibras cortadas.

[0053] Un objeto de la invención es también un procedimiento para producir una fibra de vidrio resistente a la temperatura, que presenta las etapas siguientes:

a. Poner a disposición una masa fundida de vidrio según la composición de acuerdo con la reivindicación 1.

- b. Transformar la masa fundida en filamentos o fibras cortadas.
- c. Enfriar los filamentos o fibras cortadas obtenidos.
- d. Bobinar los filamentos para obtener hilados, o producir textiles planos.
- e. Secar los filamentos o fibras cortadas o textiles planos obtenidos.

- 5 **[0054]** El procedimiento según la invención tiene la ventaja de que es posible producir fibras de vidrio resistentes a la temperatura, siendo la resistencia residual de los hilos y tejidos, tras una carga térmica de 760° C, de aún un 10% en relación con la resistencia inicial a temperatura ambiente.
- 10 **[0055]** Se ha comprobado ahora ventajosamente que la resistencia a la rotura residual de las fibras de vidrio según la invención con un diámetro en un intervalo entre 9 y 15 μm y del tejido producido a partir de las mismas, después de una carga térmica de 760° C, está en un intervalo entre un 10% y un 15% en relación con la resistencia a la rotura inicial a temperatura ambiente.
- [0056]** La invención tiene la ventaja adicional de que, para una producción rentable y un desarrollo estable del proceso en la producción de fibras, se reducen la temperatura de fusión (T_S), la temperatura de líquido (T_L) y la temperatura de formación de fibras (T_F).
- 15 **[0057]** Así, la composición de vidrio según la invención presenta las siguientes características:
- a) una temperatura de transformación $> 760^\circ\text{C}$,
 - b) una temperatura de formación de fibras $< 1.260^\circ\text{C}$,
 - c) una temperatura de fusión $< 1.400^\circ\text{C}$.
- 20 **[0058]** Sorprendentemente, se ha comprobado que mediante la proporción según la invención de SrO se disminuye la viscosidad de la masa fundida de vidrio a altas temperaturas para T_S y T_F y, por lo tanto, se mejora ventajosamente el comportamiento de flujo (reología) de la masa fundida de vidrio.
- [0059]** Se descubrió afortunadamente que la proporción según la invención de TiO_2 reduce la temperatura de fusión de la composición de vidrio. Además, a altas temperaturas, el TiO_2 , el SrO y el CuO actúan ventajosamente de fundentes, con lo que se aumenta la viscosidad de la composición de vidrio en el intervalo de las bajas temperaturas (zona de transformación T_G). Parece ser desventajosa una proporción demasiado alta de TiO_2 , que favorece la cristalización no deseada.
- 25 **[0060]** En una configuración particularmente preferida de la invención, una composición de vidrio según la invención presenta TiO_2 en una proporción de un 1 a un 5% en peso, de forma totalmente preferible de un 2,5 a un 3,5% en peso.
- 30 **[0061]** La masa fundida de vidrio según la invención presenta preferiblemente el óxido de alcalinotérreo Na_2O en una proporción de como máximo un 0,25% en peso.
- [0062]** Por lo tanto, una composición particularmente preferida de la masa fundida de vidrio según la invención está caracterizada por que la proporción (en relación con la composición total) de SiO_2 está en un intervalo de un 54,0 y un 58,0% en peso. La composición de la masa fundida de vidrio según la invención presenta una proporción de Al_2O_3 en un intervalo de un 14,0 y un 16,0% en peso y una proporción de CaO en un intervalo de un 20,0 y un 22,0% en peso.
- 35 **[0063]** La masa fundida de vidrio según la invención presenta los óxidos útiles MgO y Fe_2O_3 preferiblemente en una proporción para el MgO en un intervalo de un 0,5 y un 0,8% en peso o para el Fe_2O_3 en una proporción de como máximo un 0,3% en peso.
- 40 **[0064]** En una configuración particularmente ventajosa de la invención, la composición de la masa fundida de vidrio según la invención presenta los óxidos TiO_2 y BaO en conjunto en una proporción total en un intervalo entre un 4,0 y un 6,0% en peso.
- [0065]** Por encima de la temperatura de líquido (T_L), el vidrio está completamente fundido y ya no existen cristales.
- 45 **[0066]** La temperatura de formación de fibras (T_F) es la temperatura de una masa fundida de vidrio a la que la viscosidad de la masa fundida es de 10^3 dPa·s. Una T_F baja simplifica en este contexto el proceso de estirado para transformar la masa fundida en filamentos. Con esta viscosidad, el sometimiento a esfuerzo durante la producción de las fibras es mínimo, con lo que aumenta la tenacidad de las fibras. Además, se requiere menos energía y de este modo puede mantenerse pequeño el coste de producción.
- [0067]** Según la invención se pone a disposición una mezcla de óxidos, que se calienta hasta la licuación en una cubeta de fusión mediante fusión eléctrica y/o por gas. A continuación se transforma la masa fundida de vidrio homogénea en filamentos de vidrio o fibras cortadas.
- 50 **[0068]** Una vez fundida por completo la mezcla y homogeneizada la masa fundida de vidrio, se realiza, antes de transformar la masa fundida en filamentos, el afino de la masa fundida de vidrio. El afino sirve para expulsar y reducir las partes de gas de la masa fundida de vidrio. Los aditivos para el afino se han descrito previamente en múltiples ocasiones y por lo tanto son fundamentalmente conocidos para el técnico en la materia. Así, para el afino de la masa fundida de vidrio se añaden por lo general, además de nitrato de amonio, preferiblemente nitrato de sodio o sulfato de sodio.
- 55 **[0069]** Sorprendentemente, se descubrió que mediante la adición de BaO no se influye en la temperatura de transformación, pero es posible reducir ventajosamente las temperaturas T_S y T_F .
- 60 **[0070]** En una configuración particularmente preferida del procedimiento según la invención se añade durante la preparación de la masa fundida de vidrio, en lugar de sulfato de sodio o nitrato de sodio, una parte de la proporción total de BaO en forma de sulfato de bario en una proporción de un 0,4% en peso. La adición de sulfato de bario sirve ventajosamente de agente de afino.
- 65 **[0071]** La transformación de la masa fundida en filamentos se realiza en este contexto según el procedimiento de filamento continuo por estirado mecánico, enfriándose los filamentos que salen de las toberas. La evacuación del calor se realiza en este contexto preferiblemente mediante refrigeración por convección y/o por agua.

[0072] Debido a las altas velocidades de estirado que, durante la transformación de la masa fundida de vidrio en filamentos de vidrio, actúan sobre los hilos de vidrio que salen de las toberas, se forma una estructura de vidrio especialmente propensa a defectos cercanos a la superficie (por ejemplo fisuras de Griffith).

5 **[0073]** Por lo tanto, de acuerdo con una configuración del procedimiento según la invención, los filamentos de vidrio obtenidos de la masa fundida de vidrio se tratan después del proceso de enfriamiento con un apresto, mediante el cual es posible reparar o cerrar los defectos cercanos a la superficie. La eliminación de defectos cercanos a la superficie impide una propagación de estructuras abiertas, con lo que se reduce la tendencia a la formación de fisuras de los filamentos de vidrio. Mediante el encolado de las fibras de vidrio se aumenta también la tenacidad del material.

10 **[0074]** La función principal de las sustancias de encolado es que las fibras de vidrio estén protegidas para las etapas posteriores del proceso. Las fibras de vidrio según la invención y sus productos (por ejemplo tejido) que no se desencolan reciben con la sustancia de colado ya agentes adherentes para las aplicaciones respectivas.

[0075] Los tejidos más bastos obtenidos a partir de mechas directas presentan un apresto compatible con la matriz. Por este motivo, estos tejidos no se desencolan.

15 **[0076]** Los tejidos obtenidos a partir de hilos más finos tienen habitualmente un apresto compuesto de sustancias preponderantemente orgánicas, en parte sustancias grasas, que han de eliminarse. La eliminación del apresto se realiza mediante un tratamiento térmico a temperaturas de más de 400° C. Tras esta eliminación de apresto se aplica de nuevo al tejido una sustancia que es compatible con la matriz respectiva. En los tejidos obtenidos a partir de fibras de vidrio de aluminosilicato resistente a la temperatura que han sido desprovistos de apresto térmicamente y dotados de un acabado, la pérdida de resistencia es pequeña.

20 **[0077]** De acuerdo con una configuración del procedimiento según la invención, el apresto contiene preferiblemente sustancias inorgánicas, como por ejemplo silanos o sustancias del proceso sol-gel. Un encolado con silano o encolado con sol-gel puede llevarse a cabo en el proceso de producción a temperaturas de la fibra de vidrio de hasta 100° C.

25 **[0078]** Los hilos de vidrio tratados con un apresto de silano se distinguen por una mayor tenacidad que los hilos de vidrio tratados con un apresto sin silanos. Finalmente, la presente invención se refiere a la utilización de fibras de vidrio de aluminosilicato resistentes a la temperatura tal como se describen según la invención.

30 **[0079]** Según una configuración preferida de la invención, las fibras de vidrio de aluminosilicato resistentes a la temperatura según la invención pueden utilizarse para producir fibras de vidrio, hilos retorcidos, telas no tejidas, tejidos o textiles planos resistentes a la tracción o textiles planos para catalizadores, filtros u otros productos de fibras.

[0080] Para utilizar las fibras de vidrio de aluminosilicato resistentes a la temperatura según la invención por ejemplo como textiles planos para catalizadores, las fibras de vidrio de aluminosilicato resistentes a la temperatura pueden texturizarse.

35 **[0081]** Las fibras de vidrio de aluminosilicato resistentes a la temperatura según la invención pueden utilizarse además preferiblemente para producir tejidos, componiéndose los tejidos de fibras de vidrio de aluminosilicato resistentes a la temperatura que, después de la tejedura, se desencolan térmicamente y se dotan de un acabado y presentan una pérdida pequeña de resistencia.

40 Ejemplo de realización 1:

[0082] Por medio del siguiente ejemplo de realización se explica la invención más detalladamente:

45 Para aclarar las influencias de las proporciones según la invención de los óxidos SrO, CuO, ZrO₂ en la temperatura de transformación y la temperatura de fusión, se produjeron las siguientes seis masas fundidas de vidrio, que presentan en su composición (véase la Tabla 1) proporciones idénticas de Fe₂O₃, Na₂O, K₂O, CaO, MgO, TiO₂ y BaO.

50 **[0083]** La tabla 1 siguiente muestra un resumen de las composiciones químicas de fibras de vidrio de aluminosilicato utilizadas actualmente (vidrios de referencia) en comparación con la composición química de fibras de vidrio de aluminosilicato resistentes a la temperatura según la invención (n° de vidrio: 1 a 6). Todos los datos son en % en peso.

Tabla 1: Influencia de los óxidos en los valores característicos de temperatura de vidrios

Componentes	Ejemplos de realización nº de vidrio:						Vidrios de referencia		
	1	2	3	4	5	6	ECR	Vidrio clase E	Vidrio clase C
SiO ₂	48,6	48,6	48,6	46,6	48,6	46,6	59,2	53,4	68,3
Al ₂ O ₃	15,6	15,6	13,6	15,6	13,6	15,6	14,1	14,8	2,8
Fe ₂ O ₃	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,1
Na ₂ O	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,2	13,7
K ₂ O	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,2	3,0
CaO	19,9	19,9	19,9	19,9	19,9	19,9	22,8	22,4	5,4
MgO	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,3	0,1	5,0
TiO ₂	7,9	7,9	7,9	7,9	7,9	7,9	2,6	0,2	0,2
BaO	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,0	0,0	0,0
SrO	6,0		6,0	6,0			0,0	0,0	0,0
CuO		6,0			6,0	6,0	0,0	0,0	0,0
ZrO ₂			2,0	2,0	2,0	2,0	0,0	0,0	0,0
B ₂ O ₃							0,0	8,5	1,5
T _G	775	767	783	785	775	778	753	675	527
T _F	1.225	1.169	1.236	1.232	1.180	1.112	1.300	1.198	1.180
T _S	1.358	1.246	1.375	1.355	1.261	1.245	1.459	1.344	1.426

[0084] Las mezclas de vidrio para los vidrios según la tabla 1 se calientan en una cubeta de fusión hasta la licuación. Aprovechando la fuerza de la gravedad y la fuerza de estirado, con un procedimiento de filamento continuo por estirado mecánico se producen hilos de vidrio que se enrollan sobre un carrete en rotación. Para el enfriamiento, las fibras de vidrio que salen de las toberas se tratan mediante refrigeración por convección y por agua.

[0085] La temperatura de transformación se considera como el límite entre el comportamiento elástico-frágil del vidrio solidificado y el comportamiento plástico viscoso del vidrio reblandecido. Se halla por término medio en una viscosidad de 10^{13,3} dPa·s y se determinó según DIN ISO 7884-8:1998-02 en el punto de intersección de las tangentes situadas en los lados de la curva de dilatación acodada.

[0086] De la Tabla 1 se desprende que las proporciones de los óxidos influyen en los valores característicos de temperatura (T_G, T_F y T_S) de las distintas fibras de vidrio. En comparación con los vidrios de referencia, todos los vidrios de ensayo según la invención presentan una mayor T_G, siendo T_G mayor de 760° C. Al mismo tiempo, T_S y T_F de los vidrios de ensayo según la invención se han reducido por término medio respectivamente en 100° C o 50° C.

[0087] En cuanto a los vidrios de ensayo según la invención entre sí, una proporción de un 6% en peso de SrO lleva a un aumento de T_S, T_F y T_G. En cambio, una proporción añadida de un 6% en peso de CuO contribuye a una disminución de T_S y T_F. Una proporción de un 2% en peso de ZrO₂ en detrimento del SiO₂ lleva a un aumento de T_G, estando los valores característicos de temperatura T_F y T_S reducidos a causa de la proporción de CuO. El TiO₂ actúa como el SrO, aumenta T_G y reduce T_F y T_S.

Ejemplo de realización 2:

[0088] Para aclarar las influencias de las proporciones según la invención de los óxidos SrO, CuO, ZrO₂ en la temperatura de transformación y la temperatura de formación de fibras, se produjeron además las siguientes siete masas fundidas de vidrio. De la Tabla 2 se desprenden las composiciones correspondientes para los vidrios con los números 8 a 13. Como agente de afino se añadió a las masas fundidas de vidrio en cada caso exclusivamente sulfato de bario en una proporción de un 0,4% en peso, en relación con la proporción total de BaO.

[0089] La tabla 2 muestra los resúmenes químicos del vidrio de tres fibras de vidrio de aluminosilicato comercialmente disponibles (vidrios de referencia) en comparación con siete ejemplos de composiciones del vidrio de fibras de vidrio de aluminosilicato resistentes a la temperatura según la invención (nº de vidrio: 7-13). Todos los datos son en% en peso.

[0090] La adición de ZrO₂ (0,3% en peso en nº de vidrio 8) aumenta T_G y lleva al mismo tiempo también a un aumento de T_F. Mediante la adición de SrO (4,0% en peso en nº de vidrio: 10) puede reducirse T_S de forma significativa a 1.363° C, aumentando al mismo tiempo T_G ligeramente. Si se emplean ambos óxidos en combinación (véase nº de vidrio: 11 y 12), sus efectos en T_G, T_F y T_L dependen de la proporción total respectiva de la composición

de vidrio, permitiendo la adición de CuO (0,1% en peso en nº de vidrio: 13) un ajuste fino de las temperaturas características.

[0091] Además, el nº de vidrio: 11 contiene TiO₂ en una concentración total de un 8,3% en peso, con lo que se aumenta T_G y al mismo tiempo se reducen la temperatura de fusión y la temperatura de formación de fibras.

5

Tabla 2: Influencia de los óxidos en los valores característicos de temperatura de vidrios

Componente	Ejemplos de realización nº de vidrio:							Vidrios de referencia		
	7	8	9	10	11	12	13	ECR	Vidrio clase E	Vidrio clase C
SiO ₂	58,3	56,0	58,2	52,5	46,0	54,5	54,5	59,2	53,4	68,3
Al ₂ O ₃	13,5	15,2	15,4	15,5	12,0	14,8	14,8	14,1	14,8	2,8
Fe ₂ O ₃	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,1
Na ₂ O	0,0	0,2	0,2	0,0	0,0	0,2	0,2	0,1	0,2	13,7
K ₂ O	0,6	0,7	0,7	0,7	0,6	0,7	0,7	0,6	0,2	3,0
CaO	22,0	22,0	20,0	22,0	20,0	20,4	20,3	22,8	22,4	5,4
MgO	0,6	0,6	0,6	0,5	0,6	0,6	0,6	0,3	0,1	5,0
TiO ₂	2,6	2,6	2,6	2,4	8,3	3,5	3,5	2,6	0,2	0,2
BaO	2,0	2,0	2,0	2,0	0,3	2,0	2,0	0	0	0
SrO				4,0	8,0	1,0	1,0	0	0	0
ZrO ₂		0,3			4,0	2,0	2,0	0	0	0
CuO							0,1	0	0	0
B ₂ O ₃								0	8,5	1,5
T _G [° C]	757	765	760	764	763	772	763	753	675	527
T _F [° C]	1.161	1.186	1.212	1.151	1.127	1.230	1.215	1.285	1.156	1.011
T _S [° C]	1.449	1.421	1.482	1.363	1.350	1.450	1.448	1.458	1.345	1.425

Ejemplo de realización 3 - Determinación de la resistencia a la rotura residual tras una carga térmica

10 **[0092]** Para determinar la resistencia a la rotura inicial se ensayan tejidos de prueba en una determinación triple en forma de tiras (cada una 5 x 30 cm en dirección de urdimbre o 5 x 30 cm en dirección de trama) en una máquina de ensayo de rotura (Zwick GmbH & Co. KG) con una fuerza de rotura máx. de 10 kN con una distancia de 10 cm entre los dispositivos de apriete y una velocidad de avance constante de 100 mm/min y se calcula el valor medio de 3 tejidos de prueba.

15

Carga térmica

20 **[0093]** Para determinar la resistencia a la temperatura, los tejidos de prueba se tratan en forma de tiras (5 x 30 cm; hilos de vidrio de 9 µm) en un armario térmico a 400° C durante 1 h. A continuación, los tejidos de prueba se sacan del armario térmico y se enfrían a temperatura ambiente hasta aproximadamente los 20° C.

[0094] De acuerdo con lo arriba mencionado, se tratan en cada caso tejidos de prueba en forma de tiras (5 x 30 cm; hilos de vidrio de 9 µm) en un armario térmico a 500° C, 600° C, 650° C, 700° C, 750° C u 800° C durante, en cada caso, 1 h y a continuación se enfrían a temperatura ambiente hasta aproximadamente los 20° C.

25 **[0095]** La comprobación de la resistencia a la rotura residual de los tejidos de prueba tratados térmicamente y enfriados se realiza análogamente a la determinación de la resistencia a la rotura inicial.

[0096] En la tabla 3 siguiente figuran los valores de resistencia a la rotura relativa para las distintas temperaturas, suponiéndose una resistencia a la rotura inicial de un 100% y calculándose las resistencias a la rotura residuales relativas [en%] como porcentajes con respecto a la resistencia a la rotura inicial.

[0097] Como referencias se utilizaron tejidos de prueba de vidrio clase E o vidrio clase ECR.

30

Tabla 3: Resistencia a la rotura residual relativa [en%] tras una carga térmica

Vidrio	400° C	600° C	650° C	700° C	750° C	800° C
Vidrio clase E	13	8	6	1	-	-
ECR	19	10	10	9	5	-
Nº de vidrio: 8	20	15	14	14	11	1

[0098] La tabla 3 muestra que la resistencia a la rotura residual relativa de los tres tejidos de prueba disminuye con el aumento de la carga térmica (de 400 a 700° C). Mientras que los tejidos de prueba de vidrio clase E no presentan ninguna resistencia residual tras una carga térmica de 750° C, los tejidos de prueba de vidrio clase ECR presentan aún una resistencia a la rotura residual relativa de un 5% en relación con la resistencia a la rotura inicial. Además, los tejidos de prueba obtenidos a partir de fibras de vidrio de la composición según la invención presentan tras una carga térmica de 750° C una resistencia a la rotura residual relativa de un 11%, y tras una carga térmica de 800° C aún una resistencia a la rotura residual relativa remanente de un 1%, en relación con la resistencia a la rotura inicial.

Ejemplo de realización 4 - Resistencia a los álcalis

[0099] Análogamente al ejemplo de realización 3, se determinaron las resistencias a la rotura iniciales de los tejidos de fibras de vidrio obtenidos a partir de fibras de vidrio según la invención del nº de vidrio: 8 (véase la Tabla 2, ejemplo de realización 2) con una velocidad de avance constante de (50 ± 5) mm/min. Como referencias se utilizaron en cada caso tejidos de prueba de vidrio clase E o fibras de vidrio clase ECR.

Tratamiento de corta duración con álcalis según DIN EN 13496:1999-06

[0100] Para determinar la resistencia a la rotura residual tras un tratamiento de corta duración con álcalis según DIN EN 13496:1999-06, los tejidos de prueba se sumergen en dirección de trama en forma de tiras (5 cm x 30 cm; hilos de vidrio de 9 µm) durante 24 horas a una temperatura de (60 ± 2)° C en una solución alcalina (1 g NaOH, 4 g KOH, 0,5 g Ca(OH)₂ en un litro de agua destilada) y se almacenan. La determinación de la resistencia a los álcalis se realiza por cada tejido de prueba respectivamente como determinación séptuple.

[0101] Como referencia, los tejidos de prueba respectivos se almacenan en condiciones ambientales durante al menos 24 h a (23 ± 2)° C y con un (50 ± 5)% de humedad relativa del aire.

[0102] Tras el almacenamiento en la solución alcalina, los tejidos de prueba se lavan con agua corriente del grifo a una temperatura de (20 ± 5)° C hasta que el valor pH en la superficie, medido con un papel indicador de pH, es inferior a un pH 9. A continuación, los tejidos de prueba se almacenan durante 1 h en ácido clorhídrico al 0,5%. Tras este almacenamiento, los tejidos de prueba se lavan sin moverlos mucho en agua corriente del grifo hasta que se alcanza un valor pH de 7, medido con papel indicador de pH. Los tejidos de prueba se secan durante 60 min a (60 ± 2)° C y a continuación al menos 24 h a (23 ± 2)° C con un (50 ± 5)% de humedad relativa del aire, antes de someterlos a ensayo.

[0103] Para determinar la resistencia a la rotura residual (véase la Tabla 4), los tejidos de prueba se sujetan en la máquina de ensayo de rotura y se estiran a una velocidad de avance constante de (50 ± 5) mm/min hasta la rotura del tejido de prueba. Durante el ensayo se determinan la fuerza en newtons y la deformación longitudinal en milímetros.

[0104] Tras el tratamiento con álcalis según DIN EN 13496:1999-06 se determinó para todos los tejidos de prueba una resistencia a la rotura residual relativa comparable de un 75% o un 76%.

Tratamiento de larga duración con álcalis según ETAG 004

[0105] La resistencia a largo plazo de los tejidos de prueba (tejidos) a los álcalis se determina según ETAG 004 (edición 08/2011), sección 5.6.7.1.2. Para ello, los tejidos de prueba se sumergen en dirección de trama en forma de tiras (5 cm x 5 cm; hilos de vidrio de 9 µm) con la composición de vidrio según la invención según el nº de vidrio 8 (véase la Tabla 2) durante 28 días en una solución alcalina (1 g NaOH, 4 g KOH, 0,5 g Ca(OH)₂ en un litro de agua destilada) a (28 ± 2)° C.

[0106] Después, los cuerpos de prueba se lavan sumergiéndolos cinco minutos en una solución ácida (5 ml de HCl al 35% diluido en 4 litros de agua) y a continuación se colocan sucesivamente en 3 baños de agua (de 4 litros cada uno). Los tejidos de prueba se dejan 5 minutos en cada baño de agua.

[0107] A continuación, los tejidos de prueba se secan durante 48 horas a (23 ± 2)° C con un (50 ± 5)% de humedad relativa del aire. Las resistencias a la rotura residuales determinadas tras el tratamiento con álcalis figuran en la Tabla 4. En el caso de las rejillas de vidrio textil, la resistencia a la rotura residual ha de ser de al menos un 50% de la resistencia a la rotura inicial.

[0108] Para los tejidos de prueba obtenidos a partir de las fibras de vidrio según la invención del nº de vidrio: 8 (1.618,6 N/5 cm) se determinó, con un 69%, una resistencia a la rotura residual relativa comparable a la del tejido de prueba obtenido a partir de vidrio clase ECR (1.488,4 N/5 cm o 70%). En cambio, los tejidos de prueba obtenidos a partir de vidrio clase E mostraron sólo una resistencia a la rotura residual relativa de un 64% en relación con los tejidos de prueba correspondientemente no tratados.

[0109] Cabe destacar como particularmente ventajosa la mayor resistencia a la rotura inicial de las fibras de vidrio según la invención en relación con las fibras de vidrio obtenidas a partir de vidrio clase E o de vidrio clase ECR, como se desprende de la comparación del nº de vidrio: 8 en relación con el vidrio clase E y el vidrio clase ECR.

Tabla 4: Resistencia a la rotura residual relativa [en%] tras sometimiento a álcalis

Vidrio	Resistencia a la rotura inicial [N/5 cm]	Resistencia a la rotura residual tras 24 h, 60° C DIN EN 13496, [N/5 cm] / [%]	Resistencia a la rotura residual tras 28 d, almacenamiento ETAG 004, [N/5 cm] / [%]
Vidrio clase E	1.986,7	1.484,4 / 75	1.264,8 / 64
ECR	1.952,5	1.607,4 / 76	1.488,4 / 70
Nº de vidrio: 8	2.345,5	1.769,0 / 75	1.618,6 / 69

REIVINDICACIONES

1. Fibra de vidrio de aluminosilicato resistente a la temperatura, con la siguiente composición:

5	52-60%	en peso	SiO ₂
	14-16%	en peso	Al ₂ O ₃
	< 0,4%	en peso	Fe ₂ O ₃
	0,03-0,3%	en peso	Na ₂ O
	0,3-0,7%	en peso	K ₂ O
10	20-22%	en peso	CaO
	0,4-0,8%	en peso	MgO
	1-5%	en peso	TiO ₂
	0,5-3%	en peso	BaO
	0-2%	en peso	SrO
15	0-3%	en peso	ZrO ₂
	0-1%	en peso	CuO

siendo la proporción total de los óxidos de metal alcalino Na₂O y K₂O en conjunto como máximo de un 1,0% en peso,

20 estando la proporción total de los óxidos SrO, CuO, ZrO₂ en un intervalo entre un 0,1 y un 4,0% en peso y presentando la fibra de vidrio de aluminosilicato resistente a la temperatura una temperatura de transformación > 760° C y una temperatura de formación de fibras < 1.260° C, hallándose la resistencia a la rotura residual de la fibra de vidrio de aluminosilicato resistente a la temperatura con un diámetro en un intervalo entre 9 y 15 μm, después de una carga térmica de 760° C, en un intervalo entre un 10% y un 15% en relación con la resistencia a la rotura inicial a temperatura ambiente.

2. Fibra de vidrio de aluminosilicato resistente a la temperatura según la reivindicación 1, caracterizada por que presenta Na₂O en una proporción de como máximo un 0,25% en peso.

30 3. Fibra de vidrio de aluminosilicato resistente a la temperatura según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que presenta SiO₂ en una proporción en un intervalo de un 54,0 a un 58,0% en peso.

35 4. Fibra de vidrio de aluminosilicato resistente a la temperatura según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que presenta MgO en una proporción de un 0,5 a un 0,8% en peso y Fe₂O₃ en una proporción de como máximo un 0,3% en peso.

5. Fibra de vidrio de aluminosilicato resistente a la temperatura según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que se presenta en forma de filamentos o en forma de fibras cortadas.

40 6. Procedimiento para producir una fibra de vidrio de aluminosilicato resistente a la temperatura según una de las reivindicaciones 1 a 5, que presenta las etapas siguientes:

a. poner a disposición una masa fundida de vidrio que presenta las siguientes proporciones de óxidos:

45	52-60%	en peso	SiO ₂
	14-16%	en peso	Al ₂ O ₃
	< 0,4%	en peso	Fe ₂ O ₃
	0,03-0,3%	en peso	Na ₂ O
	0,3-0,7%	en peso	K ₂ O
	20-22%	en peso	CaO
50	0,4-0,8%	en peso	MgO
	1-5%	en peso	TiO ₂
	0,5-3%	en peso	BaO
	0-2%	en peso	SrO
	0-3%	en peso	ZrO ₂
55	0-1%	en peso	CuO

siendo la proporción total de los óxidos de metal alcalino Na₂O y K₂O en conjunto como máximo de un 1,0% en peso,

60 estando la proporción total de los óxidos SrO, CuO, ZrO₂ en un intervalo de un 0,1 a un 4,0% en peso,

- b. transformar la masa fundida en filamentos o fibras cortadas,
- c. enfriar los filamentos o fibras cortadas obtenidos,
- d. bobinar los filamentos o producir textiles planos,
- e. secar los filamentos o fibras cortadas o textiles planos obtenidos.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que en la puesta a disposición de la masa fundida de vidrio se añade una parte de la proporción total de BaO en forma de sulfato de bario en una proporción de un 0,4% en peso.
- 5 8. Procedimiento según la reivindicación 6 o 7, caracterizado por que los filamentos y las fibras cortadas obtenidos a partir de la masa fundida de vidrio se tratan con un apresto.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado por que el apresto contiene sustancias inorgánicas.
- 10 10. Utilización de una fibra de vidrio de aluminosilicato resistente a la temperatura obtenida según una de las reivindicaciones 1 a 5 o según una de las reivindicaciones 6 a 9 para producir fibras de vidrio, hilos retorcidos, telas no tejidas, tejidos o textiles planos resistentes a la tracción para catalizadores, filtros u otros productos de fibras.
- 15 11. Utilización según la reivindicación 10, caracterizada por que los tejidos se componen de fibras de vidrio de aluminosilicato resistentes a la temperatura que están térmicamente desprovistas de apresto encoladas y dotadas de un acabado.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

5 La lista de referencias citada por el solicitante lo es solamente para utilidad del lector, no formando parte de los documentos de patente europeos. Aún cuando las referencias han sido cuidadosamente recopiladas, no pueden excluirse errores u omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad a este respecto.

Documentos de patente citado en la descripción

- WO 9639362 A [0014]
- DE 2320720 A1 [0014]
- US 3847627 A [0015]
- EP 2321231 A1 [0016]

10 **Bibliografía no de patentes citada en la descripción**

- External Thermal Insulation Composite Systems with Rendering. August 2011 [0042]
- ETAG 004. August 2011 [0105]