

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 746 014**

51 Int. Cl.:

C03C 3/087 (2006.01)

C03C 3/112 (2006.01)

C03C 13/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.07.2010 PCT/CN2010/000996**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.01.2011 WO11000221**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2010 E 10793516 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2019 EP 2450321**

54 Título: **Fibra de vidrio de intensidad alta y módulo alto**

30 Prioridad:

02.07.2009 CN 200910104239

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

04.03.2020

73 Titular/es:

**CHONGQING POLYCOMP INTERNATIONAL CORPORATION (100.0%)
R&D Center B Area Jianqiao of Industrial Park
Dadukou District, Chongqing 400082, CN**

72 Inventor/es:

TANG, ZHIYAO

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 746 014 T3

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

DESCRIPCIÓN

Fibra de vidrio de intensidad alta y módulo alto

5 **Campo de la tecnología**

La invención mencionada pertenece al campo de los materiales de fibra de vidrio, especialmente una fibra de vidrio con resistencia alta y módulo alto que es apropiada para el tipo de potenciación y el tipo de hilado.

10 **Antecedente de la tecnología**

Las fibras de vidrio típicas de resistencia alta y módulo alto son casi todas de vidrio que pertenece al sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, tal como el vidrio S-2 de los EE.UU., el vidrio T de Japón y el vidrio S de China (para obtener la definición, introducción, tecnología y rendimiento de productos pertinentes tales como vidrio E, vidrio S, vidrio T, vidrio ECR y vidrio S-2, consúltense los siguientes documentos: *Collection of Glass Fiber Standards*, la primera edición de China Standards Publishing House en 2008, que fue compilada por el Centro Nacional de Supervisión y Ensayo de Calidad de Productos de Fibra de Vidrio y el Comité Técnico Nacional de Administración de Normalización de Fibra de Vidrio de China, y publicada por la quinta sala editorial de China Standards Publishing House; *Application Technology of Glass Fiber*, la primera edición de China Petro-Chemical Publishing House en 2004, escrita por Jiang Zhaozhong; *Glass Fiber and Mineral Wool Encyclopedia*, la primera edición de Beijing Publishing House of Chemist Industry, escrita por Zhang Yaoming).

Algunos productores de fibra de vidrio añaden una cantidad decente de otros óxidos metálicos que ayudan a reducir la temperatura de modelado de fibra y mejorar la inclinación de desvitrificación, de manera que se mantenga la naturaleza de resistencia alta y módulo alto así como también se mejore la tecnología para el proceso de fusión y modelado de fibra. Sin embargo, con las grandes dificultades en la producción y los gastos altos en el coste de producción, esta fibra de vidrio del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ se aplica menos en el campo de los materiales compuestos universales, pero más en la industria bélica, aviación y los productos civiles de gama alta.

30 **Invencción**

El objeto de la presente invención es obtener la técnica y un dispositivo para producir el bien conocido vidrio E universal (consúltense *The Study of Melt Flow in Glass Tanks with Bubbling Process and Its Application in E-glass Unit Melter* para obtener la técnica y un dispositivo para producir el bien conocido vidrio E universal; escrito por el doctor Yang Zhiqiang con las directrices del profesor Guo Zengyuan y publicado en el tercer volumen de *Engineering Thermophysics* de la Universidad de Tsinghua) y producir una nueva fibra de vidrio de resistencia alta y módulo alto mediante la mejora de la técnica, los componentes y las fórmulas. La fibra de vidrio de resistencia alta y módulo alto se produce de manera generalmente similar, en cuanto a tecnología de producción y dispositivos, a la del vidrio E. La supuesta resistencia alta y módulo alto son relativos, con valores algo más bajos que los del vidrio S o el vidrio T, pero obviamente más altos que los del vidrio E y el vidrio ECR que se producen en gran cantidad y se usan universalmente, u otro vidrio sin boro tal como el cristal Advantex. Además de la naturaleza de módulo de resistencia y resistencia a la fatiga, este vidrio tiene otras características distintivas con respecto al vidrio E, tales como la naturaleza de resistencia al calor, resistencia a los ácidos y resistencia a los álcalis.

La fibra de vidrio de resistencia alta y módulo alto en la invención incluye los componentes con contenido en porcentaje en peso como se indica a continuación:

Componentes químicos	Porcentaje en peso
SiO_2	56-64
Al_2O_3	13-20
CaO	8-13
MgO	7-12
TiO_2	0-2,5
ZrO_2	0-2,0
Li_2O	0-0,8
$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	0-1,0
Fe_2O_3	0-0,60
F_2	0-0,60

La fibra de vidrio de resistencia alta y módulo alto en la invención incluye los componentes con contenido en porcentaje en peso preferentemente como se indica a continuación:

Componentes químicos	Porcentaje en peso
SiO ₂	58-62
Al ₂ O ₃	14-18
CaO	10-13
MgO	8-10
TiO ₂	0-2,5
ZrO ₂	0-2,0
Li ₂ O	0-0,8
Na ₂ O+K ₂ O	0,2-0,85
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	<1,2
Fe ₂ O ₃	0-0,5
F ₂	0-0,6

En la fibra de vidrio de resistencia alta y módulo alto anterior, el contenido de F2 en porcentaje en peso es preferentemente del 0,00-0,005.

- 5 La fibra de vidrio de resistencia alta y módulo alto en la invención incluye los componentes con contenido en porcentaje en peso preferentemente como se indica a continuación:

Componentes químicos	Porcentaje en peso
SiO ₂	58-62
Al ₂ O ₃	14-18
CaO	10-13
MgO	8-10
TiO ₂	0,8-2,0
ZrO ₂	0-2,0
Li ₂ O	0-0,8
Na ₂ O+K ₂ O	0,2-0,85
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	<1,0
Fe ₂ O ₃	0-0,50

- 10 En la fibra de vidrio de resistencia alta y módulo alto anterior, son más preferibles componentes con un porcentaje en peso más preferible como se indica a continuación: SiO₂ en el porcentaje del 60,6 en peso, CaO en el porcentaje del 12,3 en peso, TiO₂ en el porcentaje del 1,2 en peso, Li₂O en el porcentaje del 0,40 en peso, Na₂O+K₂O en el porcentaje del 0,40 en peso, Fe₂O₃ en el porcentaje del 0,35 en peso, Al₂O₃ en el porcentaje del 15,8 en peso y MgO en el porcentaje del 8,8 en peso. Además, se añade una cantidad apropiada de SO₃ y está en el porcentaje preferible del 0,02 en la fibra de vidrio de resistencia alta y módulo alto. En la estructura proporcional de los
- 15 componentes con contenidos específicos, se forma una diferencia de al menos 80 °C entre la temperatura para conformar la fibra de vidrio (cuando la viscosidad del vidrio es de 1000 poises) y la temperatura líquida del vidrio. Con los componentes, la proporción y la técnica, los productos tienen el mejor rendimiento.

- 20 Específicamente, el vidrio de la invención se proporciona con el sistema SiO₂-Al₂O₃-MgO-CaO que tiene los componentes como se indica a continuación:

Componentes químicos	Porcentaje en peso
SiO ₂	56-64
Al ₂ O ₃	13-20
CaO	8-13
MgO	7-12
TiO ₂	0-2,5
ZrO ₂	0-2,0
Li ₂ O	0-0,8
Na ₂ O+K ₂ O	<1,0
Fe ₂ O ₃	<0,6
F ₂	0-0,60

F2 en los componentes de vidrio más optimizados, pueden retirarse directamente o fabricarse con un contenido del 0,0-0,005 %.

Componentes químicos	Porcentaje en peso
SiO ₂	58-62
Al ₂ O ₃	14-18
CaO	10-13
MgO	8-10
TiO ₂	0,8-2,0
ZrO ₂	0-2,0
Li ₂ O	0-0,8
Na ₂ O+K ₂ O	0,2-0,85
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	<1,2
Fe ₂ O ₃	<0,50

En el esquema anterior, siempre que se hace referencia al dicho de que básicamente no hay F₂ en el vidrio, significa que no se añade CaF₂ en el lote de vidrio. El F₂ existente solo se introduce por otras materias primas como impurezas con un contenido generalmente del 0,0-0,005 %.

5

La invención proporciona una fibra de vidrio de resistencia alta y módulo alto del sistema SiO₂-Al₂O₃-MgO-CaO. La resistencia de la fibra de vidrio está fuertemente relacionada con los componentes (estructuras), así como con el diámetro del monofilamento, mientras que el módulo flexible parece estar solo relacionado con los componentes químicos (estructuras). El vidrio R también tiene una fibra de vidrio de resistencia alta y módulo alto del sistema SiO₂-Al₂O₃-MgO-CaO, sin embargo, ya que el contenido de Al₂O₃ es casi tan alto en los componentes como el vidrio S, la temperatura de fusión y el modelado de fibra es tan alta que se establecen pocas aplicaciones comerciales contra el alto coste de producción.

10

Se introduce una cantidad determinada de CaO sobre la base del vidrio del sistema ternario SiO₂-Al₂O₃-MgO tradicional para convertirlo en un vidrio del sistema cuaternario SiO₂-Al₂O₃-MgO-CaO, de manera que se reduce la temperatura de fusión y modelado de la fibra. Aparte de eso, la invención también ha añadido algún otro óxido metálico en el vidrio del sistema SiO₂-Al₂O₃-MgO-CaO para mejorar la tecnología de fusión y modelado de la fibra, mejorar el módulo, la resistencia y la resistencia a la corrosión química del vidrio, o mejorar una determinada naturaleza de aplicación de los materiales compuestos de fibra de vidrio.

15

20

La estructura principal reticular del vidrio está compuesta de SiO₂. En el vidrio del sistema S de resistencia alta tradicional, el contenido de SiO₂ tomará un porcentaje de aproximadamente el 65 %. En la fórmula optimizada de la invención, el contenido del SiO₂ tiene un intervalo del 58-62 %. Si el contenido de SiO₂ es superior al 62 %, la temperatura de fusión y modelado de la fibra de vidrio aumenta notablemente con una mayor viscosidad del vidrio.

25

Los contenidos de Al₂O₃+CaO+MgO+TiO₂, que no pertenecen a la red del vidrio, son altos en este vidrio de resistencia alta y módulo alto en la invención. Si el contenido de SiO₂ es inferior al 56 %, la resistencia y el módulo de la fibra de vidrio disminuyen, al igual que aumenta la inclinación de desvitrificación del vidrio.

30

El Al₂O₃ es un componente muy interesante en el vidrio. De acuerdo con la teoría de la estructura del vidrio, una determinada cantidad de Al₂O₃ podría entrar en la estructura reticular del vidrio en forma de [AlO₄] tetraédrico. Si el contenido es demasiado, parte de Al³⁺ formaría una estructura de coordinación de [AlO₆] y no podría entrar en la estructura reticular del vidrio. Como resultado, un alto contenido de Al₂O₃ aumentará notablemente la viscosidad y la tensión superficial del vidrio y la temperatura de desvitrificación del vidrio, para aumentar la dificultad en la fusión y el modelado de la fibra de vidrio. Como la estructura reticular del vidrio, el contenido total de SiO₂+Al₂O₃ desempeña un papel importante en la resistencia y el módulo de la fibra de vidrio. El contenido total de SiO₂+Al₂O₃ en el vidrio S, T y R típico está entre el 83-90 %. El contenido de Al₂O₃ es del 12-20 % en la invención y del 14-18 % en la fórmula optimizada, con un contenido total de SiO₂+Al₂O₃ entre el 72-80 %. Si el contenido total de SiO₂+Al₂O₃ es superior al 80 %, es difícil aplicar la tecnología tradicional de horno de tanque de vidrio en la producción.

35

40

Aunque el MgO y el CaO no pertenecen a la red en la estructura del vidrio y ayudan a disminuir la viscosidad del vidrio a altas temperaturas, desempeñan diferentes papeles en el vidrio. Con una resistencia de unión simple de Mg-O mayor que Ca-O, MgO desempeña un papel importante en el aumento de la resistencia y el módulo del vidrio, a pesar de que la inclinación de la cristalización aumenta claramente con un alto contenido de MgO. El contenido de MgO en la fórmula optimizada de la invención está entre el 8-10 %. Aunque la introducción de CaO es eficaz para disminuir la viscosidad térmica alta de la masa fundida y mejorar la inclinación de la cristalización del vidrio, un exceso de cantidad disminuiría la resistencia y el módulo. El contenido de CaO en la fórmula optimizada de la invención está entre el 10-13 %.

45

50

De acuerdo con los experimentos científicos, el inventor que solicita la patente descubre que: como componente que no pertenece a la estructura reticular del vidrio, el TiO₂ ayuda a disminuir la viscosidad térmica alta de la masa fundida. Con la mayor fuerza de unión simple de Ti-O entre los componentes iónicos que no pertenecen a la red, la

introducción de TiO_2 ayuda a mejorar el módulo de la fibra de vidrio así como la resistencia a la corrosión química (especialmente la resistencia a los ácidos). Sin embargo, la existencia de TiO_2 desempeña un papel negativo en el color del vidrio. A medida que aumenta la cantidad, el vidrio presentaría un aspecto arcilloso gradual, así como una mayor inclinación de la cristalización y mayor coste de lote. El contenido de TiO_2 es de hasta el 2,5 % en la invención y del 0,8-2,0 % en la combinación óptima.

La introducción de ZrO_2 también ayuda a aumentar el módulo de la fibra de vidrio. El hecho de que ZrO_2 ayude a mejorar la resistencia a los álcalis y al agua de la fibra de vidrio es una naturaleza clave en la aplicación de sus secciones de material compuesto para fortalecer el hormigón. El contenido de ZrO_2 es de hasta el 2,0 % para el vidrio de la invención.

Como óxido metálico alcalino, el Li_2O rara vez se usa como componente eficaz del vidrio por sus altos precios, mientras que Na_2O y K_2O se usan con mayor frecuencia en vidrio industrial. Aunque el Li_2O ayuda más en la fusión y disminución de la viscosidad térmica alta que el Na_2O y el K_2O , es demasiado caro entre las materias primas que se han de aplicar de forma práctica. Si el contenido total del óxido metálico alcalino es fijo en los componentes de vidrio, un determinado reemplazo de Na_2O y K_2O con Li_2O tendría un efecto notable en la mejora de la fusión y el modelado de fibra de vidrio. El contenido de Li_2O es de hasta el 0,8 % en los componentes de vidrio.

La introducción de Na_2O y K_2O es necesaria (parte de Na_2O y K_2O en los componentes de vidrio siempre se obtienen de otras materias primas minerales). Los óxidos metálicos alcalinos ayudan a disminuir la viscosidad térmica alta y mejoran la inclinación de la cristalización con un límite máximo de introducción. La cantidad de $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ recomendada en la invención es inferior al 0,85 %, con un esquema más óptimo del contenido total de $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ inferior al 1,0 %. El contenido total de $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ es del 0,8 % en un esquema óptimo de la invención, mientras que el contenido total de $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ es del 0,8 % en otro esquema práctico con un contenido de Li_2O del 0,41 %.

La existencia de Fe_2O_3 en el vidrio afecta al color del vidrio y a la eficiencia de transmisión del calor en el horno de tanque. La diatermancia se ve más afectada por aquellos vidrios con una determinada cantidad de TiO_2 . El contenido de Fe_2O_3 recomendado en el esquema es del 0-0,5 %.

B_2O_3 podría ayudar a disminuir la temperatura de fusión y la viscosidad eficazmente y su contenido es del 4,0-8,5 % en el vidrio E. Sin embargo, B_2O_3 tiene un efecto negativo sobre la resistencia y el módulo de la fibra de vidrio, así como en la resistencia a los ácidos y los álcalis del vidrio. No hay B_2O_3 en los componentes de vidrio de la invención.

Como fundente que se aplica de manera más universal y eficaz en la producción de vidrio, el F_2 podría disminuir la tensión superficial de la masa fundida de vidrio eficazmente. El vidrio E tradicional también tiene F_2 . Como contaminante del aire, el contenido de F_2 en una de las fórmulas de vidrio es del 0,6 %. El hecho de que el vidrio óptimo en la invención no contenga F_2 y de que no se añada CaF_2 especialmente en el lote no significa necesariamente que el vidrio con contiene F_2 . F_2 también podría ser de grado ppm traído por otras materias minerales como impurezas. El objetivo de no incluir B_2O_3 y F_2 en el vidrio de la invención es obtener una fibra de vidrio respetuosa con el medio ambiente, de resistencia alta y módulo alto con un rendimiento excelente, así como un proceso de producción fácil a partir de la fusión y el modelado de la fibra de vidrio.

En el control de producción tradicional para las fibras de vidrio E, el papel que desempeña SO_3 es muy interesante. El SO_3 es crucial para el aclaramiento (burbujas en el vidrio) en el vidrio E y el SO_3/C es siempre una medida de regulación importante. SO_3/C sirve como una medición en lugar de un indicador y la redox del vidrio es más eficaz en la presentación del efecto de fusión y aclaramiento de la masa fundida de vidrio. La redox solicitada en fórmulas de vidrio diferentes y su correspondiente efecto de aclaramiento mejor no son completamente iguales y la redox entre el vidrio de la invención y el vidrio E también es diferente.

En el proceso de producción de las fibras de vidrio, el Fe_2O_3 no se considera un componente principal, sino incluso como una parte perjudicial que no se añadirá especialmente. En general, el Fe_2O_3 está contenido en otras materias primas minerales y se transporta con una cantidad con estricto control. De acuerdo con las disposiciones de la patente, el contenido de Fe_2O_3 es del 0-0,6 %. En comparación con la técnica anterior, es más estricto especificar el contenido de Fe_2O_3 en las materias primas y la baja cantidad de Fe_2O_3 es más conveniente para la fusión y el rendimiento de las fibras de vidrio.

La fibra de vidrio es una composición con múltiples componentes y es un vidrio bastante especial. Es bastante importante equilibrar el contenido de los componentes. Una ligera variación en el contenido del mismo componente puede provocar un gran cambio en el rendimiento de las fibras de vidrio, y que se añada o disminuya contenido del mismo componente da como resultado una gran diferencia en el rendimiento de los productos. Por tanto, se realizan una gran cantidad de experimentos exploratorios y análisis de detección para obtener una fórmula de fibra de vidrio que consiga un alto rendimiento, cumpla con los requisitos de solicitud y sea adecuada para la producción industrializada.

El esquema de componentes y proporciones de la patente son logros en la investigación científica obtenidos por el

inventor de la misma a través de una gran cantidad de esfuerzos intelectuales sobre la base de muchos experimentos y ensayos de acuerdo con los requisitos de rendimiento y las experiencias reales de producción. Se produce una enorme diferencia entre los rendimientos de la patente y la técnica anterior. La patente es una innovación importante en la ciencia y la tecnología con características y mejoras materiales sobresalientes.

5 En comparación con la técnica anterior, la invención también se proporciona con algunas características innovadoras como se indica a continuación:

10 **(1) En la invención, el contenido máximo de CaO es del 13 %**

15 En la invención, el CaO representa el 10-13 % de fibras de vidrio resistencia alta y módulo alto mientras que supera el 13 % en la técnica anterior. De acuerdo con los experimentos y ensayos científicos, el inventor descubre que el CaO representa más del 13 %, mientras que el MgO representa el 8-10 %. Puede ser beneficioso fundir y dar forma a las fibras de vidrio, pero la resistencia y el módulo de las fibras de vidrio se reducirán a medida que aumente la frangibilidad del vidrio. Si el CaO representa menos del 10 %, la viscosidad del vidrio líquido a alta temperatura será tan alta que será difícil para el trabajo con soplete de los vidrios. Por tanto, en la invención, el contenido de CaO se determina como del 10-13 %.

20 **(2) Se introduce ZrO₂ en la invención**

25 Como la invención aplicada principalmente a las palas de las turbinas para la generación de energía eólica requiere no solo una resistencia alta y un módulo alto, sino también resistencia a los álcalis y resistencia al agua, se añade exclusivamente un 0-2 % de ZrO₂ en la fórmula de fibra de vidrio con resistencia alta y módulo alto en la invención. El ZrO₂ con los beneficios de uso de mejora del módulo de fibras de vidrio de resistencia alta y, lo que es más importante, mejora de la resistencia a los álcalis y la resistencia al agua de la fibra de vidrio, desempeña un papel importante en las palas de las turbinas para la generación de energía eólica y contribuye a prolongar la vida útil de las mismas en mal estado. Si el contenido de ZrO₂ es superior al 2 %, la viscosidad del vidrio aumentará obviamente y el trabajo con soplete del vidrio se verá afectado.

30 **(3) Los elementos B y F no están contenidos en la invención**

35 Los elementos B y F son los componentes básicos del vidrio E tradicional y están disponibles para reducir la temperatura para fundir el vidrio, así como la tensión y la viscosidad de la superficie del vidrio líquido, lo que puede reducir el coeficiente de dificultad para la producción de las fibras de vidrio. Sin embargo, los elementos B y F provocarán efectos negativos sobre la resistencia, el módulo elástico, la resistencia a los álcalis y la resistencia al agua de las fibras de vidrio después de introducirlos en las fibras de vidrio. Además, los elementos B y F son tan volátiles que los equipos se corroerán y el aire estará muy contaminado. En la invención, los elementos B y F no se aplican a la fórmula de fibra de vidrio, de acuerdo con los requisitos nacionales para la protección del medio ambiente y contribuyen a mejorar la resistencia y la resistencia a la corrosión de las fibras de vidrio.

40 **(4) Se introduce Li₂O en la invención**

45 Se añaden los elementos Ti y Zr en lugar de B y F en la fórmula de la invención para promover el módulo y la estabilidad química. Se añade hasta el 0,8 % de Li₂O correspondientemente en la fórmula con el fin de mejorar el rendimiento de la fibra de vidrio, contribuyendo a fundir el vidrio a una temperatura alta, reduciendo la viscosidad del vidrio líquido y mejorando la estabilidad química del vidrio. En el aspecto del coste, el Li₂O puede extraerse de minerales naturales y puede usarse un poco, aunque es caro. La borocalcita utilizada en el país, sin embargo, tiene un coste mayor, ya que debe importarse de otros países.

50 **(5) Cambio en el rendimiento y el uso del producto de fibra de módulo**

55 El objetivo de la invención es diseñar una fibra de vidrio aplicada principalmente a las palas de una turbina para la generación de energía eólica. Tiene resistencia alta, módulo alto y buena resistencia a los álcalis y al agua. Con una operabilidad bastante buena, la invención ha entrado en una etapa de producción a gran escala. De acuerdo con la comparación, el documento-solicitud de patente más similar N.º CN1802327A, encontrado por un examinador de la Oficina de Patentes de China, se aplica principalmente a las fibras de vidrio en el campo de la aviación y pone énfasis en el módulo de Young alto. La invención y la solicitud de Patente N.º CN1802327A son completamente diferentes en cuanto a sus objetivos, campos de aplicación e ideas de diseño de la fórmula. De acuerdo con los datos de las dos descripciones de las invenciones de patente, la resistencia a la tracción de las fibras de vidrio de la invención es un 22 % superior a la del vidrio E tradicional y el módulo de las mismas es un 11-15,7 % superior a la del vidrio E tradicional, mientras que el módulo de la fibra de vidrio en la patente N.º CN1802327A es solo un 8,5 % superior al del vidrio E. En el aspecto de la detección de la estabilidad de la fibra de vidrio, la resistencia a los ácidos, a los álcalis y al agua de la invención son obviamente mejores que las de la solicitud de patente N.º CN1802327A.

65 **(6) Diferencia de los datos del ensayo sobre el parámetro de pérdida de peso**

De acuerdo con los informes para someter a ensayo la estabilidad de las fibras de vidrio en la invención y la patente N.º CN1802327A, se producen enormes diferencias en los parámetros de pérdida de peso de las dos en la siguiente tabla:

5 Diferencia de datos de ensayo

Nombre de la muestra	Porcentaje de pérdida de peso (50 °C, 24 h)		
	Agua destilada	0,5 mol/l de solución de H2SO4	0,1 mol/l de solución de NaOH
Realización N.º 5 del documento CN1802327A	0,39	3,28	2,04
Realización N.º 9 de la invención	0,24	0,86	1,43

(7) Adición de SO₃

10 En la producción de fibras de vidrio, la pequeña dosis de SO₃ desempeña un papel importante en la regulación de la atmósfera en el horno de tanque. El SO₃ es crucial para el aclaramiento (burbujas en el vidrio) en el vidrio E y el SO₃/C es siempre una medida de regulación importante. SO₃/C sirve como una medición en lugar de un indicador y la redox del vidrio es más eficaz en la presentación del efecto de fusión y aclaramiento de la masa fundida de vidrio. La redox solicitada en una fórmula de vidrio diferente y su efecto de aclaramiento mejor correspondiente no son completamente iguales y la redox entre el vidrio de la invención y el vidrio E también es diferente.

Con los experimentos repetidos, se añade una cantidad decente de SO₃ a la invención.

(8) Retirada de B₂O₃

20 B₂O₃ podría ayudar a disminuir la temperatura de fusión y la viscosidad eficazmente y el contenido del mismo en la tecnología existente es del 4,0-8,5 % en el vidrio E. Sin embargo, B₂O₃ tiene un efecto negativo sobre la resistencia y el módulo de la fibra de vidrio, así como en la resistencia a los ácidos y los álcalis del vidrio. No hay B₂O₃ en los componentes de vidrio de la invención.

25 En conclusión, la solicitud de patente en comparación con la tecnología existente tiene diferencias obvias en aspectos tales como el objeto de la invención, el campo de aplicación, el diseño de la fórmula, el rendimiento de la fibra de vidrio y la maquinabilidad real de la fibra de vidrio. Se presenta un logro de trabajo creativo de este tipo realizado sobre la base de experimentos y exploraciones masivos, ensayos y análisis, así como puestas en práctica y verificaciones, con la novedad y creatividad requeridas en la ley de patentes.

Aplicaciones específicas

35 Se realiza un experimento práctico de fusión de componentes de vidrio y se ilustra como se indica a continuación para presentar la invención, en forma de componentes de vidrio.

Aunque se funde el vidrio en el laboratorio con hornos de calentamiento eléctricos, las materias primas utilizadas son todas materias primas minerales habitualmente utilizadas en las fábricas de fibra de vidrio, con la excepción de TiO₂ y Na₂O como productos químicos industriales. La introducción de componentes principales tales como SiO₂, Al₂O₃, CaO y MgO es a través de las materias primas de arena de cuarzo, piraxita o caolín, piedra caliza y magnesita, respectivamente. Li₂O y ZrO₂ también se introducen a través de materias primas minerales. Este esquema de selección de material del experimento se aproxima más a las condiciones realistas de producción de fibra de vidrio. El lote de todos los componentes se pone en un crisol de aleación de rodio y molibdeno y se funde en vidrio en el horno de calentamiento eléctrico. Una comparación de las diferencias en el tiempo y la temperatura de fusión podría observar fácilmente el nivel de dificultad en la fusión y el aclaramiento del vidrio en cada fórmula y el ensayo de cada vidrio en el punto de reblandecimiento, temperatura de cristalización y temperatura de modelado de fibra (T_{logη} = 3).

50 Los fragmentos de vidrio fundidos en el laboratorio se ponen en el crisol hecho únicamente de molibdeno y rodio (con 10 boquillas de descarga en la parte inferior) y se calientan durante 2 horas con una temperatura 60-100 °C más alta que su temperatura de modelado, después se disminuye la temperatura del crisol a aproximadamente 10 °C por encima de su temperatura de modelado para realizar el ensayo de hilado. Ajuste la temperatura del crisol adecuadamente para obtener el mejor estado de hilado para la fibra de vidrio.

Componentes del vidrio

	N01#	N02#	N03#	N04#	N05#	N06#	N07#	N08#	N09#	N010#	N011#	N012#
SiO ₂	60,5	60,72	60,7	60,7	59,5	60,6	60,5	61,0	60,0	60,0	58,5	60,5
Al ₂ O ₃	15,6	15,80	16,0	16,2	17,0	15,5	16,0	16,0	15,8	15,8	18,0	15,8
CaO	12,7	12,05	12,8	12,6	10,5	12,2	12,5	11,8	12,2	12,2	13,5	12,3

55

ES 2 746 014 T3

MgO	8,6	8,98	8,8	8,8	9,3	8,6	8,5	9,2	8,8	8,8	8,5	8,5
Li ₂ O	/	0,40	/	0,45	0,45	/	/	0,50	0,40	/	0,45	/
Na ₂ + K ₂ O	0,8	0,36	0,85	0,40	0,40	0,80	0,85	0,35	0,45	0,85	0,40	0,80
TiO ₂	1,3	1,20	0,30	0,25	1,2	1,2	0,25	0,30	1,2	1,2	0,30	0,3
ZrO ₂							1,0		0,8	0,8	/	1,5
Fe ₂ O ₃	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,30	0,30	0,30	0,30
F ₂						0,6		0,50				/
T suave (°C)	914	894	927	892	900	898	921	879	895	914	890	923
T líquido (°C)	1221	1200	1191	1208	1202	1207	1192	1223	1178	1197	1240	1234
Tlog η = 3 (°C)	1298	1282	1293	1282	1288	1287	1296	1273	1268	1271	1269	1300
δT(°C)	77	82	102	74	86	80	104	50	90	74	29	66

5 Para verificar adicionalmente la invención, se realiza un experimento de producción en un horno de tanque de fibra de vidrio de tamaño pequeño sobre el vidrio con los componentes. Se produce una mecha de giro cero con un diámetro de monofilamento de 13 μm, 17 μm y 24 μm en el ensayo con los componentes del vidrio de aplicación como se indica a continuación:

10 SiO₂ 60,58 %; Al₂O₃ 15,88 %; CaO 12,32 %; MgO 8,77 %; Li₂O 0,41 %; Na₂O + K₂O 0,39 %; TiO₂ 1,2 %; Fe₂O₃ 0,35 %; SO₃ 0,02 %. El punto de reblandecimiento del vidrio es de 896 °C, la temperatura log3 es de 1276 °C, la temperatura del vidrio líquido es de 1194 °C y la δT es de 82 °C.

Las propiedades mecánicas de la mecha de giro cero directa obtenidas de acuerdo con la norma ASTM D 2343 son como se indica a continuación:

	mecha directa de 2400tex			mecha directa de 1200tex		
	Diámetro de fibra/resina	Resistencia a la tracción MP	Módulo de tensión Gpa	Diámetro de fibra/resina	Resistencia a la tracción MP	Módulo de tensión Gpa
Fibra de vidrio E	24 μm/EP	2069	81,9	17 μm/EP	2077	81,9
Fibra de vidrio ECR	24 μm/EP	2300	86,7	17 μm/EP	2180	85,8
Fibra de vidrio de la presente invención	24 μm/EP	2678	91,0	17 μm/EP	2546	94,8

15 Aunque se obtiene una única propiedad mecánica aparente de la resina I de mecha de fibra de vidrio a partir del ensayo de tracción mecánica, todos los resultados de los ensayos de las fibras de vidrio anteriores muestran la tendencia comparativa de la resistencia a la tracción y el módulo para todo tipo de fibras de vidrio. Una serie de ensayos demuestra que la mecha de esta fibra de vidrio tiene una resistencia a la tracción un 22 % más alta y un módulo un 11-15,7 % más alto que el vidrio E, y una resistencia a la tracción un 16 % más alta y un módulo un 5-6 % más alto que el vidrio ECR.

20

REIVINDICACIONES

1. Una fibra de vidrio de resistencia alta y módulo alto, que comprende componentes con contenidos (porcentajes en peso) como se indican a continuación:

5	SiO ₂	56-64
	Al ₂ O ₃	13-20
	CaO	8-13
	MgO	7-12
	Li ₂ O	> 0-0,8
	TiO ₂	> 0-2,5
	ZrO ₂	> 0-2,0
	Na ₂ O+K ₂ O	> 0-1,0
	Fe ₂ O ₃	0-0,60
	F ₂	0-0,60

en la que se añade SO₃ a la fibra de vidrio de resistencia alta y módulo alto, y no se incluye B₂O₃ en la fibra de vidrio de resistencia alta y módulo alto.

10 2. La fibra de vidrio de resistencia alta y módulo alto de acuerdo con la reivindicación 1, en la que los componentes y contenidos en porcentaje en peso son como se indica a continuación:

	SiO ₂	58-62
	Al ₂ O ₃	14-18
	CaO	10-13
	MgO	8-10
	TiO ₂	> 0-2,5
	ZrO ₂	> 0-2,0
	Li ₂ O	> 0-0,8
	Na ₂ O+K ₂ O	0,2-0,85
	Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	<1,2
	Fe ₂ O ₃	0-0,5
	F ₂	0-0,6.

15 3. La fibra de vidrio de resistencia alta y módulo alto de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el contenido de F₂ en porcentaje en peso es del 0,00-0,005.

4. La fibra de vidrio de resistencia alta y módulo alto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que los componentes y contenidos en porcentaje en peso son como se indica a continuación:

	SiO ₂	58-62
	Al ₂ O ₃	14-18
	CaO	10-13
	MgO	8-10
	TiO ₂	0,8-2,0
	ZrO ₂	> 0-2,0
	Li ₂ O	> 0-0,8
	Na ₂ O+K ₂ O	0,2-0,85
	Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	<1,0
	Fe ₂ O ₃	0-0,5.

20 5. La fibra de vidrio de resistencia alta y módulo alto de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el contenido de SiO₂ en porcentaje en peso es del 60,6; el contenido de CaO en porcentaje en peso es del 12,3; el contenido de TiO₂ en porcentaje en peso es del 1,2; el contenido de Li₂O en porcentaje en peso es del 0,40; el contenido de Na₂O+K₂O en porcentaje en peso es del 0,40; y el contenido de Fe₂O₃ en porcentaje en peso es del 0,35.

25 6. La fibra de vidrio de resistencia alta y módulo alto de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el contenido de Al₂O₃ en porcentaje en peso es del 15,8; el contenido de MgO en porcentaje en peso es del 8,8.

30 7. La fibra de vidrio de resistencia alta y módulo alto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el contenido de SO₃ en porcentaje en peso es del 0,02.