

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 725 905**

51 Int. Cl.:

C03C 3/087 (2006.01)

C03C 13/00 (2006.01)

C03C 3/095 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.12.2014 PCT/CN2014/095400**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.03.2016 WO16045221**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.12.2014 E 14902825 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019 EP 3181530**

54 Título: **Composite de fibra de vidrio, fibra de vidrio asociada y material composite de la misma**

30 Prioridad:

22.09.2014 CN 201410486801

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

30.09.2019

73 Titular/es:

**JUSHI GROUP CO., LTD. (100.0%)
669 Wenhua Rd. (South), Jushi Science &
Technology Building, Tongxiang Economic
Development Zone
Tongxiang, Zhejiang 314500, CN**

72 Inventor/es:

**CAO, GUORONG;
XING, WENZHONG;
ZHANG, LIN y
GU, GUIJIANG**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 725 905 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

Composite de fibra de vidrio, fibra de vidrio asociada y material composite de la misma

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una composición, y una fibra de vidrio y un material composite de la misma, específicamente, a una composición de fibra de vidrio, y una fibra de vidrio y un material composite de la misma.

Antecedentes de la invención

10 La fibra de vidrio es un material de fibra inorgánica y se puede usar para reforzar las resinas para producir materiales composites con buen rendimiento. Como material de base de refuerzo para materiales composites avanzados, las fibras de vidrio de alto rendimiento se usaron originalmente principalmente en la industria de defensa nacional, tal como la industria aeronáutica, aeroespacial y militar. Con el progreso de la ciencia y la tecnología y el desarrollo de la economía, las fibras de vidrio de alto rendimiento se han usado ampliamente en campos civiles e industriales tales como motores, palas eólicas, vasos a presión, tuberías de aceite en alta mar, aparatos deportivos e industria automotriz.

15 Desde que EE. UU. desarrolló fibra de vidrio S-2, diferentes países han competido en el desarrollo de fibras de vidrio de alto rendimiento con diversas composiciones, por ejemplo, la fibra de vidrio R desarrollada por Francia, la fibra de vidrio HiPer-tex desarrollada por los EE. UU., y la fibra de vidrio de alta resistencia 2# desarrollada por China. Las composiciones de vidrio originales de alto rendimiento se basaron en un sistema de MgO-Al₂O₃-SiO₂ y una solución típica fue el vidrio S-2 de los EE. UU. Sin embargo, la producción de vidrio S-2 es excesivamente difícil, ya que su temperatura de formación es de hasta aproximadamente 1571 °C y su temperatura de liquidus de hasta 1470 °C y, por lo tanto, es difícil realizar una producción industrial a gran escala.

20 Posteriormente, para reducir la temperatura de fusión y la temperatura de formación del vidrio para satisfacer mejor las necesidades de la producción a gran escala con hornos revestidos refractarios, las grandes empresas extranjeras desarrollaron sucesivamente vidrios de alto rendimiento basados en un sistema MgO-CaO-Al₂O₃-SiO₂. Las soluciones típicas fueron el vidrio R de Francia y el vidrio HiPertex de los EE.UU., que fueron una compensación para la escala de producción al sacrificar algunas de las propiedades del vidrio. Sin embargo, como estas soluciones diseñadas eran demasiado conservadoras, especialmente el contenido de Al₂O₃ se mantuvo más del 20 %, preferentemente el 25 %, la producción de vidrio sigue siendo muy difícil. Aunque se logró la producción a pequeña escala con hornos revestidos refractarios, la eficiencia de producción fue baja y la relación costo-rendimiento de los productos no fue alta. El vidrio R tradicional es difícil de fibrizar, ya que su temperatura de formación es de hasta aproximadamente 1410 °C y su temperatura de liquidus de hasta 1330 °C, lo que dificulta la atenuación de la fibra de vidrio y, en consecuencia, la producción industrial a gran escala.

35 La fibra de vidrio de alta resistencia 2# comprende principalmente SiO₂, Al₂O₃ y MgO, y también se introducen determinadas cantidades de Li₂O, B₂O₃, CeO₂ y Fe₂O₃. También tiene una alta resistencia y un alto módulo y su temperatura de formación es de solo 1245 °C y su temperatura de liquidus es de 1320 °C. Ambas temperaturas son mucho más bajas que las de fibra de vidrio S. Sin embargo, dado que su temperatura de formación es más baja que su temperatura de liquidus, que es desfavorable para el control de la atenuación de la fibra de vidrio, la temperatura de formación debe incrementarse y se deben usar puntas especialmente diseñadas para evitar que se produzca un fenómeno de cristalización de vidrio en el procedimiento de atenuación de la fibra. Esto causa dificultades en el control de la temperatura y también dificulta la producción industrial a gran escala.

40 Además, hay un tipo mejorado de fibra de vidrio R, y su resistencia y módulo son mucho más altos que los de la fibra de vidrio E tradicional y sus condiciones de fusión y formación son mejores que las de la fibra de vidrio R tradicional. Sin embargo, este tipo de vidrio R tiene un alto riesgo de desvitrificación. Además, dado que se introduce demasiado Li₂O, no solo disminuye la estabilidad química del vidrio, sino que también su costo de materia prima aumenta significativamente. Por lo tanto, tampoco es adecuado para la producción industrial a gran escala.

45 El documento JP 2011 162 415 A desvela una composición de fibra de vidrio adecuada para mezclarse con una resina de policarbonato.

Sumario de la invención

50 Uno de los fines de la presente invención es proporcionar una composición de fibra de vidrio de alto rendimiento que pueda resolver cualquiera de los problemas mencionados anteriormente y se pueda usar como material de base de refuerzo para materiales composites avanzados. Dicha composición de fibra de vidrio no solo garantiza que la fibra de vidrio hecha a partir de la misma tenga mayores propiedades mecánicas, una menor temperatura de cristalización y un menor riesgo de cristalización, y también mejora en gran medida el índice de refracción del vidrio y puede bloquear significativamente los rayos dañinos para los cuerpos humanos.

55 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de fibra de vidrio que comprende los siguientes componentes expresados como porcentaje en peso:

ES 2 725 905 T3

SiO ₂	58-63 %
Al ₂ O ₃	13-17 %
CaO	6-11,8 %
MgO	7-11 %
SrO	3,05-8 %
Na ₂ O+K ₂ O+Li ₂ O	0,1-2 %
Fe ₂ O ₃	0,1-1 %
CeO ₂	0-1 %
TiO ₂	0-2 %

en la que, una relación de porcentaje en peso C1 = (MgO + SrO)/CaO es mayor que 1.

En la que, una relación de porcentaje en peso C2 = MgO/SrO es mayor que 2.

En la que, una relación de porcentaje en peso C3 = K₂O/(Na₂O+Li₂O) es de 0,8-1,5, y el intervalo de la relación de porcentaje en peso C4 = Li₂O/ Na₂O es de 1-4.

En la que, una relación de porcentaje en peso C1 = (MgO + SrO)/CaO es de 1,05-1,85.

- 5 En la que, el contenido de CeO₂ en porcentaje en peso es del 0,02-0,4 %, o el contenido de CaO en porcentaje en peso es del 8-11 %.

En la que, la composición comprende los siguientes componentes expresados como porcentaje en peso:

SiO ₂	59-62 %
Al ₂ O ₃	14-16,5 %
CaO	8-11 %
MgO	8-10 %
SrO	3,05-5 %
Na ₂ O+K ₂ O+Li ₂ O	0,1-2 %
Fe ₂ O ₃	0,1-1 %
CeO ₂	0-1 %
TiO ₂	0-2 %

en la que, una relación de porcentaje en peso C1 = (MgO + SrO)/CaO es de 1,05-1,85;
una relación de porcentaje en peso C2 = MgO/SrO es mayor que 2.

En la que, la composición comprende los siguientes componentes expresados como porcentaje en peso:

SiO ₂	59-62 %
Al ₂ O ₃	14-16,5 %
CaO	8-11 %
MgO	8-10 %
SrO	3,1-4,5 %
Na ₂ O+K ₂ O+Li ₂ O	0,1-2 %
Fe ₂ O ₃	0,1-1 %
CeO ₂	0,02-0,4 %
TiO ₂	0,1-1,5 %

en la que, una relación de porcentaje en peso C1 = (MgO + SrO)/CaO es mayor que 1;
una relación de porcentaje en peso C2 = MgO/SrO es mayor que 2;
una relación de porcentaje en peso C3 = K₂O/(Na₂O+Li₂O) es de 0,8-1,5;
una relación de porcentaje en peso C4 = Li₂O/Na₂O es de 1-4.

En la que, la composición comprende los siguientes componentes expresados como porcentaje en peso:

SiO ₂	59-62 %
Al ₂ O ₃	14-16,5 %
CaO	8-11 %
MgO	8-10 %

(continuación)

SrO	3,1-4,5 %
Na ₂ O+K ₂ O+Li ₂ O	0,1-2 %
Fe ₂ O ₃	0,1-1 %
TiO ₂	0,1-1,5 %

en la que, una relación de porcentaje en peso C1 = (MgO + SrO)/CaO es de 1,05-1,85;

una relación de porcentaje en peso C2 = MgO + SrO es de 2,05-3,0;

una relación de porcentaje en peso C3 = K₂O/(Na₂O+Li₂O) es de 0,85-1,25;

una relación de porcentaje en peso C4 = Li₂O/Na₂O es de 1,5-3,0.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona una fibra de vidrio producida con dicha composición de fibra de vidrio.

5 De acuerdo con otro aspecto más de la presente invención, se proporciona un material composite que incorpora dicha fibra de vidrio.

10 Al usar la combinación de componentes con las proporciones anteriores, la composición de fibra de vidrio de la presente invención no solo garantiza las propiedades mecánicas del vidrio R, sino que también mejora en gran medida el índice de refracción del vidrio y protege significativamente contra los rayos dañinos para los seres humanos, y reduce aún más el riesgo de cristalización y los costos de producción, lo que la hace más adecuada para la producción a gran escala con hornos revestidos refractarios.

De forma específica, la composición de fibra de vidrio de acuerdo con la presente invención comprende los siguientes componentes expresados como porcentaje en peso:

En la que, la composición comprende los siguientes componentes expresados como porcentaje en peso:

SiO ₂	58-63 %
Al ₂ O ₃	13-17 %
CaO	6-11,8 %
MgO	7-11 %
SrO	3,05-8 %
Na ₂ O+K ₂ O+Li ₂ O	0,1-2 %
Fe ₂ O ₃	0,1-1 %
CeO ₂	0-1 %
TiO ₂	0-2 %

en la que, una relación de porcentaje en peso C1 = (MgO + SrO)/CaO es mayor que 1.

El efecto y contenido de cada componente en dicha composición de fibra de vidrio se describe a continuación:

15 SiO₂ es un óxido principal que forma la red de vidrio y tiene el efecto de estabilizar todos los componentes. En la composición de fibra de vidrio de la presente invención, el intervalo de contenido restringido de SiO₂ es del 58-63 %. El contenido de SiO₂ que es demasiado bajo afectará las propiedades mecánicas del vidrio; el contenido de SiO₂ que es demasiado alto hará que la viscosidad del vidrio sea excesivamente alta, lo que dará lugar a problemas de fusión y clarificación. Preferentemente, el intervalo de contenido de SiO₂ puede ser del 59-62 %.

20 Al₂O₃ es otro óxido que forma la red de vidrio. Cuando se combina con SiO₂, puede tener un efecto importante en las propiedades mecánicas del vidrio y un efecto significativo en la prevención de la separación de la fase del vidrio y en la resistencia al agua. El intervalo de contenido restringido de Al₂O₃ en la composición de fibra de vidrio de la presente invención es del 13-17 %. El contenido de Al₂O₃ que es demasiado bajo aumentará la temperatura de liquidus, y además, disminuirá las propiedades mecánicas y la resistencia al agua del vidrio; el contenido de Al₂O₃ que es demasiado alto hará que la viscosidad del vidrio sea excesivamente alta, lo que dará lugar a problemas de fusión y clarificación, y aumentará el riesgo de desvitrificación del vidrio. Preferentemente, el contenido de Al₂O₃ puede ser del 14-16,5 %.

30 La composición de fibra de vidrio de la presente invención usa el efecto alcalinotérreo mixto ternario de CaO, MgO y SrO. En general, el efecto alcalinotérreo mixto binario de CaO y MgO es bien conocido por los expertos en la técnica, mientras que el efecto alcalinotérreo mixto ternario de CaO, MgO y SrO, especialmente cuando el contenido de CaO + MgO + SrO supera el 15 % y el contenido de SrO supera el 3 %, apenas se ha indicado. La siguiente es una descripción detallada del efecto alcalinotérreo mixto ternario de CaO, MgO y SrO en la presente invención y cómo se determinan los contenidos de estos tres componentes respectivamente.

35 En primer lugar, a modo de comparación, se describe brevemente el efecto alcalinotérreo mixto binario de CaO y MgO. El CaO principalmente tiene el efecto de regular la viscosidad del vidrio y controlar la cristalización del vidrio.

El MgO tiene un efecto similar y desempeña un papel significativo en el aumento del módulo de vidrio. Al determinar racionalmente la relación de contenido de CaO a MgO y aprovechar el crecimiento competitivo entre los dos cristales, es decir, anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_3$) y diópsido ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), el crecimiento de los dos cristales se retrasa, por lo que se logra el objetivo de reducir el riesgo de desvitrificación.

5 Los investigadores descubren en una gran cantidad de experimentos e investigaciones que, cuando sus relaciones son racionales, el efecto técnico del efecto alcalinotérreo mixto ternario de CaO, MgO y SrO es mejor que el del efecto alcalinotérreo mixto binario de CaO y MgO. Esto se debe a que, a medida que más iones de metales alcalinotérreos con diferente radio participan en el procedimiento de reemplazo, se forma más fácilmente una estructura compacta de apilamiento y, por lo tanto, el vidrio tiene mejores propiedades mecánicas, ópticas y de resistencia a la corrosión. En cuanto al CaO, MgO y SrO introducidos en la composición de fibra de vidrio de la invención, para lograr una estructura de apilamiento compacta, la correspondencia entre los números de tres tipos de iones, es decir, Ca^{2+} , Mg^{2+} y Sr^{2+} , en la presente invención se vuelve muy importante. Dados que los radios iónicos de Mg^{2+} , Ca^{2+} y Sr^{2+} secuencialmente se vuelven más grandes, los iones con el radio más pequeño y aquellos con el radio más grande deben emparejarse bien. La investigación muestra que, cuando se introduce una cantidad adecuada de SrO en la composición de fibra de vidrio y la relación de $(\text{MgO} + \text{SrO})/\text{CaO}$ se ajusta racionalmente, la tendencia y la velocidad de la cristalización del vidrio se pueden controlar efectivamente, y una determinada cantidad de SrO se introduce solo cuando el contenido de MgO es relativamente alto. Una relación de MgO/SrO dentro de un intervalo razonable mejora en gran medida el efecto alcalinotérreo mixto. Por lo tanto, al tomar CaO, MgO y SrO como parámetros para controlar las propiedades mecánicas, ópticas y de cristalización de la fibra de vidrio, esta solicitud determina los contenidos de estos tres componentes en los sistemas de vidrio correspondientes para lograr mejores propiedades mecánicas y ópticas y una menor temperatura y riesgo de cristalización.

Además, en comparación con los vidrios tradicionales que usan el efecto binario alcalinotérreo, la composición del vidrio en esta solicitud tiene un contenido relativamente bajo de CaO, que no solo puede ayudar a producir una velocidad moderada de endurecimiento del vidrio fundido y mejorar la eficiencia de formación de la fibra de vidrios de alto rendimiento, sino también a hacer una estructura ternaria más compacta usando un mayor contenido de MgO para que coincida con SrO. Sin embargo, el contenido de CaO no puede ser demasiado bajo, de lo contrario, el crecimiento competitivo entre los cristales de anortita y diópsido perderá el equilibrio, lo que aumenta el riesgo de desvitrificación.

Además, en la premisa de un contenido total relativamente alto de óxidos de metales alcalinotérreos en la presente invención, el contenido de MgO se incrementa adecuadamente para introducir SrO más efectivamente, lo que puede fortalecer significativamente el efecto sinérgico de estos dos componentes. La investigación muestra que, en un sistema de vidrio con un alto contenido de óxidos de metales alcalinotérreos, y cuando el contenido de SrO se mantiene por encima del 3 %, especialmente entre el 3,05-8 %, el efecto sinérgico de SrO y MgO no solo mejorará eficazmente el índice de refracción del vidrio, sino que también protege significativamente contra los rayos dañinos, por ejemplo, rayos X, rayos γ y rayos β , para los seres humanos. Preferentemente, el intervalo de contenido de SrO puede ser del 3,05-5 %, y más preferentemente del 3,1-4,5 %.

Por lo tanto, la presente invención considera de forma exhaustiva el efecto alcalinotérreo mixto ternario de CaO, MgO y SrO y selecciona un contenido adecuado de SrO para poder lograr mayores propiedades mecánicas y una menor temperatura y riesgo de cristalización, mejorar efectivamente el índice de refracción del vidrio y proteger significativamente contra rayos dañinos para los seres humanos. En la composición de fibra de vidrio de la presente invención, el intervalo de contenido restringido de CaO es del 6-11,8 %, MgO es del 7-11 % y SrO es del 3,05-8 %, y una relación de porcentaje en peso $C1 = (\text{MgO} + \text{SrO})/\text{CaO}$ es superior a 1. Preferentemente, el intervalo de contenido restringido de CaO puede ser del 8-11 %, MgO es del 8-10 % y SrO es del 3,05-5 %, y más preferentemente el intervalo de contenido restringido de SrO puede ser del 3,1-4,5 %. Preferentemente, la relación de porcentaje en peso $C1 = (\text{MgO} + \text{SrO})/\text{CaO}$ puede ser de 1,05-1,85.

La investigación de los investigadores muestra que, desde la perspectiva del reemplazo simple, en comparación con el CaO, el SrO puede mejorar la resistencia a la compresión y el índice de refracción del vidrio y la diferencia en su efecto sobre la velocidad de endurecimiento del vidrio fundido (trabajabilidad) es grande; en comparación con MgO, SrO puede mejorar la resistencia a la tracción, el módulo elástico y el índice de refracción del vidrio, y la diferencia en su efecto sobre la velocidad de endurecimiento del vidrio fundido es pequeña. Al mismo tiempo, teniendo en cuenta la correspondencia entre los tamaños de iones, es adecuado controlar la relación de la suma de SrO y MgO a CaO. Los inventores han descubierto que, cuando $C1$ se establece en más de 1, especialmente entre 1,05-1,85, las propiedades mecánicas y el índice de refracción del vidrio han mejorado especialmente de manera significativa por un lado y, por otro lado, la temperatura de cristalización y el grado del vidrio han disminuido especialmente notablemente. Los inventores creen que esto quizás se deba a que el apilamiento de los óxidos alcalinotérreos ternarios es tan compacto con el intervalo mencionado anteriormente que la estructura de vidrio se vuelve especialmente estable, lo que resulta en una mejora inesperada de las propiedades del vidrio.

Los efectos beneficiosos específicos que se logran al hacer un uso completo de la sinergia de CaO, MgO y SrO y al seleccionar los intervalos de contenido adecuados para cada uno de ellos y las relaciones entre ellos se explicarán a través de los valores determinados de los parámetros pertinentes que figuran en las tablas de los ejemplos

detallados de aquí en adelante.

5 El vidrio tendrá un índice de refracción mejorado y un mejor efecto de protección contra los rayos dañinos para los seres humanos cuando se determinen los contenidos de CaO, MgO y SrO respectivamente, la relación C1 se controla y, además, la relación de MgO a SrO se establece dentro de un determinado intervalo. En la presente invención, por ejemplo, una relación de porcentaje en peso C2 = MgO/SrO puede ser mayor que 2, preferentemente entre 2,05-3,0.

10 Tanto el K₂O como el Na₂O pueden reducir la viscosidad del vidrio y son buenos agentes fundentes. Reemplazar Na₂O con K₂O mientras se mantiene sin cambios la cantidad total de óxidos de metales alcalinos puede reducir la tendencia de cristalización del vidrio, mejorar el rendimiento de la formación de fibras y también reducir la tensión superficial del vidrio fundido y mejorar el rendimiento de fusión del vidrio. Una pequeña cantidad de Li₂O también se introduce en la presente invención. En comparación con Na₂O y K₂O, Li₂O no solo puede reducir significativamente la viscosidad del vidrio, lo que mejora el rendimiento de fusión del vidrio, sino que también ayuda a mejorar notablemente las propiedades mecánicas del vidrio. Sin embargo, la cantidad introducida de metales alcalinos debe limitarse para evitar reducir la estabilidad química del vidrio. Por lo tanto, en la composición de fibra de vidrio de la presente invención, el intervalo de contenido restringido de Na₂O+K₂O+Li₂O es del 0,1-2 %, en la que la relación de porcentaje en peso C3 = K₂O/(Na₂O+Li₂O) puede ser de 0,8-1,5, y la relación de porcentaje en peso C4 = Li₂O/Na₂O es de 1-4. Preferentemente, la relación de porcentaje en peso C3 = K₂O/(Na₂O+Li₂O) puede ser de 0,85-1,25, y la relación de porcentaje en peso C4 = Li₂O/Na₂O es de 1,5-3,0.

20 La introducción de Fe₂O₃ facilita la fusión del vidrio y también puede mejorar el rendimiento de cristalización del vidrio. Sin embargo, dado que los iones férricos y los iones ferrosos tienen un efecto colorante, la cantidad introducida debe ser limitada. Por lo tanto, en la composición de fibra de vidrio de la presente invención, el intervalo de contenido restringido de Fe₂O₃ es del 0,1-1 %.

25 El CeO₂ no solo puede producir un excelente efecto de clarificación no tóxico, sino también oxidar una porción de los iones ferrosos en iones férricos, y aclarar el color verde de la fibra de vidrio. Como los vidrios de alta resistencia de la técnica anterior son difíciles de aclarar y homogeneizar, a fin de garantizar la clarificación y homogeneizar la calidad de la masa fundida de vidrio, se introduce una cantidad adecuada de CeO₂ en la composición de fibra de vidrio de la presente invención. El intervalo de contenido restringido de CeO₂ en la presente invención es del 0~1 %. Preferentemente, el contenido de CeO₂ puede ser del 0,02-0,4 %.

30 El TiO₂ no solo puede reducir la viscosidad del vidrio a alta temperatura, sino que también tiene un determinado efecto fundente. Por lo tanto, en la composición de fibra de vidrio de la presente invención, el intervalo de contenido restringido de TiO₂ es del 0-2 %. Preferentemente, el intervalo de contenido de TiO₂ es del 0,1-1,5 %.

Además, la composición de fibra de vidrio de la presente invención permite la existencia de una pequeña cantidad de flúor. Sin embargo, teniendo en cuenta el gran impacto negativo del flúor en el medio ambiente, normalmente no se añade intencionalmente.

35 En la composición de fibra de vidrio de la presente invención, los efectos beneficiosos producidos por los intervalos de los componentes seleccionados mencionados anteriormente se explicarán a través de los datos experimentales específicos proporcionados a continuación.

Los siguientes son ejemplos de intervalos de contenido preferentes de los componentes contenidos en la composición de fibra de vidrio de acuerdo con la presente invención.

40 Ejemplo preferente 1

La composición de fibra de vidrio de acuerdo con la presente invención comprende los siguientes componentes expresados como porcentaje en peso:

SiO ₂	59-62 %
Al ₂ O ₃	14-16,5 %
CaO	8-11 %
MgO	8-10 %
SrO	3,05-5 %
Na ₂ O+K ₂ O+Li ₂ O	0,1-2 %
Fe ₂ O ₃	0,1-1 %
CeO ₂	0-1 %
TiO ₂	0-2 %

en la que, una relación de porcentaje en peso C1 = (MgO + SrO)/CaO es de 1,05-1,85; y una relación de porcentaje en peso C2 = MgO/SrO es mayor que 2.

Ejemplo preferente 2

La composición de fibra de vidrio de acuerdo con la presente invención comprende los siguientes componentes expresados como porcentaje en peso:

SiO ₂	59-62 %
Al ₂ O ₃	14-16,5 %
CaO	8-11 %
MgO	8-10 %
SrO	3,1-4,5 %
Na ₂ O+K ₂ O+Li ₂ O	0,1-2 %
Fe ₂ O ₃	0,1-1 %
CeO ₂	0,02-0,4 %
TiO ₂	0,1-1,5 %

en la que, una relación de porcentaje en peso C1 = (MgO + SrO)/CaO es mayor que 1;
 una relación de porcentaje en peso C2 = MgO/SrO es mayor que 2;
 una relación de porcentaje en peso C3 = K₂O/(Na₂O+Li₂O) es de 0,8-1,5; y
 una relación de porcentaje en peso C4 = Li₂O/Na₂O es de 1-4.

Ejemplo preferente 3

- 5 La composición de fibra de vidrio de acuerdo con la presente invención comprende los siguientes componentes expresados como porcentaje en peso:

SiO ₂	59-62 %
Al ₂ O ₃	14-16,5 %
CaO	8-11 %
MgO	8-10 %
SrO	3,1-4,5 %
Na ₂ O+K ₂ O+Li ₂ O	0,1-2 %
Fe ₂ O ₃	0,1-1 %
TiO ₂	0,1-1,5 %

en la que, una relación de porcentaje en peso C1 = (MgO + SrO)/CaO es de 1,05-1,85;
 una relación de porcentaje en peso C2 = MgO + SrO es de 2,05-3,0;
 una relación de porcentaje en peso C3 = K₂O/(Na₂O+Li₂O) es de 0,85-1,25; y
 una relación de porcentaje en peso C4 = Li₂O/Na₂O es de 1,5-3,0.

Descripción detallada de la invención

10 Con el fin de aclarar mejor los fines, soluciones técnicas y ventajas de los ejemplos de la presente invención, las soluciones técnicas en los ejemplos de la presente invención se describen clara y completamente a continuación por medio de los dibujos en los ejemplos. Obviamente, los ejemplos descritos en el presente documento son solo parte de los ejemplos de la presente invención y no son todos los ejemplos. Todas las demás realizaciones ejemplares obtenidas por un experto en la técnica sobre la base de los ejemplos en la presente invención sin realizar un trabajo creativo, estarán todas incluidas en el ámbito de protección de la presente invención. Lo que debe aclararse es que, 15 mientras no haya conflicto, los ejemplos y las características de los ejemplos en la presente solicitud pueden combinarse arbitrariamente entre sí.

El concepto básico de la presente invención es, haciendo un uso completo del efecto sinérgico de CaO, MgO y SrO, seleccionando un intervalo de contenido adecuado para cada uno de ellos y las relaciones entre ellos, y ajustando las proporciones para cantidades traza de otros componentes introducidos, se forma una fibra de vidrio con un índice de refracción mejorado y un excelente efecto de protección contra los rayos dañinos para los seres humanos.

20 De acuerdo con las realizaciones específicas mencionadas anteriormente, los valores de contenido específico de SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, SrO, Na₂O, K₂O, Fe₂O₃, Li₂O, CeO₂ y TiO₂ en la composición de fibra de vidrio de la presente invención se seleccionan para usarse en los ejemplos, que se comparan con las propiedades de los vidrios tradicionales E y R en términos de los siguientes cinco parámetros de propiedad,

(1) Temperatura de formación, la temperatura a la que se funde el vidrio tiene una viscosidad de 10³ poise.

25 (2) Temperatura de liquidus, la temperatura a la cual los núcleos de cristal comienzan a formarse cuando la fusión del vidrio se enfría, es decir, la temperatura límite superior para la cristalización del vidrio.

(3) Valor de ΔT , que es la diferencia entre la temperatura de formación y la temperatura de liquidus e indica el intervalo de temperatura en el que se puede realizar el estirado de la fibra.

(4) Resistencia del filamento, la resistencia a la tracción que puede soportar un filamento de fibra de vidrio.

5) Índice de refracción, la relación de la velocidad de la luz en el aire y la velocidad de la luz en el vidrio.

5 Los cinco parámetros mencionados anteriormente y los procedimientos para medirlos son bien conocidos por los expertos en la técnica. Por lo tanto, los parámetros mencionados anteriormente se pueden usar eficazmente para explicar las propiedades de la composición de fibra de vidrio de la presente invención.

10 Los procedimientos específicos para los experimentos son los siguientes: Cada componente puede adquirirse a partir de las materias primas adecuadas; las materias primas se mezclan en las proporciones adecuadas para que cada componente alcance el porcentaje de peso final esperado; el lote mixto se funde y se clarifica; luego, el vidrio fundido se extrae a través de las puntas de los cojinetes, formando así la fibra de vidrio; La fibra de vidrio se atenúa en la pinza giratoria de un enrollador para formar tortas o paquetes. Por supuesto, se pueden usar procedimientos convencionales para procesar en profundidad estas fibras de vidrio para cumplir con los requisitos esperados.

15 Las realizaciones ejemplares de la composición de fibra de vidrio de acuerdo con la presente invención se dan a continuación.

Ejemplo 1

Una composición de fibra de vidrio comprende los siguientes componentes expresados como porcentaje en peso,

SiO ₂	59,5 %
Al ₂ O ₃	15,2 %
CaO	11,2 %
MgO	8,0 %
SrO	3,85 %
Na ₂ O	0,2 %
K ₂ O	0,6 %
Li ₂ O	0,4 %
Fe ₂ O ₃	0,4 %
CeO ₂	0 %
TiO ₂	0,65 %

en la que, la relación de porcentaje en peso $C1 = (MgO + SrO)/CaO$ es de 1,06, y la relación de porcentaje en peso $C2 = MgO/SrO$ es de 2,08, y relación de porcentaje en peso $C3 = K_2O/(Na_2O+Li_2O)$ es de 1,0.

En el Ejemplo 1, los valores medidos de los cinco parámetros son respectivamente:

Temperatura de formación	1280 °C
Temperatura de liquidus	1196 °C
ΔT	84 °C
Resistencia del filamento	4153 MPa
Índice de refracción	1,571

Ejemplo 2

20 Una composición de fibra de vidrio comprende los siguientes componentes expresados como porcentaje en peso,

SiO ₂	59,7 %
Al ₂ O ₃	15,4 %
CaO	8,3 %
MgO	10 %
SrO	4,5 %
Na ₂ O	0,2 %
K ₂ O	0,5 %
Li ₂ O	0,4 %
Fe ₂ O ₃	0,3 %

(continuación)

CeO ₂	0 %
TiO ₂	0,7 %

en la que, la relación de porcentaje en peso C1 = (MgO + SrO)/CaO es de 1,65, y la relación de porcentaje en peso C2 = MgO/SrO es de 2,50, y relación de porcentaje en peso C3 = K₂O/(Na₂O+Li₂O) es de 0,84.

En el Ejemplo 2, los valores medidos de los cinco parámetros son respectivamente:

Temperatura de formación	1282 °C
Temperatura de liquidus	1195 °C
ΔT	87 °C
Resistencia del filamento	4164 MPa
Índice de refracción	1,570

Ejemplo 3

Una composición de fibra de vidrio comprende los siguientes componentes expresados como porcentaje en peso,

SiO ₂	59,0 %
Al ₂ O ₃	15,3 %
CaO	10,5 %
MgO	9,3 %
SrO	3,1 %
Na ₂ O	0,2 %
K ₂ O	0,55 %
Li ₂ O	0,45 %
Fe ₂ O ₃	0,4 %
CeO ₂	0 %
TiO ₂	0,5 %

en la que, la relación de porcentaje en peso C1 = (MgO + SrO)/CaO es de 1,18, y la relación de porcentaje en peso C2 = MgO/SrO es de 3,0 y la relación de porcentaje en peso C3 = K₂O/(Na₂O+Li₂O) es de 0,85.

5 En el Ejemplo 3, los valores medidos de los cinco parámetros son respectivamente:

Temperatura de formación	1280 °C
Temperatura de liquidus	1196 °C
ΔT	84 °C
Resistencia del filamento	4140 MPa
Índice de refracción	1,569

Las comparaciones de los parámetros de propiedad de los ejemplos anteriormente mencionados y otros ejemplos de la composición de fibra de vidrio de la presente invención con los del vidrio E tradicional, el vidrio R tradicional y el vidrio R mejorado se realizan a continuación por medio de tablas, en las que los contenidos de los componentes de la composición de fibra de vidrio se expresan como porcentaje en peso. Lo que se debe aclarar es que la cantidad total de los componentes en los ejemplos es ligeramente inferior al 100 %, y debe entenderse que la cantidad restante es impurezas traza o una pequeña cantidad de componentes que no se pueden analizar.

10

Tabla 1

		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
Componente	SiO ₂	60,0	59,5	59,7	59,4	59,0	59,3	60,3
	Al ₂ O ₃	15,5	15,2	15,4	15,4	15,3	16,0	14,5
	CaO	10,8	11,2	8,3	8,25	10,5	10,2	11,0
	MgO	8,3	8,0	10	10,25	9,3	8,4	8,6
	SrO	3,05	3,85	4,5	5,0	3,1	3,3	3,5
	Na ₂ O	0,2	0,2	0,2	0,15	0,2	0,2	0,2

(continuación)

		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
	K ₂ O	0,65	0,6	0,5	0,55	0,55	0,5	0,6
	Li ₂ O	0,5	0,4	0,4	0,5	0,45	0,2	0,5
	Fe ₂ O ₃	0,4	0,4	0,3	0,3	0,4	0,4	0,3
	TiO ₂	0,6	0,65	0,7	0,2	0,5	1,5	0,5
	CeO ₂	0	0	0	0	0	0	0
Relación	C1	1,05	1,06	1,65	1,85	1,18	1,15	1,10
	C2	2,72	2,08	2,50	2,05	3,0	2,55	2,46
	C3	0,93	1,0	0,84	0,85	0,85	1,25	0,86
	C4							
Parámetro	Temperatura de formación/°C	1279	1280	1282	1284	1280	1278	1282
	Temperatura de liquidus/°C	1198	1196	1195	1193	1196	1193	1195
	ΔT/°C	81	84	87	91	84	85	87
	Resistencia del filamento/MPa	4136	4153	4164	4172	4140	4100	4152
	Índice de refracción	1,568	1,571	1,570	1,572	1,569	1,569	1,570

Tabla 2

		A8	A9	A10	A11	Vidrio tradicional E	Vidrio tradicional R	Vidrio mejorado R
Componente	SiO ₂	59,2	59,3	58,7	59,5	54,16	60	58
	Al ₂ O ₃	15,2	15,0	15,0	15,5	14,32	25	17,9
	CaO	9,0	8,7	9,0	11,1	22,12	9	14,4
	MgO	8,6	8,0	7,0	8,7	0,41	6	8,5
	SrO	6,0	7,0	8,0	3,1	0	0	0
	B ₂ O ₃	0	0	0	0	7,6	0	0
	Na ₂ O	0,2	0,2	0,2	0,2	0,45	cantidad traza	0,1
	K ₂ O	0,6	0,6	0,6	0,65	0,25	cantidad traza	0,6
	Li ₂ O	0,5	0,5	0,5	0,45	0	0	0
	Fe ₂ O ₃	0,38	0,3	0,4	0,4	0,35	cantidad traza	cantidad traza
	TiO ₂	0,3	0,3	0,6	0,4	0,34	cantidad traza	0,2
	CeO ₂	0,02	0	0	0	0	0	0
Relación	C1	1,62	1,72	1,66	1,06	0,02	0,67	0,59
	C2	1,43	1,14	0,88	2,81	-	-	-
	C3	0,86	0,86	0,86	1,0	0,55	-	6,0
	C4							
Parámetro	Temperatura de formación/°C	1285	1287	1288	1282	1175	1430	1289
	Temperatura de liquidus/°C	1205	1206	1208	1196	1075	1350	1280
	ΔT/°C	80	81	80	86	100	80	9
	Resistencia del filamento/MPa	4110	4105	4102	4146	3265	4220	4089
	Índice de refracción	1,571	1,572	1,573	1,569	1,566	1,561	1,562

Se puede ver en los valores de las tablas anteriores que, en comparación con el vidrio R tradicional, la composición de fibra de vidrio de la presente invención tiene una temperatura de formación y una temperatura de liquidus mucho más bajas, lo que ayuda a reducir el consumo de energía y aumenta la eficiencia de estirado de la fibra; además, la presente invención ofrece un índice de refracción del vidrio mejorado; además, la resistencia del filamento de la presente invención es similar a la de la fibra de vidrio R. El vidrio R mejorado tiene una temperatura de formación significativamente reducida, pero su temperatura de cristalización sigue siendo alta, lo que resulta en un alto riesgo de cristalización, y el intervalo de temperatura adecuado para la formación de fibra es muy pequeño y, por lo tanto, la

eficiencia para la producción en masa es muy baja. Además, el índice de refracción del vidrio R mejorado es similar al del vidrio R tradicional. En comparación con el vidrio R mejorado, la composición de fibra de vidrio de la presente invención tiene una temperatura de liquidus mucho más baja, un intervalo de temperatura mucho más amplio adecuado para la formación de fibra y un índice de refracción del vidrio bastante mayor, y también su resistencia del filamento es ligeramente mayor. En comparación con el vidrio E tradicional, la composición de fibra de vidrio de la presente invención tiene una resistencia del filamento mucho mayor. De forma específica, en comparación con el vidrio R, la composición de fibra de vidrio de la presente invención ha logrado un gran avance en términos de rendimiento de fusión del vidrio con una cantidad de burbujas significativamente reducida en las mismas condiciones. Además, la solución técnica global de la presente invención tiene una relación costo-rendimiento mucho más alta en comparación con la del vidrio R tradicional o el vidrio R mejorado, lo que permite un logro fácil de la producción industrial a gran escala.

Al determinar racionalmente las relaciones de contenido entre CaO, MgO y SrO, y al establecer el contenido de SrO por encima del 3 %, la presente invención garantiza que la fibra de vidrio resultante tenga propiedades mecánicas más altas y menor riesgo y temperatura de cristalización, aumente efectivamente el índice de refracción del vidrio y proteja significativamente de los rayos dañinos para los seres humanos; además, mejora en gran medida las eficiencias de fusión y formación de fibra de vidrio al permitir una temperatura de fusión y una temperatura de formación de fibra significativamente más bajas que las del vidrio R, y además reduce la cantidad de burbujas, la viscosidad y el riesgo de cristalización del vidrio. Por lo tanto, la composición de fibra de vidrio de la presente invención es más adecuada para la producción a gran escala con hornos revestidos refractarios.

La composición de fibra de vidrio de acuerdo con la presente invención se puede usar para fabricar fibras de vidrio que tienen las excelentes propiedades mencionadas anteriormente.

La composición de fibra de vidrio de acuerdo con la presente invención se puede usar en combinación con uno o más materiales orgánicos e/o inorgánicos para preparar materiales composites que tienen excelentes rendimientos, tales como materiales de base reforzados con fibra de vidrio.

Finalmente, lo que debe quedar claro es que, en este texto, los términos "contener", "comprender" o cualquier otra variante tienen la intención de significar "incluir de manera no exclusiva", de modo que cualquier procedimiento, procedimiento, artículo o equipo que contenga una serie de factores deben incluir no solo dichos factores, sino también otros factores que no están enumerados explícitamente, o también incluir factores intrínsecos de dicho procedimiento, procedimiento, objeto o equipo. Sin más limitaciones, los factores definidos por la frase "contienen un..." no descartan que haya otros factores iguales en el procedimiento, procedimiento, artículo o equipo que incluyan dichos factores.

Los ejemplos anteriores se proporcionan solo con el fin de ilustrar en lugar de limitar las soluciones técnicas de la presente invención. Aunque la presente invención se describe en detalle mediante los ejemplos mencionados anteriormente, un experto en la técnica entenderá que también se pueden hacer modificaciones a las soluciones técnicas incorporadas en todos los ejemplos mencionados anteriormente o se puede hacer un reemplazo equivalente de algunas de las características técnicas.

Aplicabilidad industrial de la invención

La composición de fibra de vidrio de la presente invención garantiza que la fibra de vidrio resultante tenga propiedades mecánicas más altas y menor riesgo y temperatura de cristalización, mejora en gran medida el índice de refracción del vidrio y protege significativamente contra los rayos dañinos para los seres humanos; además, mejora en gran medida el efecto de fusión y las eficiencias de formación de fibra de vidrio y permite que su temperatura de fusión y la temperatura de formación de fibras sean significativamente más bajas que las del vidrio R, y además reduce la cantidad de burbujas, la viscosidad y el riesgo de cristalización del vidrio. Por lo tanto, la composición de fibra de vidrio de la presente invención es más adecuada para la producción a gran escala con hornos revestidos refractarios. La composición de fibra de vidrio de acuerdo con la presente invención se puede usar para fabricar fibras de vidrio que tienen las excelentes propiedades mencionadas anteriormente, y la composición de fibra de vidrio de acuerdo con la presente invención se puede usar en combinación con uno o más materiales orgánicos e/o inorgánicos para preparar materiales composites que tienen excelentes rendimientos, tales como materiales de base reforzados con fibra de vidrio.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de fibra de vidrio, **caracterizada porque** comprende los siguientes componentes expresados como porcentaje en peso:

SiO ₂	58-63 %
Al ₂ O ₃	13-17 %
CaO	6-11,8 %
MgO	7-11 %
SrO	3,05-8 %
Na ₂ O+K ₂ O+Li ₂ O	0,1-2 %
Fe ₂ O ₃	0,1-1 %
CeO ₂	0-1 %
TiO ₂	0-2 %

en la que, una relación de porcentaje en peso $C1 = (MgO + SrO)/CaO$ es mayor que 1.

5 2. La composición de fibra de vidrio de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por**, una relación de porcentaje en peso $C2 = MgO/SrO$ es mayor que 2.

3. La composición de fibra de vidrio de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizada por**, una relación de porcentaje en peso $C3 = K_2O/(Na_2O+Li_2O)$ es de 0,8-1,5, y una relación de porcentaje en peso $C4 = Li_2O/Na_2O$ es de 1-4.

10 4. La composición de fibra de vidrio de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizada por**, la relación de porcentaje en peso $C1 = (MgO + SrO)/CaO$ es de 1,05-1,85.

5. La composición de fibra de vidrio de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizada por**, el intervalo de contenido de CeO₂, en peso, es del 0,02-0,4 %, o el intervalo de contenido de CaO, en peso, es del 8-11 %.

6. La composición de fibra de vidrio de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** comprende los siguientes componentes expresados como porcentaje en peso:

SiO ₂	59-62 %
Al ₂ O ₃	14-16,5 %
CaO	8-11 %
MgO	8-10 %
SrO	3,05-5 %
Na ₂ O+K ₂ O+Li ₂ O	0,1-2 %
Fe ₂ O ₃	0,1-1 %
CeO ₂	0-1 %
TiO ₂	0-2 %

en la que, la relación de porcentaje en peso $C1 = (MgO + SrO)/CaO$ es de 1,05-1,85, y una relación de porcentaje en peso $C2 = MgO/SrO$ es mayor que 2.

15 7. La composición de fibra de vidrio de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** comprende los siguientes componentes expresados como porcentaje en peso:

SiO ₂	59-62 %
Al ₂ O ₃	14-16,5 %
CaO	8-11 %
MgO	8-10 %
SrO	3,1-4,5 %
Na ₂ O+K ₂ O+Li ₂ O	0,1-2 %
Fe ₂ O ₃	0,1-1 %
CeO ₂	0,02-0,4 %
TiO ₂	0,1-1,5 %

(continuación)

en la que, la relación de porcentaje en peso $C1 = (MgO + SrO)/CaO$ es mayor que 1;
 una relación de porcentaje en peso $C2 = MgO/SrO$ es mayor que 2;
 una relación de porcentaje en peso $C3 = K_2O/(Na_2O+Li_2O)$ es de 0,8-1,5; y
 una relación de porcentaje en peso $C4 = Li_2O/Na_2O$ es de 1-4.

8. La composición de fibra de vidrio de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** comprende los siguientes componentes expresados como porcentaje en peso:

SiO ₂	59-62 %
Al ₂ O ₃	14-16,5 %
CaO	8-11 %
MgO	8-10 %
SrO	3,1-4,5 %
Na ₂ O+K ₂ O+Li ₂ O	0,1-2 %
Fe ₂ O ₃	0,1-1 %
TiO ₂	0,1-1,5 %

en la que, la relación de porcentaje en peso $C1 = (MgO + SrO)/CaO$ es de 1,05-1,85;
 una relación de porcentaje en peso $C2 = MgO + SrO$ es de 2,05-3,0;
 una relación de porcentaje en peso $C3 = K_2O/(Na_2O+Li_2O)$ es de 0,85-1,25; y
 una relación de porcentaje en peso $C4 = Li_2O/Na_2O$ es de 1,5-3,0.

5 9. Una fibra de vidrio, **caracterizada porque** se produce a partir de cualquiera de las composiciones de fibra de vidrio descritas en las reivindicaciones 1 a 9.

10. Un material composite, **caracterizado porque** incorpora la fibra de vidrio descrita en la reivindicación 9.