

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 742 328**

51 Int. Cl.:

C03C 3/062 (2006.01)
C03C 10/00 (2006.01)
C03C 13/00 (2006.01)
C03C 25/42 (2006.01)
B01J 35/06 (2006.01)
F16L 59/02 (2006.01)
F16D 69/02 (2006.01)
B01J 21/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.06.2014** **PCT/GB2014/051912**
87 Fecha y número de publicación internacional: **29.01.2015** **WO15011439**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2014** **E 14732627 (6)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2019** **EP 2858958**

54 Título: **Composiciones de fibras inorgánicas**

30 Prioridad:

22.07.2013 GB 201313023
21.01.2014 GB 201401006

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.02.2020

73 Titular/es:

MORGAN ADVANCED MATERIALS PLC (100.0%)
Quadrant, 55-57 High Street
Windsor, Berkshire SL4 1LP, GB

72 Inventor/es:

WAINWRIGHT, RONALD;
JUBB, GARY y
FADIORA, FONTAINE

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 742 328 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

Composiciones de fibras inorgánicas

- 5 Esta invención se refiere a composiciones de fibras inorgánicas y, en particular, a fibras de aluminosilicato de potasio del tipo divulgado en la solicitud Internacional No. WO2008/065363.

Los materiales fibrosos son bien conocidos por su uso como materiales aislantes térmicos y/o acústicos y también son conocidos por su uso como constituyentes de refuerzo en materiales compuestos tales como, por ejemplo, cementos
 10 reforzados con fibra, plásticos reforzados con fibra y como componente de materiales compuestos de matriz metálica. Dichas fibras pueden usarse en estructuras de soporte para cuerpos catalizadores en dispositivos de control de la contaminación tales como convertidores catalíticos de sistemas de escape de automóviles y filtros de partículas diésel y pueden usarse en los propios cuerpos catalizadores. Dichas fibras pueden usarse como constituyentes de materiales de fricción [por ejemplo, para frenos de automoción]. Las fibras de la presente invención tienen una gama de
 15 propiedades y pueden ser utilizables en cualquiera o todas estas aplicaciones dependiendo de las propiedades mostradas.

El documento WO2008/065363 divulga fibras inorgánicas que tienen una composición que comprende predominante o exclusivamente Al_2O_3 , K_2O y SiO_2 . El documento WO2008/065363 divulgó que el magnesio puede ser útil como un
 20 modificador de la viscosidad en dichas fibras.

La cristalización de cristales grandes es un problema en una fibra, ya que los límites entre los cristales comprenden regiones de debilidad, y si los cristales son lo suficientemente grandes como para que se extiendan a través de una parte significativa del diámetro de la fibra, la fibra será significativamente más débil de lo que indicaría la resistencia
 25 volúmica de la fibra del material de fibra.

El documento WO2009/066076 divulga el uso de magnesio y/o boro como aditivos en fibras inorgánicas que tienen una composición que comprende predominante o exclusivamente Al_2O_3 , K_2O y SiO_2 . El magnesio se divulgó como un aditivo beneficioso en pequeñas cantidades, ya que el magnesio actúa como un agente de refinamiento del grano,
 30 reduciendo el efecto sobre las fibras de cristalización de cristales grandes. Tanto en el documento WO2008/065363 como en el documento WO2009/066076 se mencionó que el óxido de zirconio y el óxido de hierro podrían tolerarse en pequeñas cantidades [con cantidades máximas divulgadas del 0,1% en peso y el 0,2% en peso, respectivamente].

Las fibras tanto del documento WO2008/065363 como del documento WO2009/066076 son útiles, pero los solicitantes
 35 han descubierto que algunas son susceptibles a reducción de la resistencia a través de uno o ambos mecanismos.

En un primer mecanismo, las fibras pueden fracturarse debido a grietas y defectos inducidos por exposiciones repetidas a corto plazo a temperaturas superiores a, por ejemplo, 1000°C. Este comportamiento aparece asociado con los coeficientes diferenciales de expansión térmica entre el material vítreo tal como está fabricado y el material
 40 cristalizado, lo que produce tensiones que producen "poros" en la fibra.

Los solicitantes han determinado que la adición de magnesio por sí misma, divulgada en el documento WO2009/066076 como útil para proporcionar refinamiento de grano, parece contribuir al fracaso a través del mecanismo de "poro" (aunque no se requiere la presencia de magnesio para que se produzcan poros).
 45

En un segundo mecanismo, la exposición a altas temperaturas [por ejemplo, 1250 °C o más] conduce a lo largo del tiempo a la producción de grandes cristales en forma de placa, con un alto contenido de alúmina, que conducen a la pérdida de resistencia de las fibras. Este mecanismo de degradación de la fibra avanza más rápido a medida que
 50 aumenta la temperatura.

La desvitrificación [cristalización completa o parcial] de los vidrios se inicia mediante núcleos que están presentes o se forman en el vidrio. Los núcleos pueden comprender regiones cristalinas que actúan como "semillas" para un mayor crecimiento de cristales o pueden comprender discontinuidades [por ejemplo, la superficie del vidrio, grietas en el vidrio o límites de fase internos]. En una fibra de vidrio, la relación de superficie respecto a volumen es alta, y la superficie
 55 puede comprender defectos. Se ha descubierto que las fibras de aluminosilicato de potasio, tales como las descritas en los documentos WO2008/065363 y WO2009/066076, y de hecho muchos aluminosilicatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, tienden a cristalizar desde la superficie de la fibra, con cristales que crecen desde la superficie hacia el núcleo de la fibra.

60 Los solicitantes han descubierto que la inclusión de uno o más componentes promotores de la nucleación en una

cantidad suficiente para causar la cristalización en masa puede superar el problema de los poros en las fibras de aluminosilicato de potasio. Por "cristalización en masa" se entiende la cristalización iniciada dentro del cuerpo de la fibra: esto debe contrastarse con la "cristalización en superficie", que significa cristalización iniciada desde la superficie.

- 5 El componente capaz de promover la nucleación puede incluir cualquiera como se conocen convencionalmente en la técnica del vidrio: los metales de transición y los lantánidos pueden ser eficaces al igual que el fosfato. En el contexto de esta solicitud, la expresión "óxidos de elementos de metales de transición y/o lantánidos" significa uno o más de los elementos Sc; Ti; V; Cr; Mn; Fe; Co; Ni; Cu; Y; Zr; Nb; Mo; Ru; Rh; Pd; Ag; La; Hf; Ta; W; Re; Os; Ir; Pt; Au; Ce; Pr; Nd; Sm; Eu; Gd; Tb; Dy; Ho; Er; Tm; Yb; Lu.

10 Los documentos US3720526 y US2004/0116268 divulgan artículos hechos de vitrocerámica que comprenden (entre otros componentes) Al_2O_3 , K_2O y SiO_2 , y que comprenden agentes de nucleación.

15 La zirconia es un componente promotor de la nucleación requerido, pero se contemplan otros componentes [por ejemplo, titania, ceria y fosfato] al igual que mezclas de componentes que promueven la nucleación siempre que la cantidad total favorezca la cristalización en masa.

20 Sin limitarse a ningún mecanismo particular, los componentes que promueven la nucleación pueden proporcionar núcleos cristalinos que promueven la nucleación; o puede promover la separación de fases para formar un vidrio separado en fases, de modo que la nucleación ocurra en las interfaces entre las fases; o ambos.

25 Sorprendentemente, los solicitantes también han descubierto que para dichas composiciones cristalizadas en masa, la presencia de magnesia puede ser beneficiosa, al contrario de su efecto perjudicial en fibras que no contienen dichos componentes. La magnesia reduce la formación de cristales en forma de placas grandes y también tiene el efecto de acelerar la cristalización, lo que puede ser útil para producir cantidades controladas de cristalización en el proceso de producción.

30 Los solicitantes también han descubierto que la migración de potasio a temperaturas elevadas puede proporcionar mecanismos de fallo adicionales para las fibras, y han descubierto que los eliminadores de potasio, que comprenden fuentes de sílice, mitigan dichos mecanismos de fallo adicionales.

La invención es como se expone en las reivindicaciones, y en un primer aspecto, la presente invención proporciona fibras de aluminosilicato de potasio formadas como un vidrio que comprende un componente promotor de la nucleación en una cantidad suficiente para causar la cristalización en masa en el vidrio. Específicamente, la presente invención

35 proporciona fibras inorgánicas formadas como un vidrio que tiene una composición que comprende: -

$10 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 50 \text{ mol\%};$

$12 \leq \text{K}_2\text{O} \leq 40 \text{ mol\%};$

$30 \leq \text{SiO}_2 \leq 70 \text{ mol\%};$

y

40 una cantidad de un componente promotor de la nucleación efectiva para promover la cristalización en masa respecto a la cristalización en superficie en la desvitrificación del vidrio, y que comprende ZrO_2 comprendiendo la fibra inorgánica;

$3 \leq \text{ZrO}_2 \leq 10 \text{ mol\%};$

en las que $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} \geq 80\% \text{ molar}$ y con los constituyentes totales no superando el 100% molar.

45 Promoviendo la cristalización en masa, los esfuerzos causados por la cristalización en superficie se reducen o eliminan, como se explica adicionalmente más adelante.

Otras características de este aspecto se exponen en las reivindicaciones.

50 Los solicitantes han descubierto además que el efecto perjudicial de la cristalización en superficie de las fases que se encuentran normalmente en las fibras de aluminosilicato de potasio se puede mitigar proporcionando en al menos parte de su superficie uno o más materiales de eliminación de potasio, que comprenden una o más fuentes de sílice.

55 Por consiguiente, una realización preferida de la presente invención proporciona fibras de vidrio de aluminosilicato de potasio del primer aspecto que tienen en al menos parte de su superficie uno o más materiales de eliminación de potasio, que comprenden una o más fuentes de sílice.

60 En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para proteger las fibras de vidrio de aluminosilicato de potasio del primer aspecto de la cristalización en superficie de kalsilita proporcionando en al menos parte de su superficie uno o más materiales de eliminación de potasio que comprenden una o más fuentes de sílice.

A este respecto, se observa que se conoce la provisión de recubrimientos a las fibras. El documento US2003/0181306 divulga fibras con recubrimiento con un material de fosfato capaz de formar fosfato alcalinotérreo para proporcionar propiedades refractarias mejoradas a las fibras.

5

Otros aspectos de la invención serán evidentes a partir de las reivindicaciones. El alcance de la invención reivindicada es el establecido en las reivindicaciones, y el alcance de las mismas se incorpora en esta descripción como referencia.

Otras características de la invención son las establecidas en las reivindicaciones adjuntas y ejemplificadas en la siguiente descripción y los dibujos en los que:-

10

La figura 1 es una micrografía de una primera fibra comparativa tal como se fabrica que tiene una composición aproximada del 25% en peso de K_2O ; el 40 % en peso de Al_2O_3 ; el 35 % en peso de SiO_2 [~ 21,4% molar de K_2O ; 31,6% molar de Al_2O_3 ; 47% molar de SiO_2];

15

La figura 2 es una micrografía de fibra de la misma fibra comparativa que la figura 1 después de la exposición a 1250°C durante 250 horas;

20

La figura 3 es una micrografía de fibra de la misma fibra comparativa que la figura 1 después de la exposición a 1250°C durante 1000 horas;

25

La figura 4 es una fotografía de un módulo de fibra que muestra el cizallamiento debido a la ruptura de la fibra en condiciones cíclicas de una segunda fibra de prueba comparativa de la composición aproximada del 25,5% en peso de K_2O ; 37,5 % en peso de Al_2O_3 ; 35 % en peso de SiO_2 1,1% en peso de MgO ; y el 0,8 % en peso de ZrO_2 [~21,6 % molar de K_2O ; 29,3 % molar de Al_2O_3 ; 46,4 % molar de SiO_2 2,2 % molar de MgO ; y 0,5 % molar de ZrO_2].

30

La figura 5 es un boceto que indica la formación de defectos superficiales en la desvitrificación de la superficie de una fibra.

La figura 6 es una micrografía de una fibra comparativa que muestra un defecto de superficie.

La figura 7 es una imagen de microscopio electrónico de transmisión de una fibra comparativa

35

La figura 8 es una micrografía de una fibra de la composición de la figura 7.

La figura 9 es una imagen de microscopio electrónico de transmisión de una fibra de una primera composición según la presente invención.

40

La figura 10 es una micrografía de una fibra de la composición de la figura 9 después de la exposición a 1250°C.

La figura 11 es una micrografía adicional de una fibra de la composición de la figura 9 después de la exposición a 1400°C.

45

La figura 12 es una micrografía de una fibra de una segunda composición según la presente invención después de la exposición a 1400°C.

50

La figura 13 es un gráfico que indica las solubilidades relativas entre las fibras de aluminosilicato de potasio según la invención en comparación con las fibras de aluminosilicato de potasio que no están según la invención y una fibra de silicato alcalinotérreo.

La figura 14 es una micrografía de fibras que han sido expuestas a condiciones que conducen a una "zona blanda" en un cuerpo de aislamiento (por ejemplo, mantas o módulos, incluidos módulos y bloques de mantas plegadas).

55

La figura 15 es una micrografía de fibras tratadas que han sido expuestas a condiciones que normalmente conducen a una "zona blanda" en un cuerpo de aislamiento (por ejemplo, mantas o módulos, incluidos módulos y bloques de mantas plegadas).

Para evitar dudas, se debe tener en cuenta que en la presente memoria descriptiva se considera que el término "comprender" en relación con una composición tiene el significado de incluir, contener o abarcar, y permitir que estén presentes otros ingredientes. Los términos "comprende" y "que comprende" deben entenderse de la misma manera. También se debe tener en cuenta que no se hace ninguna afirmación sobre ninguna composición en la que la suma

60

de los componentes supere el 100%.

Además, debe entenderse que el uso en composiciones de los nombres de óxidos [por ejemplo, alúmina, sílice, potasia, zirconia] no implica que estos materiales se suministren como tales, sino que se refiere a la composición de la fibra final que expresa los elementos relevantes como óxidos. Los materiales en cuestión pueden proporcionarse total o parcialmente como óxidos mixtos, mezclados con componentes fugitivos [por ejemplo, suministrados como carbonatos] o de hecho como componentes no de óxido [por ejemplo, como haluros].

Si se usan materiales que comprenden componentes fugitivos [tales como carbonatos], puede ser importante garantizar que el componente fugitivo se elimine antes de la formación de la fibra, ya que de lo contrario se puede formar porosidad en las fibras, lo que es perjudicial para la resistencia de la fibra. Esta eliminación puede tener lugar en la masa fundida, en la superficie de la masa fundida o antes de que el componente se introduzca en la masa fundida. En el último caso, esto puede incluir una etapa de calcinación.

Las fibras según la invención y las fibras comparativas descritas en el presente documento se han producido en las instalaciones de producción mexicanas de una de las filiales del solicitante en Pachuca, México mediante hilado [fabricado a partir de la masa fundida al formar una corriente fundida y convirtiendo la corriente en fibra permitiendo que la corriente contacte con una o más ruelas]; o en las instalaciones de investigación del solicitante en Bromborough, Inglaterra, mediante hilado o, alternativamente, soplando [fibras fabricadas a partir de la masa fundida formando una corriente fundida y convirtiendo la corriente en fibra usando una explosión de aire dirigida a la corriente].

La invención no se limita a ningún procedimiento particular para formar las fibras a partir de la masa fundida, y otros procedimientos [por ejemplo, formación rotatoria o centrífuga de las fibras; estiraje; atenuación con chorro de aire]. Las composiciones descritas en el presente documento y otras fibras de aluminosilicato de potasio [incluidas las de los documentos WO2008/065363 y WO2009/066076] también pueden prepararse mediante procedimientos de sol-gel, y dichas fibras pueden evitar los problemas que surgen de la formación de una masa fundida.

Primera fibra comparativa

Se pueden producir fibras relativamente suaves, esencialmente sin rasgos distintivos, de vidrio de aluminosilicato de potasio como se reivindica en el documento WO2008/065363 como se indica en la figura 1 para una fibra que tiene una composición aproximada del 25% en peso de K_2O ; el 40% en peso de Al_2O_3 ; el 35% en peso de SiO_2 [~ 21,4% molar de K_2O ; 31,6% molar de Al_2O_3 ; 47% molar de SiO_2].

Después de la exposición a 1250°C [250 horas figura 2; 1000 horas figura 3] dichas fibras muestran cierta cristalización con cristales hexagonales [altos en alúmina] que se están formando [véase las flechas "A" en las figuras 2 y 3]. La fibra particular mostrada en la figura 2 muestra indicios de que los componentes fugitivos no se eliminaron antes de la formación de la fibra y muestra los huecos donde dichos componentes han escapado a la superficie [véase las flechas "B" en las figuras 2 y 8].

Segunda fibra comparativa

Una fibra que comprende MgO y ZrO_2 como aditivos tenía una composición aproximada del 25,5% en peso de K_2O ; el 37,5% en peso de Al_2O_3 ; el 35% en peso de SiO_2 el 1,1% en peso de MgO ; y el 0,8% en peso de ZrO_2 [~21,6% molar de K_2O ; 29,3% molar de Al_2O_3 ; 46,5% molar de SiO_2 2,2% molar de MgO ; y 0,4% molar de ZrO_2]. Los módulos de fibra comprimida se fabricaron a partir de esta fibra y se instalaron en la puerta de un horno que tenía un ciclo de 20 horas que comprende

- calentamiento lento [$<75^\circ C/hora$] a $600^\circ C$
- calentamiento más rápido [$\sim 200^\circ C/hora$] a $1180^\circ C$
- ~40 minutos a $1180^\circ C$
- enfriamiento [$\sim 250^\circ C/hora$] a $700^\circ C$
- enfriamiento más lento [$\sim 250^\circ C/hora$] a $50^\circ C$.

Esto dio un tiempo aproximado a temperaturas superiores a $1000^\circ C$ de 2,3 horas.

Como puede verse a partir de la figura 4, el módulo se cizalló a lo largo de una curva. Esta curva pareció aproximarse

a un plano de igual temperatura que generalmente corresponde a una temperatura que indica el inicio de la cristalización, por lo que el solicitante analizó las fibras con mayor detalle.

Se descubrió que la kalsilita estaba presente en las fibras y que las fibras en la región de cizallamiento mostraban diferentes morfologías según el tamaño. Las fibras gruesas [por ejemplo, > 10 μm de diámetro] tendían a mostrar grietas longitudinales; las fibras de gama media [por ejemplo, 5-10 μm de diámetro] tendían a mostrar defectos en la superficie y las fibras más finas [por ejemplo, <5 μm de diámetro] tendían a estar libre de defectos. [Estos intervalos de diámetros son solo ilustrativos y existe un espectro de comportamiento desde fibras finas libres de defectos hasta fibras gruesas agrietadas].

El material vítreo amorfo de las fibras tal como se fabricó tiene una densidad de $\sim 2,5 \text{ g.cm}^{-3}$; La kalsilita tiene una densidad notificada en el intervalo de $2,6\text{-}2,62 \text{ g.cm}^{-3}$. Los solicitantes postulan [sin desear quedar vinculados a ninguna teoría] que:

- a medida que las fibras son expuestas a temperaturas a las que puede ocurrir la desvitrificación, esto tiene lugar preferentemente en la superficie de las fibras, lo que inicialmente conduce a una superficie desvitrificada y un núcleo vítreo;
- el desajuste entre la densidad del material vítreo de la fibra de fabricación y la de la kalsilita hace que la superficie quede bajo tensión;
- para las fibras de pequeño diámetro, la desvitrificación en la superficie afectará a una proporción significativa del diámetro de la fibra y las fibras de pequeño diámetro pueden acomodar esta tensión tanto en la superficie desvitrificada como en el núcleo vítreo de la fibra; mientras que con las fibras de diámetro progresivamente mayor, la parte desvitrificada ocupará una menor proporción del diámetro de la fibra y, por lo tanto, necesitará acomodar una mayor parte de la tensión;
- el tiempo prolongado a temperatura permite la liberación de esa tensión y la curación de defectos en un proceso de recocido;
- mientras que las exposiciones cortas y repetidas no tienen este efecto, de modo que las fibras de mayor diámetro se agrietan y/o exhiben defectos en superficie que conducen a una debilidad en la fibra que en un cuerpo de fibra (por ejemplo, mantas o módulos, incluidos los módulos y bloques de mantas plegadas) puede provocar una "zona blanda" de resistencia mecánica reducida.

Este efecto se muestra esquemáticamente en la figura 5, donde una fibra que tiene un núcleo vítreo 1 tiene una superficie desvitrificada 2 con la tensión dando como resultado un defecto 3, que puede estar en forma de un poro en la superficie de la fibra, o en casos extremos una grieta extendida (véase las flechas "C" en las figuras 6 y 8).

40 **Tercera fibra comparativa**

La figura 7 muestra una imagen de microscopio electrónico de transmisión de una tercera fibra comparativa de composición aproximada 26,4% en peso de K_2O ; 36,7 % en peso de Al_2O_3 ; 34 % en peso de SiO_2 1,9% en peso de MgO ; y 0,9 % en peso de ZrO_2 [~22,2 % molar de K_2O ; 28,6 % molar de Al_2O_3 ; 44,9 % molar de SiO_2 3,7 % molar de MgO ; y 0,6 % molar de ZrO_2]. Como puede verse, esto muestra amplias bandas cristalinas que se extienden hacia el interior del núcleo aún vítreo de la fibra [hacia la parte superior derecha de la imagen]. Dichas fibras muestran poros después de la exposición a 1250°C durante 24 horas, como se muestra en la figura 8.

Primera fibra ejemplar

El solicitante ha descubierto que, cuando se añade zirconia en cantidades lo suficientemente grandes como para causar la cristalización en masa, se proporciona una mejora dramática en las propiedades.

La figura 9 muestra una imagen de microscopio electrónico de transmisión de una fibra de composición aproximada 22,8% en peso de K_2O ; 33,8% en peso de Al_2O_3 ; 36,3% en peso de SiO_2 ; 0,3% en peso de Na_2O ; 0,2% en peso de HfO_2 ; 0,1% en peso de Fe_2O_3 ; 0,1% en peso de MgO ; 0,1% en peso de TiO_2 y 5,8 % en peso de ZrO_2 [~19,7% molar de K_2O ; 26,9% molar de Al_2O_3 ; 49,0% molar de SiO_2 0,3% molar de Na_2O ; 0,1% molar de HfO_2 ; <0. 1% molar de Fe_2O_3 ; 0,1% molar de MgO ; 0, 1% molar de TiO_2 y 3,8 % molar de ZrO_2]. Esto muestra pequeños cristallitos formados en el cuerpo de la fibra que muestra una cristalización en masa.

El efecto de la adición de zirconia a tales niveles puede ser promover la separación de fases en el vidrio (para formar regiones de diferentes fases), de modo que esta separación de fases promueva la cristalización en masa

proporcionando núcleos en las interfases de fase: o la zirconia puede producir núcleos cristalinos: o ambos.

Las imágenes del microscopio electrónico de barrido de las fibras de la figura 9 muestran que, después de la exposición a 1250°C durante 24 horas, las fibras están libres de poros [figura 10].

5

La adición de suficiente zirconia para promover la cristalización en masa, por lo tanto, tiene el efecto de aliviar las tensiones que conducen a la formación de poros proporcionando una desvitrificación más uniforme de la fibra.

Existen ciertos indicios de que puede estar ocurriendo una separación de fases, ya que este nivel de zirconia parece tener el efecto de aumentar las velocidades de disolución.

10

La figura 13 muestra los índices de solubilidad total en una solución de pH 4,5 [medido según el procedimiento expuesto en el documento WO2008/065363] para las fibras de las composiciones de la tabla 1 que comprenden cuatro fibras de aluminosilicato de potasio y una fibra de silicato alcalinotérreo:

15

Tabla 1												
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	HfO ₂	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	ZrO ₂	P ₂ O ₅	Mn ₃ O ₄
C370	39,4	34,9	25,2	0,05	0,05	0	0,05	0,29	0,03	0,1	0	0
Ensayo 3	36,8	33,2	26,5	0,01	0,03	0,03	2,1	0,27	0,02	1,1	0	0
C485	33,7	34,1	25,5	0,06	0,08	0,18	0,05	0,13	0,05	5,7	0	0
C493	36,1	31,7	25,5	0,03	0,07	0,19	0,05	0,14	0,05	5,9	0	0
AES	17,9	42,8	0,9	21,1	7,3	0	7,1	1,6	1,7	0	0,24	0,22

Las solubilidades alta-baja y media de varias muestras se muestran para las fibras de aluminosilicato de potasio: solo se realizó una medición para la fibra de silicato alcalinotérreo. C370 tiene la solubilidad más baja de las composiciones indicadas y contiene <0,6% en peso de componentes distintos de Al₂O₃.

20

La adición de una cantidad de MgO [2% en peso] y ZrO₂ [1% en peso] da una mayor solubilidad [Ensayo 3] pero a costa de exacerbar el problema de "poros" mencionado anteriormente.

La adición de más ZrO₂ [5,7% en peso] muestra una solubilidad [C485] menor que el 1% en peso de fibra de ZrO₂ y aún produce una fibra que tiende a tener orificios.

25

Cuando se usa una fibra según la presente invención [C493], se demuestra un aumento dramático en la solubilidad, aunque la diferencia en el contenido de ZrO₂ [5,9% en peso] es solo un 0,2% en peso diferente de C485.

30

Cabe destacar, por comparación con la fibra de silicato alcalinotérreo, que las fibras del ejemplo C493 tienen muy buena solubilidad.

La adición de un material promotor de la nucleación, tal como zirconia, en una cantidad que parece suficiente para causar dicha separación de fases, no solo reduce, por tanto, la propensión a la formación de poros, sino que también aumenta la solubilidad de las fibras.

35

Se cree que este último efecto es independiente de la composición de la fibra y el solicitante se reserva el derecho de reivindicar en general, las fibras inorgánicas formadas como un vidrio de óxido que tiene una composición que comprende elementos formadores de vidrio y una cantidad de un componente promotor de la nucleación efectiva para promover la separación de fases en el vidrio. Por vidrio de óxido en este contexto se entiende un vidrio en el que los átomos de oxígeno constituyen más del 50% molar de la composición de vidrio.

40

Cabe destacar que es probable que otros componentes que promueven la nucleación, por ejemplo, tales como ceria, titania o fosfato, al menos cooperen con zirconia en la medida en que menos del 5,9% en peso de zirconia mencionada anteriormente pueda ser suficiente si se combina con dicho componente promotor de la nucleación. Los solicitantes han demostrado que titania cuando se usa en lugar de zirconia (o en grandes cantidades en combinación con zirconia) reduce el punto de fusión de las fibras de aluminosilicato de potasio a un nivel que no es adecuado para la mayoría de las aplicaciones a alta temperatura [por ejemplo, aplicaciones que requieren una exposición continua a 1200-1300°C], aunque dichas composiciones pueden ser útiles para aplicaciones a temperaturas más bajas, tales como las esteras de soporte para convertidores catalíticos.

50

Segunda fibra ejemplar

La primera fibra ejemplar todavía tiende a producir placas de alto contenido de alúmina a una temperatura más alta.

- 5 La figura 11 muestra el primer ejemplo de fibra después de la exposición a 1400°C durante 24 horas, mostrando la formación de dichas placas.

Como se mencionó anteriormente, MgO se divulgó en el documento WO2009/066076 como un aditivo beneficioso en bajas cantidades, ya que el magnesio actúa como un agente de refinamiento de grano, reduciendo el efecto sobre las
10 fibras de cristalización de cristales grandes. Sin embargo, los solicitantes descubrieron que el magnesio parece contribuir al fallo a través del mecanismo de "poros", ya que acelera la cristalización y, por lo tanto, aumenta las tensiones causadas durante la cristalización.

- 15 Sin embargo, los solicitantes han descubierto que cuando se produce una cristalización en masa, el magnesio no tiene este efecto perjudicial, y de hecho tiene los efectos positivos de reducir la formación de placas en las fibras y aumentar la elasticidad de las fibras expuestas a 1200°C o más durante períodos prolongados. La figura 12 muestra una fibra que tiene una composición aproximada del 23,1% en peso de K₂O; el 36,0% en peso de Al₂O₃; el 31,4% en peso de SiO₂; el 2% en peso de MgO; y el 6,3 % en peso de ZrO₂ [~20,1% molar de K₂O; 29,0% molar de Al₂O₃; 42,8% molar de SiO₂ 4,0 % molar de MgO; y 4,2 % molar de ZrO₂] después de la exposición a 1400°C durante 24 horas. Como
20 puede verse, la fibra es suave y no muestra signos importantes de formación de placas, en contraste con la primera fibra ejemplar.

Donde no hay magnesio, la resistencia mecánica de las fibras a 1400°C es deficiente.

- 25 Dichas fibras tienen una propensión muy reducida a formar una "zona blanda" cuando se usan en un cuerpo de fibras (por ejemplo, mantas o módulos, incluidos módulos y bloques de mantas plegadas).

Fibras ejemplares adicionales

- 30 Los solicitantes han investigado una gama de fibras para determinar el efecto de la zirconia y la magnesio sobre las propiedades. El efecto de la zirconia en la reducción de la formación de poros se ha demostrado con contenidos de zirconia de hasta el 13-14% en peso, pero en niveles tan altos se observó cierta fusión superficial de fibras, que los solicitantes suponen que puede deberse a la formación de compuestos con otros componentes de las fibras.

- 35 Además, al aumentar el contenido de zirconia, la propensión a formar placas con alto contenido de alúmina a 1400°C parece aumentar.

Por consiguiente, para minimizar el potencial de que se produzca este efecto, pueden preferirse niveles de zirconia por debajo del 13% en peso, o por debajo del 11% en peso o por debajo del 9% en peso o por debajo del 7% en peso.

- 40 El efecto de la magnesio en la reducción de la formación de placas con alto contenido de alúmina se ha demostrado con varias composiciones. Sin embargo, aunque el magnesio reduce la propensión a formar placas, también se ha descubierto que reduce la resistencia de las fibras a altas temperaturas, de modo que la contracción de las fibras que contienen magnesio tiende a aumentar al aumentar el contenido de magnesio. Para contenidos de K₂O <24% en peso,
45 la contracción de las fibras tiende a ser mayor a 1400°C que para fibras con el 24% en peso o más de K₂O.

Para contenidos de Al₂O₃ > 38% en peso, parece que la formación de las placas de alto contenido de alúmina es promovida. Para contenidos de SiO₂ > 33% en peso, la viscosidad de la masa fundida aumenta, lo que tiende a conducir a la producción de fibras gruesas.

- 50 Para equilibrar estos efectos y para las fibras destinadas a aplicaciones de alta temperatura [por ejemplo, 1200-1300°C temperatura de uso continuo] un intervalo de composición típico podría ser [en porcentaje en peso]:-

55 Al₂O₃ 36 ± 1,5% en peso

K₂O 25,5 ± 1,5% en peso

SiO₂ 31 ± 1,5% en peso

60 ZrO₂ 6,5 ± 0,5% en peso

MgO 1 ± 0,2% en peso

con el total de estos componentes siendo el 99% - 100% en peso.

Sin embargo, cabe destacar que las composiciones fuera de este intervalo también son útiles en aplicaciones a alta temperatura, por ejemplo, por sustitución parcial de ZrO_2 como se mencionó anteriormente.

Para aplicaciones menos exigentes donde no se requiere un rendimiento a temperaturas tan altas, tales como esteras de soporte para convertidores catalíticos, otras características tales como la resistencia de las fibras pueden ser más importantes que la temperatura de uso máxima. Para dichas aplicaciones, el contenido de MgO de, por ejemplo, el 3% en peso puede ser útil.

Tratamiento térmico

Los solicitantes han descubierto, además, que las fibras de aluminosilicato de potasio son susceptibles de ser tratadas térmicamente para inducir la cristalización y, por lo tanto, aumentar la capacidad de las fibras para soportar tensión a temperaturas elevadas por debajo de la temperatura de cristalización de las fibras, que generalmente es superior a 850°C , tales como las experimentadas en aplicaciones de convertidores catalíticos, por ejemplo, en el intervalo de $600 - 850^\circ\text{C}$. Las fibras que comprenden componentes que promueven la nucleación (por ejemplo, tales como ZrO_2), y los aditivos opcionales de MgO , son particularmente útiles a este respecto.

Como puede apreciarse, dicho tratamiento térmico puede usarse con las fibras cristalizadas en masa descritas anteriormente.

Para aplicaciones que requieren resiliencia en las fibras [por ejemplo, esteras de soporte para convertidores catalíticos] es beneficioso que ocurra una cristalización parcial de la fibra antes del uso. Esto se debe a que una fibra totalmente vítrea puede fluir bajo presión y la cristalización de la fibra en parte resiste a este flujo. Un contenido cristalino de 15-50% en peso es generalmente suficiente, con un contenido de cristal en el intervalo del 15-30% siendo preferido, aunque se puede tolerar más del 50%. Asimismo, se prefieren cristales pequeños, con un tamaño de cristal inferior a 250 nm, preferentemente inferior a 150 nm, más preferentemente inferior a 50 nm, siendo ventajoso. Un régimen de calentamiento de 2 a 60 minutos a temperaturas entre 900° y 1200°C [con temperaturas más altas que requieren tiempos más cortos] debería ser suficiente para dar un contenido cristalino en el intervalo del 15 al 50% pero en el extremo inferior del intervalo de temperatura, se requerirán tiempos largos. Uno de los efectos de la adición de magnesio es reducir el tiempo requerido a una temperatura dada, o la temperatura requerida durante un tiempo dado.

Por lo tanto, el solicitante divulga fibras inorgánicas parcialmente cristalizadas que tienen una composición que comprende:

$10 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 50 \text{ mol}\%$;

$12 \leq \text{K}_2\text{O} \leq 40 \text{ mol}\%$;

$30 \leq \text{SiO}_2 \leq 70 \text{ mol}\%$;

y que tienen un contenido cristalino del 15-50% en peso, o el 15-30% en peso, y que tienen un tamaño de cristal inferior a 250 nm, o inferior a 150 nm, o inferior a 50 nm o cualquier combinación de estos parámetros. Dichas composiciones pueden reivindicarse en una solicitud divisional posterior.

El efecto de la magnesia sobre las fibras cristalizadas no en volumen se demostró comparando las fibras tratadas térmicamente colocándolas en un horno a la temperatura especificada y retirando las muestras después del tiempo especificado. La tabla 2 muestra el porcentaje en peso de kalsilita y leucita presente determinado por difracción de rayos X y el tamaño de grano determinado mediante el uso de la ecuación de Scherrer para ensanchamiento de picos. La contribución instrumental al ensanchamiento de picos se evaluó usando el ancho del pico de un estándar de corindón NIST 1976a tomado en el mismo intervalo angular.

Como puede verse, el tratamiento térmico de la fibra A [que no contenía zirconia o magnesia] a 1050°C durante un período que oscila entre 2 y 10 minutos dio como resultado muy poca formación de kalsilita. En contraste, la fibra B que contenía MgO y ZrO_2 mostró más de 8 veces más cuando se trató a 1050°C durante 5 minutos.

Las pruebas de cristalización después del tratamiento térmico a temperaturas que oscilan entre 1000°C y 1250°C mostraron que 20 minutos era un tiempo adecuado para cristalizar más del 5% de la fibra como kalsilita.

TABLA 2				
	% de kalsilita	Tamaño de kalsilita [nm]	% de leucita	Tamaño de leucita [nm]
Fibra A 1050°C / 2 minutos	0,6	59,2		

TABLA 2				
	% de kalsilita	Tamaño de kalsilita [nm]	% de leucita	Tamaño de leucita [nm]
Fibra A 1050°C/ 5 minutos	1,8	44,6		
Fibra A 1050°C/ 10 minutos	0,5	70,2		
Fibra B 1050°C/ 5 minutos	15,4	52,9±15,8		
Fibra B 1000°C/ 20 minutos	9,2	54,1±13,7		
Fibra B 1050°C/ 20 minutos	26,3	53,2±15,0		
Fibra B 1100°C/ 20 minutos	31,2	51,0±13,3		
Fibra B 1250°C/ 20 minutos	35,2	44,3±10,0	1,0	26,0
Fibra B 1250°C/ 24 horas	29,3	54,2±15,0	25,0	20,3±6,2

Se requerirán diferentes regímenes de tratamiento térmico para diferentes composiciones, y se deben determinar experimentalmente.

5

Las fibras de los documentos WO2008/065363 y WO2009/066076 tienden a ser totalmente cristalinas y densas dentro de las 24 horas de exposición continua a 1000°C y, por lo tanto, el tratamiento térmico de las fibras para acondicionarlas antes de exposiciones repetidas a corto plazo a temperatura puede ser efectivo mejorando la degradación de las fibras. Un tiempo de tal solo 4 horas puede proporcionar protección, pero los tiempos que superan las 6 horas, 8 horas, 12 horas, 16 horas, 20 horas o incluso 24 horas pueden proporcionar una protección mejorada.

10

Sin embargo, esto no está acompañado por la reducción en los poros lograda mediante la adición de componentes que promueven la nucleación en una cantidad efectiva para promover la cristalización en masa.

15

Cabe destacar que las fibras de la presente invención no forman sílice cristalina en la cocción. El recocido a temperaturas insuficientes para causar la cristalización también puede ser beneficioso. El documento US5250269 divulgó que el recocido de las fibras de silicato alcalinotérreo en condiciones que conservaban la naturaleza amorfa de las fibras es un beneficio para las propiedades mecánicas de las fibras, y divulgó que el tratamiento térmico puede estar por debajo de la temperatura de desvitrificación de las fibras, o por encima de la temperatura de desvitrificación de las fibras, pero durante un tiempo muy corto, siempre que la fibra permaneciera sustancialmente amorfa. Los solicitantes han determinado que las fibras de la presente invención también se benefician del recocido de esta manera. Los solicitantes plantean la hipótesis de que las condiciones extremas inherentes a la formación de fibras formadas por fusión producen defectos en las fibras y que el recocido "cura" estos defectos. Otros mecanismos (por ejemplo, la iniciación de cierto grado de ordenamiento dentro del vidrio) también pueden estar involucrados.

20

25

La tabla 3 a continuación muestra el resultado de las pruebas de fibras que tienen la composición aproximada:

Al_2O_3 36 ± 1,5% en peso

K_2O 25,5 ± 1,5% en peso

30

SiO_2 31 ± 1,5% en peso

ZrO_2 6,5 ± 0,5% en peso

35

MgO 1 ± 0,2% en peso

En una prueba de compresión en caliente en la que:

40

- se formaron muestras de 70 g de fibra a granel mediante el vertido de una suspensión en una lámina de dimensiones de 25 cm x 17 cm [una "lámina de prueba"]

- se cortaron círculos de 50 mm de diámetro de la lámina de prueba y se calculó su densidad a partir del espesor de las muestras y su peso

45

- las muestras se comprimieron a una densidad de 0,650 g.cm⁻³ entre dos platinas de cuarzo soportadas por

barras de cuarzo en un horno de tubo dividido montado en una máquina de prueba mecánica Intron 5582 y dispuestas para permitir que las barras de cuarzo transmitan la fuerza a las patinas de cuarzo;

5

- la presión sobre las barras se midió durante la compresión;
- una vez que se alcanzó la densidad deseada, la temperatura aumentó y la presión se registró a lo largo del tiempo.

La presión se indica en la tabla 3 como una resistencia a la compresión calculada.

Tabla 3							
		Resistencia a 700 °C (kPa)					
		Tiempo de recocido (min)					
		0	5	8	10	15	20
Sin recocer		145,13					
Temperatura de recocido	850°C	233,6167					
	875°C	216,25 205,4					
	900°C	248,22	222,2	270,34	261,195	197,09	
	1000°C	130,275					
Tasa de mejora	850°C	61%					
	875°C	49% 42%					
	900°C	71%	53%	86%	80%	36%	
	1000°C	-10%					
		Resistencia a 800 °C (kPa)					
		Tiempo de recocido (min)					
		0	5	8	10	15	20
Sin recocer		103,12					
Temperatura de recocido	850°C	148,8363					
	875°C	184,705 171,4					
	900°C	194,27	190,605	234,05	168,625	217,56	
	1000°C	113,105					
Tasa de mejora	850°C	44%					
	875°C	79% 66%					
	900°C	88%	85%	127%	64%	111%	
	1000°C	10%					
		Resistencia a 900 °C (kPa)					
		Tiempo de recocido (min)					
		0	5	8	10	15	20
Temperatura de recocido	Sin recocer	62,445					
	850°C	132,3527					
	875°C	118,12 102,37					
	900°C	104,1	128,04	151,46	135,3	118,53	
	1000°C	77,945					
Tasa de mejora	850°C	112%					
	875°C	89% 64%					
	900°C	67%	105%	143%	117%	90%	
	1000°C	25%					

10

Como puede verse en la tabla 3, los solicitantes han confirmado mediante pruebas que el recocido a temperaturas que están por debajo de la temperatura de desvitrificación [aproximadamente 960-980°C] puede ser beneficioso para mejorar la resistencia a la compresión a temperaturas de 700°C, 800°C y 900°C, con el mayor efecto beneficioso observándose a 900°C.

5 Se muestra un aumento en la resistencia a la compresión a 900°C superior al 50% por encima de las fibras sin recocer para todas las muestras, excepto las recocidas a 1000°C [por encima de la temperatura de desvitrificación]. Para aquellos recocidos a 900°C durante períodos en el intervalo de 8 a 15 minutos, se muestra un aumento en la resistencia a la compresión a 900°C superior al 100% por encima de las fibras sin recocer.

10 El recocido a una temperatura de 850°C a 900°C durante períodos de 5 a 20 minutos ha demostrado ser beneficioso en diversos grados, pero las temperaturas y los tiempos fuera de este intervalo pueden ser útiles, y para diferentes fibras pueden aplicarse diferentes regímenes de recocido.

15 En general, el recocido a temperaturas de hasta 200°C o más por debajo de la temperatura de desvitrificación puede ayudar, pero cuanto más lejos de la temperatura de desvitrificación más tiempo necesita el recocido. Convenientemente, la temperatura es tan cercana a la temperatura de desvitrificación como se puede lograr de manera controlable, ya que esto permite los tiempos de recocido más cortos. Los intervalos de tiempo adecuados incluyen, pero no se limitan a 30 segundos, a una temperatura cercana a la temperatura de desvitrificación, a 30 días a una temperatura muy por debajo de la temperatura de desvitrificación: pero en el intervalo de 5 minutos a 1 hora, por ejemplo, de 8 minutos a 15 minutos son más manejables.

Los intervalos de temperaturas adecuados incluyen, pero no se limitan a, de 5°C por debajo de la temperatura de desvitrificación a 200°C por debajo de la temperatura de desvitrificación, pero son convenientes temperaturas en el
25 intervalo de 20°C por debajo de la temperatura de desvitrificación a 150°C por debajo de la temperatura de desvitrificación, por ejemplo de 50°C por debajo de la temperatura de desvitrificación a 100°C por debajo de la temperatura de desvitrificación.

Por ejemplo, para la composición mencionada anteriormente, se puede usar el recocido a $900 \pm 50^\circ\text{C}$ durante de 1 a
30 60 minutos (tiempos más cortos para temperaturas más altas y tiempos más largos para temperaturas más bajas).

Como se indicó anteriormente, el recocido a temperaturas por encima de la temperatura de desvitrificación, pero durante tiempos muy cortos también puede proporcionar un efecto útil, no cristalizante, sin embargo, dichos procesos son mucho más difíciles de controlar.

35 El efecto del recocido es de aplicabilidad general y se aplica también a las fibras que no están abarcadas en esta solicitud. Los solicitantes se reservan el derecho de reivindicar los procedimientos de recocido divulgados en la presente solicitud o en una divisional.

40 **Formación y propiedades de las de fibras**

Una característica adicional de la adición de componentes que promueven la nucleación es que afectan la viscosidad y la tensión superficial de la masa fundida y pueden actuar como un adyuvante de fibrado que produce propiedades superiores [para algunas aplicaciones] en las fibras. Se ha encontrado que ZrO_2 es particularmente eficaz en este
45 papel.

Las fibras hiladas descritas anteriormente se formaron usando un rotor de 20 cm (8") a 12.000 rpm [equivalente a una aceleración centrípeta de aproximadamente 158 km/s^2]. Cabe destacar que el aumento de las aceleraciones usadas produce fibras más finas. Por ejemplo, el documento US4238213 divulga velocidades del rotor correspondientes a
50 aceleraciones centrípetas de 81 km/s^2 , $\sim 113,8 \text{ km/s}^2$ y $\sim 164,7 \text{ km/s}^2$; indica que se contempla una velocidad más alta; y que indica que las velocidades más altas proporcionan diámetros de fibra más finos para las fibras de aluminosilicato. Otros han propuesto rotores de velocidad para fibras de silicato alcalinotérreo [WO 2012/132287] basados en la física del proceso de hilado. Por lo tanto, aumentar la velocidad o el diámetro de los rotores puede ser ventajoso. Los solicitantes han hilado usando un rotor de 20 cm (8") a 15.000 rpm [equivalente a una aceleración centrípeta de
55 aproximadamente 247 km/s^2].

Usos potenciales

Las fibras de la presente invención pueden usarse, sujetas a los criterios de rendimiento relevantes, para cualquier
60 propósito para el que se hayan usado hasta ahora materiales fibrosos inorgánicos, y particularmente materiales de silicato alcalinotérreo y aluminosilicato; y se puede usar en aplicaciones futuras donde las propiedades de la fibra sean apropiadas. A continuación se hace referencia a una serie de documentos de patente relacionados con las

aplicaciones en las que se pueden usar las fibras, sujetas a los criterios de rendimiento relevantes para la aplicación. Las fibras de la presente invención se pueden usar en lugar de las fibras especificadas en cualquiera de estas aplicaciones sujetas a cumplir con los criterios de rendimiento relevantes.

5 Por ejemplo, las fibras se pueden usar como:

- materiales a granel;
- 10 • materiales desgranulado [WO2013/094113];
- en una masilla o composición moldeable [WO2013/080455, WO2013/080456] o como parte de un artículo húmedo [WO2012/132271];
- 15 • como un componente en conjuntos de materiales cosidos o enredados de otro modo, [WO2010/077360, WO2011/084487] por ejemplo, en forma de mantas, módulos de mantas plegadas o bloques de fibra de alta densidad [WO2013/046052];
- como constituyente de conjuntos de materiales no cosidos, por ejemplo, fieltros, formas formadas al vacío [WO2012/132469], o papeles [WO2008/136875, WO2011/040968, WO2012/132329, WO2012/132327];
- 20 • como constituyente (con cargas y/o aglutinantes) de tableros, bloques y formas más complejas [WO2007/143067, WO2012/049858, WO2011/083695, WO2011/083696];
- como componentes de refuerzo en materiales compuestos tales como, por ejemplo, cementos reforzados con fibra, plásticos reforzados con fibra y como componente de materiales compuestos de matriz metálica;
- 25 • en estructuras de soporte para cuerpos catalizadores en dispositivos de control de contaminación tales como convertidores catalíticos de sistemas de escape de automóviles y filtros de partículas diésel [WO2013/015083], que incluyen estructuras de soporte que comprenden:
- 30 o protectores de borde [WO2010/024920, WO2012/021270];
- o materiales microporosos [WO2009/032147, WO2011/019394, WO2011/019396];
- 35 o aglutinantes y antioxidantes orgánicos [WO2009/032191];
- o material intumescente [WO2009/032191];
- o fibras nanofibriladas [WO2012/021817];
- 40 o microesferas [WO2011/084558];
- o materiales coloidales [WO2006/004974, WO2011/037617]
- 45 o capas de fibra orientada [WO2011/084475];
- o partes que tienen diferente peso base [WO2011/019377];
- o capas que comprenden diferentes fibras [WO2012/065052];
- 50 o fibras recubiertas [WO2010/122337];
- o esteras cortadas en ángulos específicos [WO2011/067598];
- 55 [NB: todas las características anteriores se pueden usar en aplicaciones distintas de las estructuras de soporte para cuerpos catalíticos]
- o en forma de un cono terminal [por ejemplo, US6726884, US8182751]
- 60 • como constituyente de cuerpos catalizadores [WO2005/110578, WO2010/074711, WO2010/092668, WO2013/145243, WO2013/145245];

- como un componente de materiales de fricción [por ejemplo, para frenos de automoción [JP56-16578]];
- 5 • para la protección contra incendios [WO2011/060421, WO2011/060259, WO2012/068427, WO2012/148468, WO2012/148469, WO2013074968]; y opcionalmente en combinación con uno o más materiales intumescentes, materiales endotérmicos o materiales intumescentes y endotérmicos
- como aislante, por ejemplo;
- 10 o como aislante para craqueadores de etileno, [WO2009/126593], aparatos de reformado de hidrógeno [US4690690];
- o como aislamiento en hornos para el tratamiento térmico de metales, incluido el hierro y el acero. [US4504957];
- 15 o como aislante en aparatos para la fabricación de cerámica.

Las fibras también pueden usarse en combinación con otros materiales. Por ejemplo, las fibras pueden usarse en combinación con fibras policristalinas (sol-gel) [WO2012/065052] o con otras fibras biosolubles [WO2011/037634].

- 20 Los cuerpos que comprenden las fibras también se pueden usar en combinación con cuerpos formados de otros materiales. Por ejemplo, en aplicaciones de aislamiento, una capa de material según la presente invención [por ejemplo, una manta o tablero] se puede asegurar a una capa de aislamiento que tenga una temperatura máxima de uso continuo más baja [por ejemplo, una manta o tablero de fibras de silicato alcalinotérreo] [WO2010/120380, 25 WO2011133778]. La fijación de las capas juntas puede realizarse mediante cualquier mecanismo conocido, por ejemplo, anclajes de mantas fijados dentro de las mantas [US4578918], o tornillos de cerámica que pasan a través de las mantas [véase, por ejemplo, el documento DE3427918-A1].

Tratamiento de las fibras.

- 30 En la formación de las fibras o después pueden tratarse aplicando materiales a las fibras.

Por ejemplo:

- 35 • se pueden aplicar lubricantes a las fibras para ayudar al cosido u otro procesamiento de las fibras;
- se pueden aplicar recubrimientos a las fibras para que actúen como aglutinantes;
- 40 • se pueden aplicar recubrimientos a las fibras para proporcionar un refuerzo u otro efecto, por ejemplo fosfatos [WO2007/005836] óxidos metálicos [WO2011159914] y materiales coloidales tales como alúmina, sílice y zirconia [WO2006/004974];
- se pueden aplicar aglutinantes a las fibras para unir las fibras después de la incorporación en un cuerpo que comprende dichas fibras.

- 45 Se ha descubierto en particular que la aplicación de sílice coloidal puede ayudar a suprimir la formación de una "zona blanda" dentro del material [del tipo que en su extremo conduce al comportamiento mostrado en la figura 4].

- 50 Las figuras 14 y 15 muestran micrografías representativas de fibras que han sido expuestas a condiciones que conducen a una "zona blanda" en un cuerpo de aislamiento (por ejemplo, mantas o módulos, incluidos módulos y bloques de mantas plegadas). Las fibras son de composición aproximada:

Al_2O_3 36 $\pm$ 1,5% en peso

- 55 K_2O 25,5 $\pm$ 1,5% en peso

SiO_2 31 $\pm$ 1,5% en peso

ZrO_2 6,5 $\pm$ 0,5% en peso

- 60 MgO 1 $\pm$ 0,2 % en peso.

Como se muestra a la izquierda de la figura 14, una fibra tiene una capa externa 4 desvitrificada que rodea un núcleo vítreo 5 y muestra un cierto agrietamiento limitado 6. Como se muestra en la figura 15, una fibra muestra cristales 7 formados en la superficie de la fibra.

5

La composición tiene una menor propensión a formar poros que las fibras fuera de la invención, y no muestra el modo de fallo catastrófico que se muestra en la figura 4. Sin embargo, el agrietamiento mostrado por algunas fibras de la "zona blanda" conduce a cierta debilidad en comparación con las fibras de fuera de la "zona blanda".

- 10 Los solicitantes han descubierto que la composición de la capa externa desvitrificada difiere de la del núcleo de la fibra y suponen que la migración de potasio conduce a un cambio en la composición suficiente para desencadenar cierta cristalización en superficie. Una causa importante de la zona blanda parece ser la evolución de potasio en la cara caliente que se mueve de vuelta hacia un cuerpo de fibras y se deposita en las fibras por debajo de la temperatura de cristalización en masa de la fibra [como lo demuestran los cristallitos 7]. La temperatura de cristalización en masa es típicamente de aproximadamente 960-980°C. Asimismo, la migración de potasio a la superficie también puede contribuir a proporcionar depósitos ricos en potasio 7 en la superficie.

Los depósitos ricos en potasio en la superficie parecen promover la cristalización en superficie.

- 20 Se ha descubierto que este efecto se puede mitigar recubriendo las fibras con un material para eliminar el potasio. En particular, un recubrimiento que comprende una fuente de sílice da como resultado la formación en la superficie de la fibra de cristales de leucita [$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$]. La leucita tiene una densidad de $\sim 2,47 \text{ g.cm}^{-3}$, más parecida a la densidad de la masa fundida ($\sim 2,5 \text{ g.cm}^{-3}$) que la kalsilita [$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$]; ($2,6-2,62 \text{ g.cm}^{-3}$). Esta coincidencia de densidad más cercana significa que dicha cristalización en superficie a medida que se produce tiene menos probabilidades de producir grietas y debilidad en las fibras.

- La figura 16 muestra fibras de una manta de fibras (de la misma composición de fibras que la figura 14), que se trataron mediante inmersión en una sílice coloidal con un 2% en peso de sólidos, se escurrieron, se secaron, se formaron en un módulo de manta plegada y luego se cocieron a 1200°C/1 hora durante 30 ciclos [condiciones que formaron una zona blanda con fibra sin tratar]. La manta tenía una carga de sílice de aproximadamente el 0,6% en peso.

- Después de la cocción se descubrió que no se formó una zona blanda, y se puede ver que las fibras están libres de grietas. Cabe destacar que las placas 8 se pueden ver en la superficie de la fibra. No es necesario un recubrimiento completo de la fibra para lograr el efecto deseado, ya que es probable que se produzca una migración superficial de sílice a las temperaturas que normalmente conducen a una zona blanda [generalmente aproximadamente 900°C].

- Se debe aplicar suficiente fuente de sílice para lograr el efecto deseado. La cantidad de fuente de sílice añadida puede ser, por ejemplo, y expresada como % en peso de contenido de sílice equivalente basándose en la cantidad de fibra [es decir, contenido de sílice equivalente/cantidad de fibra], > 0,1% en peso, > 0,2% en peso, > 0,3% en peso, > 0,4% en peso, > 0,5% en peso, > 0,6% en peso, > 0,8% en peso, > 0,9% en peso, > 1,0 % en peso, > 1,2% en peso, > 1,4% en peso, > 1,6% en peso, > 1,8% en peso, > 2,0% en peso, > 2,5% en peso, > 3,0% en peso, > 4,0% en peso. Los intervalos convenientes incluyen del 0,25% en peso al 2,5% en peso y del 0,5% al 1,5% en peso.

- El recubrimiento de la superficie y la provisión de un componente que promueve la nucleación abordan el desajuste entre las densidades de kalsilita y el vidrio a granel de diferentes maneras:

- la provisión de un componente que promueve la nucleación aborda el problema promoviendo la cristalización en masa respecto a la cristalización en superficie
- el recubrimiento de la superficie con una fuente de sílice como eliminador de potasio aborda el problema eliminando el potasio
- el uso de una fuente de sílice como eliminador de potasio promueve la formación de leucita en la superficie en lugar de kalsilita.

55

La eliminación de potasio y el recubrimiento/enriquecimiento de la superficie con una fuente de sílice, por lo tanto, pueden usarse independientemente o junto con la provisión de un componente promotor de la nucleación eficaz para promover la cristalización en masa en el vidrio.

- 60 Aunque las fuentes de sílice se usan para la eliminación de potasio, otros materiales que bloquean el potasio [por ejemplo, formando compuestos de alto punto de fusión] pueden usarse adicionalmente. La fuente de sílice puede comprender una o más fuentes y puede ser una sílice coloidal o un precursor de sílice, por ejemplo compuestos de

silicio (por ejemplo, silanos, siloxanos, silazinas) o mezclas de los mismos. Se pueden incluir componentes distintos a la sílice en una o más fuentes de sílice [por ejemplo, alúmina].

El recubrimiento/enriquecimiento de la superficie se puede aplicar por cualquier medio adecuado, por ejemplo:

5

- inmersión en líquido o suspensión que comprende una fuente de sílice
- pulverización con un líquido o suspensión que comprende una fuente de sílice

10

- exposición a una fuente gaseosa de sílice

y puede ocurrir durante la formación de fibras; después de la formación de fibras en las fibras; después de la formación de fibras en los cuerpos que comprenden las fibras. Una forma conveniente es rociar con el lubricante aplicado convencionalmente después de la formación de fibras.

15 Muchas variantes, formas de productos, usos y aplicaciones de las fibras de la presente invención serán evidentes para el experto en la materia y se pretende que estén abarcadas por esta invención.

Al proporcionar fibras biosolubles que tienen una temperatura de uso continuo máxima más alta que las fibras de silicato alcalinotérreo, la presente invención amplía la gama de aplicaciones para las cuales se pueden usar fibras
20 biosolubles. Esto reduce la necesidad presente, para muchas aplicaciones, de usar fibras que no sean biosolubles.

REIVINDICACIONES

1. Fibras inorgánicas formadas como un vidrio que tiene una composición que comprende:
 $10 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 50 \text{ mol\%}$;
 $12 \leq \text{K}_2\text{O} \leq 40 \text{ mol\%}$;
 $30 \leq \text{SiO}_2 \leq 70 \text{ mol\%}$;
 y
 una cantidad de un componente promotor de la nucleación efectiva para promover la cristalización en masa respecto a la cristalización en superficie en la desvitrificación del vidrio, y que comprende ZrO_2 comprendiendo la fibra inorgánica;
 $3 \leq \text{ZrO}_2 \leq 10 \text{ mol\%}$;
 en las que $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} \geq 80 \text{ \% molar}$ y con los constituyentes totales no superando el 100 % molar.
2. Fibras inorgánicas, según la reivindicación 1, en las que:
 $20 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 35 \text{ mol\%}$; o
 $23 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 33 \text{ mol\%}$; o
 $25 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 31 \text{ mol\%}$.
3. Fibras inorgánicas, según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en las que:-
 $15 \leq \text{K}_2\text{O} \leq 30 \text{ mol\%}$; o
 $17 \leq \text{K}_2\text{O} \leq 25 \text{ mol\%}$; o
 $20 \leq \text{K}_2\text{O} \leq 24 \text{ mol\%}$.
4. Fibras inorgánicas, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en las que:-
 $35 \leq \text{SiO}_2 \leq 60 \text{ mol\%}$; o
 $40 \leq \text{SiO}_2 \leq 50 \text{ mol\%}$; o
 $40 \leq \text{SiO}_2 \leq 45 \text{ mol\%}$.
5. Fibras inorgánicas, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en las que el componente capaz de promover la cristalización en masa incluye además ceria, titania, fosfato o mezclas de los mismos.
6. Fibras inorgánicas, según la reivindicación 5, en las que:-
 $3.5 \text{ mol\%} \leq \text{ZrO}_2 \leq 10 \text{ mol\%}$.
7. Fibras inorgánicas, según la reivindicación 6, en las que:-
 $\text{ZrO}_2 \leq 9\% \text{ molar}$ o $\leq 7\% \text{ molar}$ o $\leq 5\% \text{ molar}$.
8. Fibras inorgánicas, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en las que la composición comprende además magnesita.
9. Fibras inorgánicas, según la reivindicación 8, en las que:-
 $0.2 \leq \text{MgO} \leq 5 \text{ mol\%}$; o
 $0.5 \leq \text{MgO} \leq 4 \text{ mol\%}$; o
 $1 \leq \text{MgO} \leq 3 \text{ mol\%}$.
10. Fibras inorgánicas, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en las que: $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} \geq 85\% \text{ molar}$, o $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} \geq 90\% \text{ molar}$, o $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} \geq 95\% \text{ molar}$.
11. Fibras inorgánicas, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que tienen una composición en porcentaje en peso:
 $\text{Al}_2\text{O}_3 \ 36 \pm 1,5\% \text{ en peso}$
 $\text{K}_2\text{O} \ 25,5 \pm 1,5\% \text{ en peso}$

SiO₂ 31 ± 1,5% en peso

ZrO₂ 6,5 ± 0,5% en peso

5

MgO 1 ± 0,2% en peso

con el total de estos componentes siendo el 99% - 100% en peso.

10 **12.** Fibras inorgánicas, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que se forman en estado fundido y se han recocido a una temperatura entre 200°C por debajo de la temperatura de desvitrificación de las fibras y la temperatura de desvitrificación de las fibras.

13. Fibras inorgánicas según cualquier reivindicación anterior
15 portando las fibras en al menos parte de su superficie uno o más materiales de eliminación de potasio que comprenden una o más fuentes de sílice.

14. Fibras inorgánicas, según la reivindicación 13, en las que una o más fuentes de sílice comprenden una sílice coloidal.
20

15. Un procedimiento de protección de fibras de vidrio de aluminosilicato de potasio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12
a partir de la cristalización en superficie de kalsilita, que comprende proporcionar en al menos parte de su superficie uno o más materiales de eliminación de potasio que comprenden una o más fuentes de sílice.
25

16. Fibras inorgánicas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en forma de:

- Aislamiento térmico que comprende dichas fibras inorgánicas.
- 30 • Aislamiento térmico en forma de una manta de fibras cosidas o enredadas de otro modo que comprenden dichas fibras inorgánicas.
- Masillas que comprenden dichas fibras inorgánicas.
- 35 • Materiales compuestos que comprenden dichas fibras inorgánicas.
- Papeles que comprenden dichas fibras inorgánicas.
- Estructuras de soporte para cuerpos catalizadores, comprendiendo las estructuras dichas fibras inorgánicas
40
- Materiales de fricción que comprenden dichas fibras inorgánicas.
- Cuerpos catalizadores que comprenden dichas fibras inorgánicas.
45
- Mezclas de fibras que comprenden dichas fibras inorgánicas.
- Mezclas de fibras que comprenden dichas fibras inorgánicas, en las que las otras fibras de la mezcla son o incluyen fibras policristalinas.
50

Fig. 1

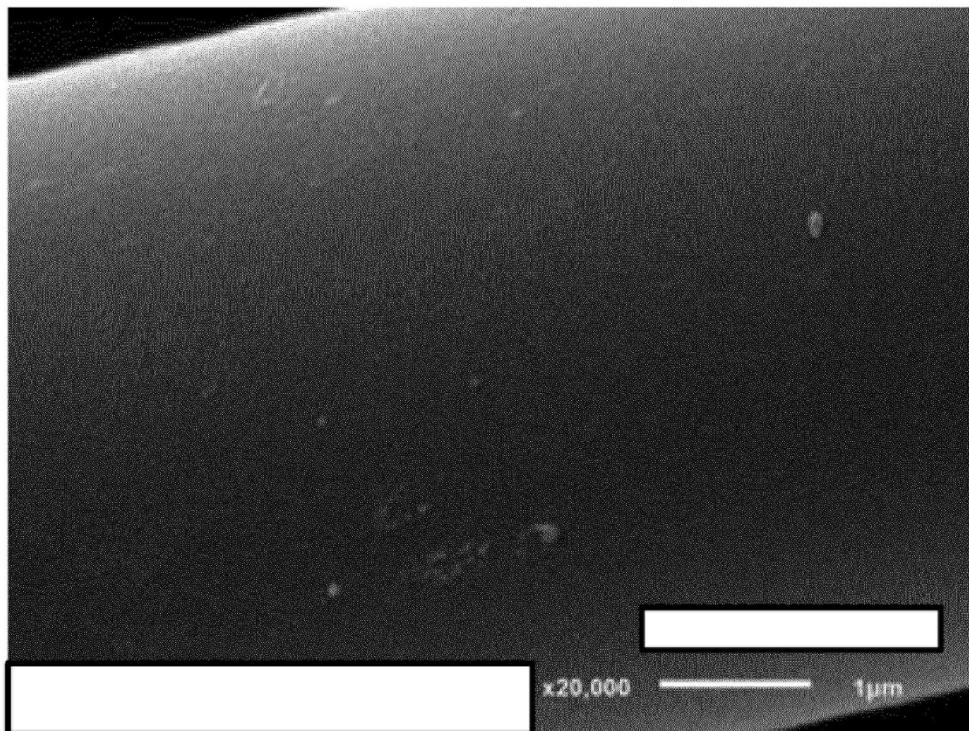


Fig. 2

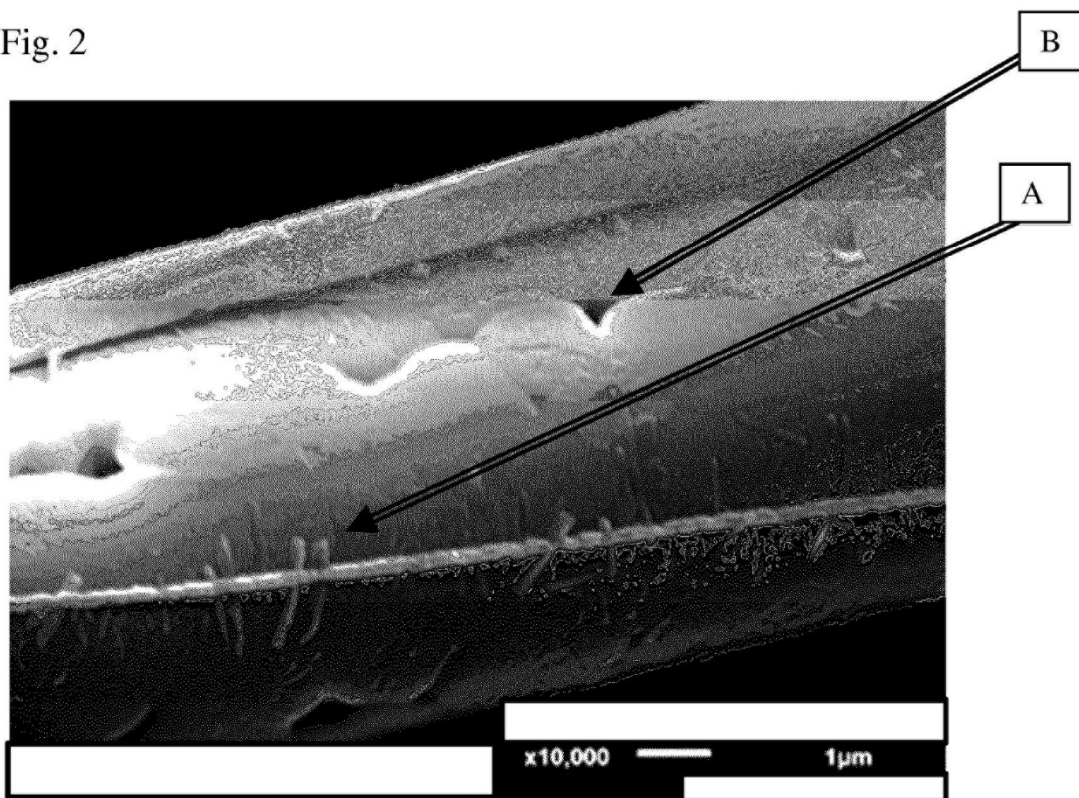


Fig. 3

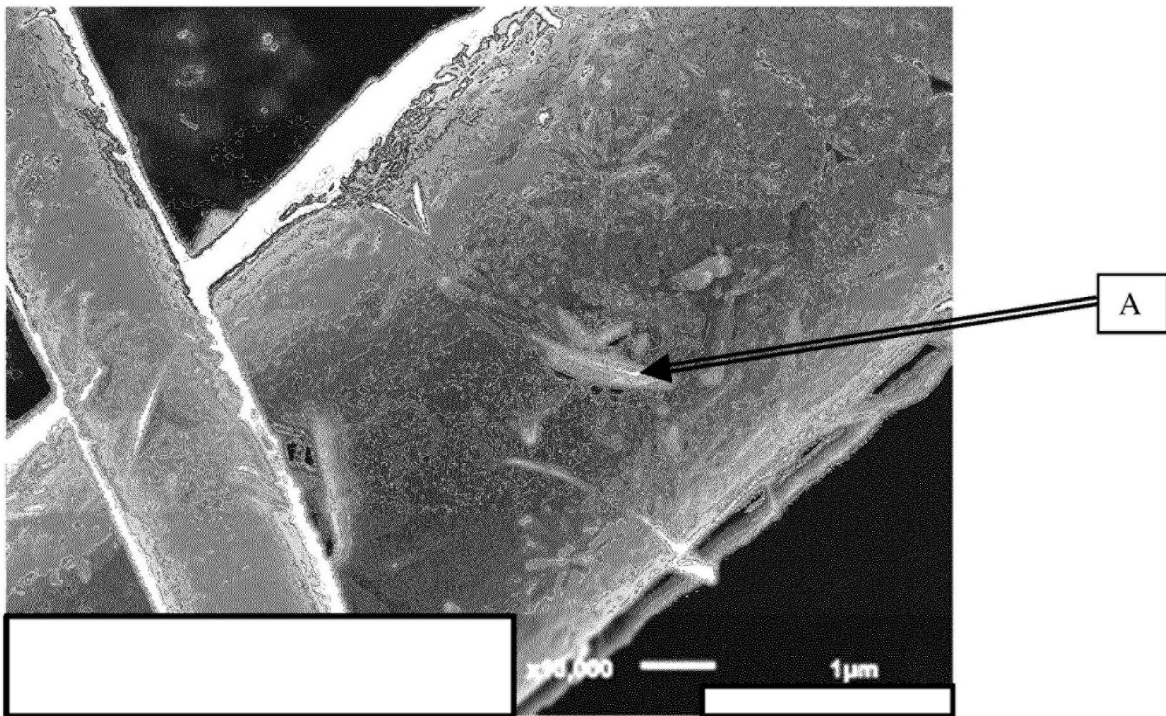


Fig. 4

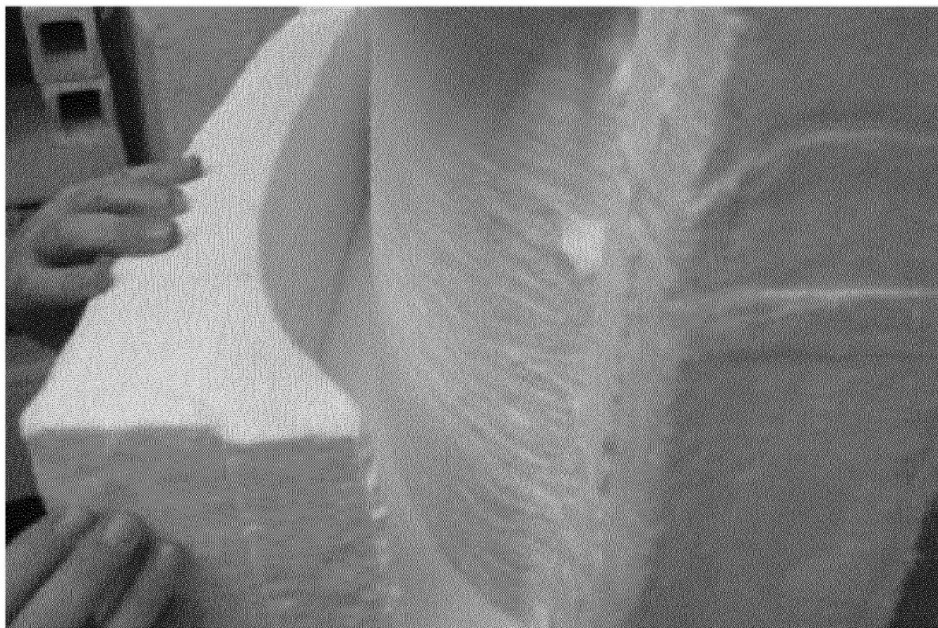


Fig. 5

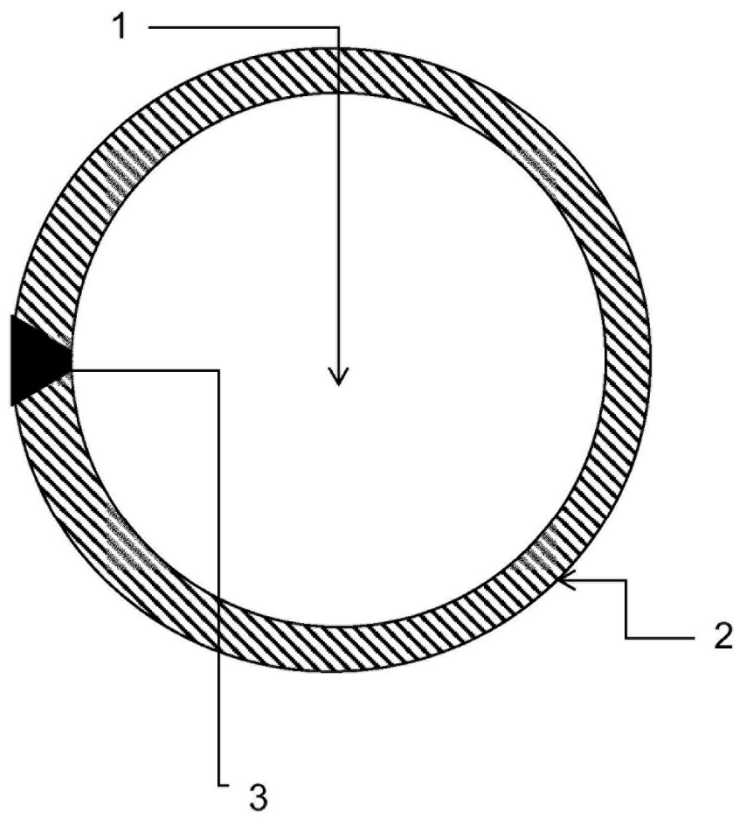


Fig. 6

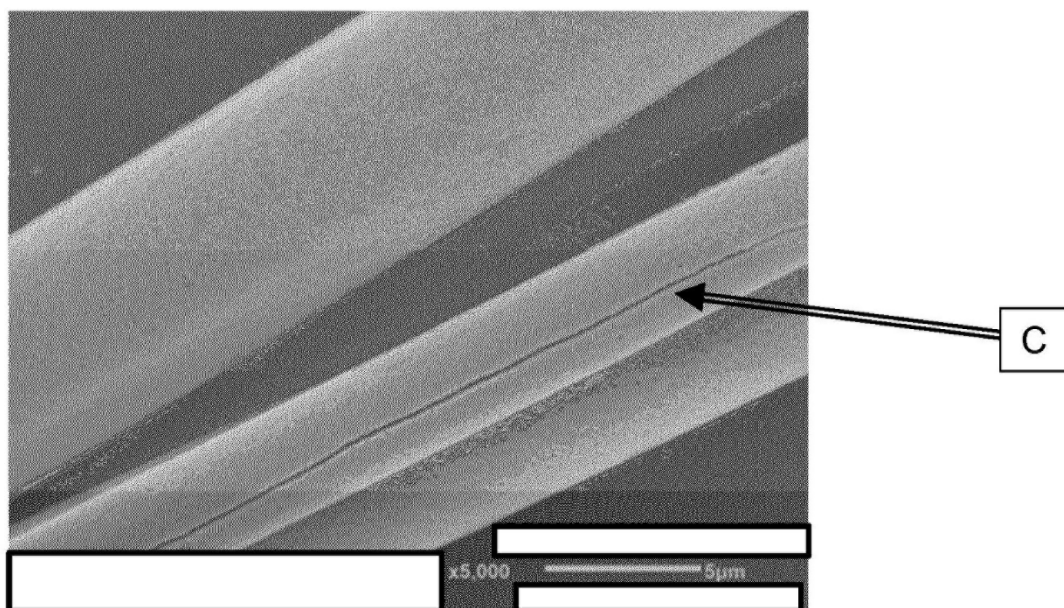


Fig. 7

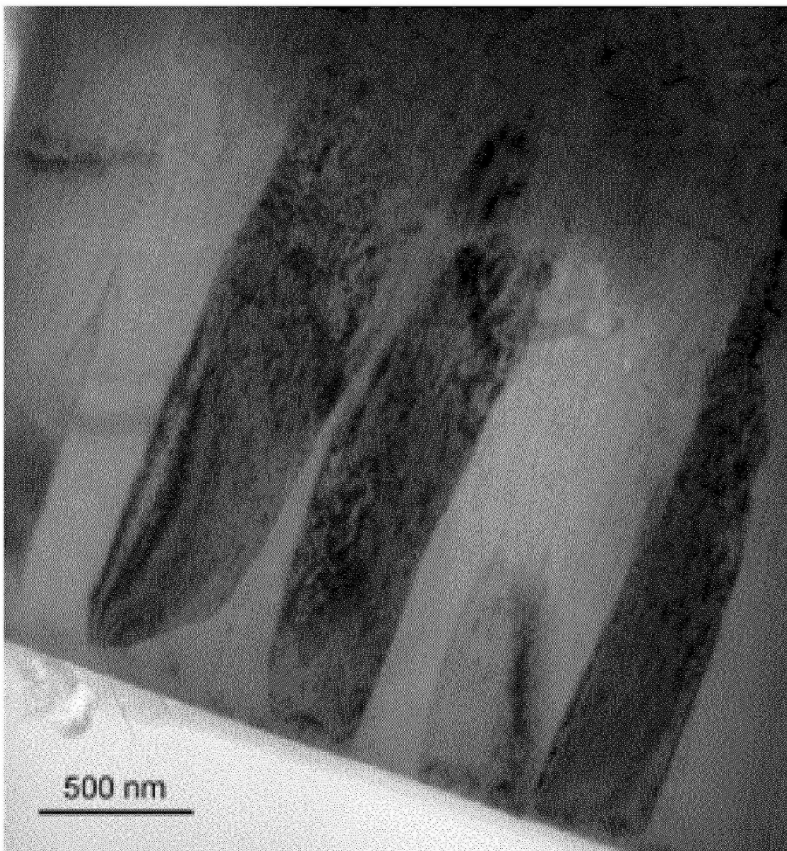


Fig. 8

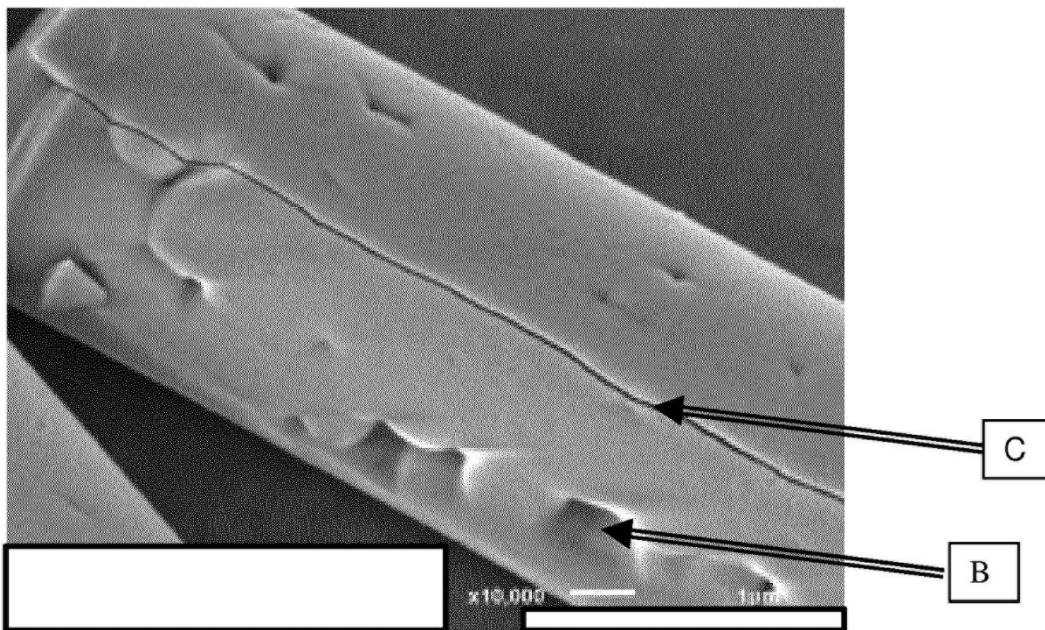


Fig. 9



Fig. 10

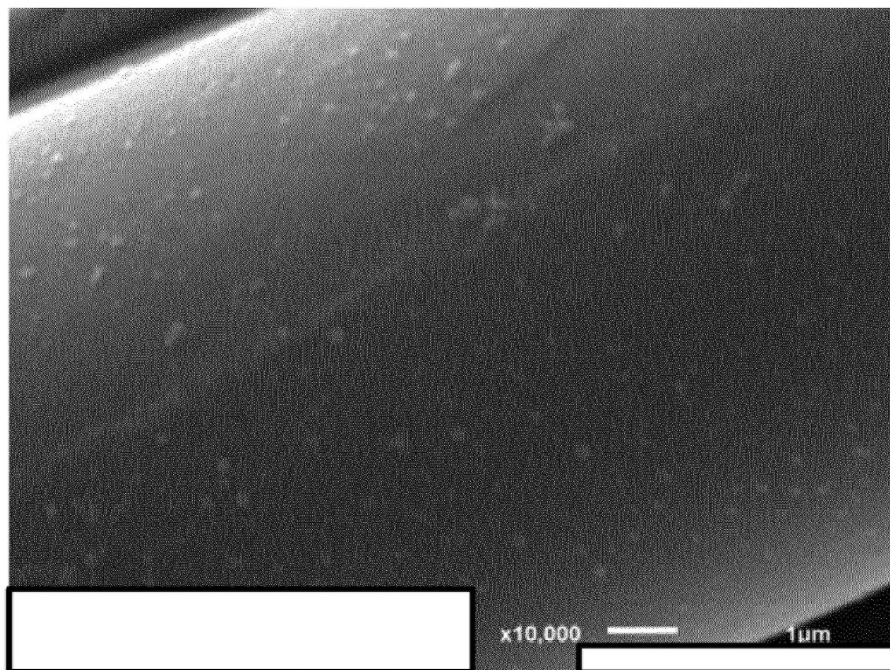


Fig. 11

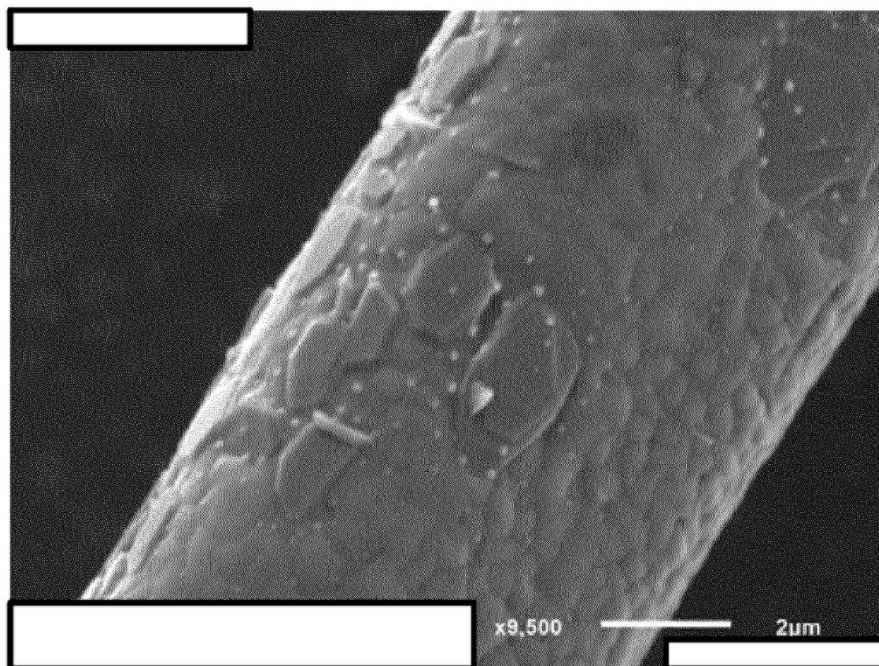


Fig. 12

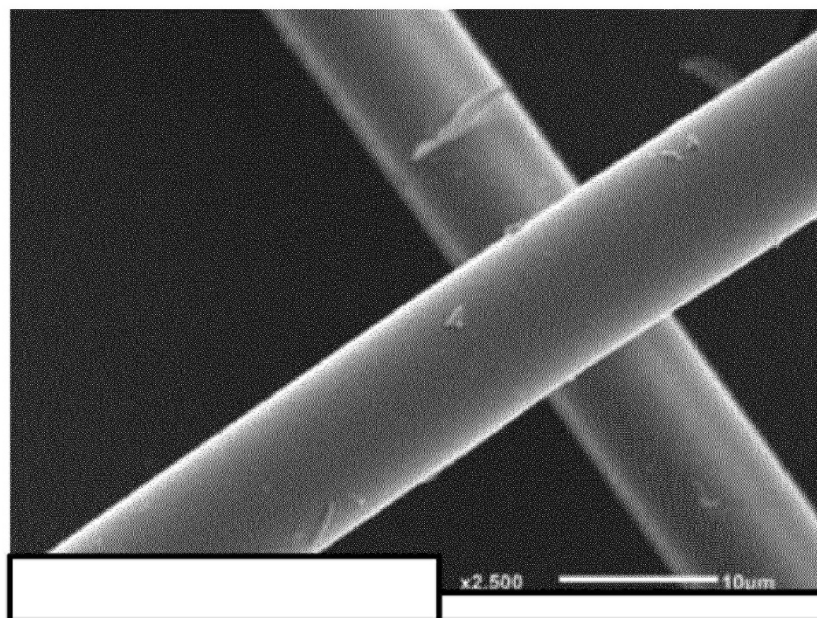


Fig. 13

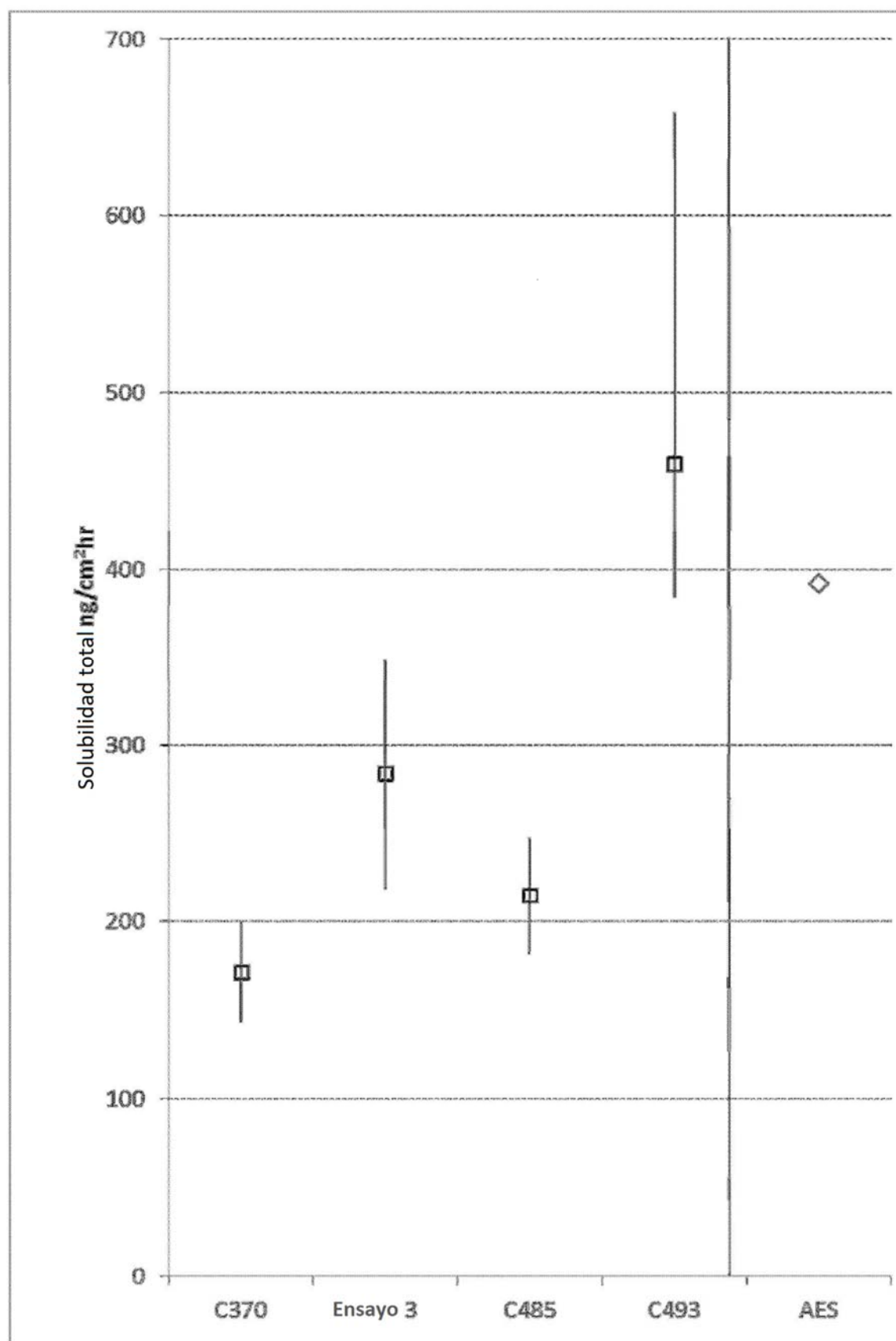


Fig. 14

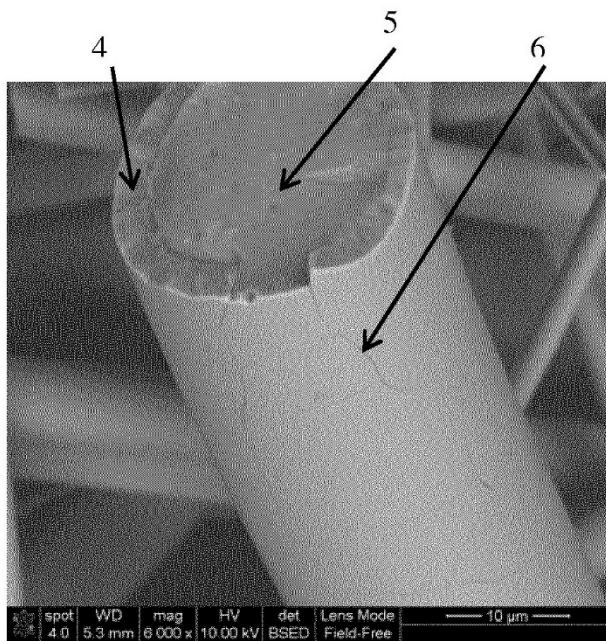


Fig. 15

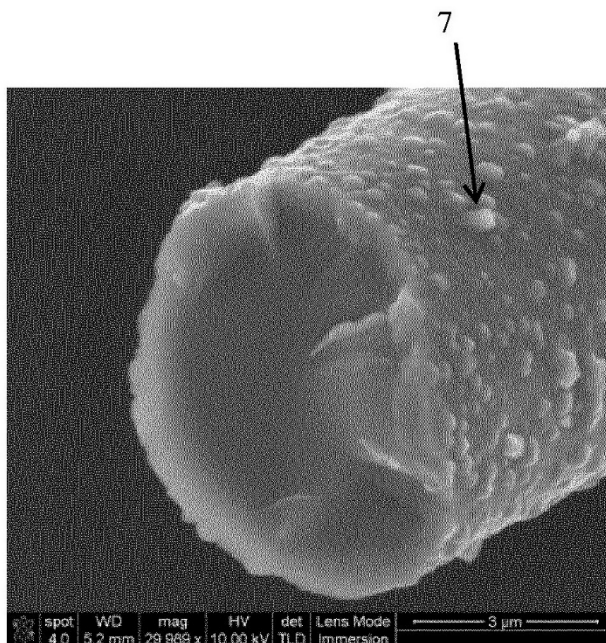


Fig. 16

