

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 761 326**

51 Int. Cl.:

C03B 5/02 (2006.01)

C03B 5/03 (2006.01)

C03C 3/062 (2006.01)

C03C 4/00 (2006.01)

C03C 13/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.04.2012 PCT/EP2012/056730**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.10.2012 WO12140173**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.04.2012 E 12715371 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2019 EP 2697178**

54 Título: **Procesos para formar fibras vítreas artificiales**

30 Prioridad:

13.04.2011 EP 11162328

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

19.05.2020

73 Titular/es:

**ROCKWOOL INTERNATIONAL A/S (100.0%)
Hovedgaden 584
2460 Hedehusene, DK**

72 Inventor/es:

**GROVE-RASMUSSEN, SVEND y
SOLVANG, METTE**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 761 326 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

Procesos para formar fibras vítreas artificiales

5 Esta invención se refiere a procesos para la producción de man-made vitreous fibres (fibras vítreas artificiales - MMVF).

10 Es muy conocido producir fibras de vidrio artificiales, a menudo denominadas fibras minerales, mediante la proporción de una carga de material mineral, fundir la carga en un horno y fibrizar la masa fundida resultante para elaborar fibras. Las fibras se pueden utilizar para una variedad de fines, incluyendo aislamiento térmico y acústico y para la protección contra incendios.

15 La composición final de las fibras se expresa, generalmente, en óxidos de elementos contenidos en fibras, y está demostrado que las composiciones de la carga de los materiales minerales y, por lo tanto, la composición de la masa fundida y fibras finales, pueden influir en las propiedades de uso de las fibras finales.

20 Existen numerosas maneras de producir una masa fundida vítrea a fibrizar. Estas incluyen hornos de tanque con calentamiento por aceite o por gas, hornos de tanque de electrodos de molibdeno y grafito, hornos eléctricos que incluyen hornos de arco eléctricos y hornos de arcos sumergidos, y hornos verticales, tales como hornos cubilote.

25 Las unidades de fusión, que se utilizan habitualmente para el vidrio, incluyen hornos de tanque con calentamiento por aceite o por gas, que se combinan a menudo con calentamiento eléctrico a través del uso de electrodos de molibdeno, para reforzar el proceso de fusión. El calentamiento mediante 100 % de energía eléctrica a través del uso de electrodos molibdeno es también habitual, por ejemplo, como se describe en el documento US-6.125.658. Las materias primas de vidrio, para los tipos de vidrio de clase C u otros tipos, normalmente, no tienen un contenido significativo de hierro (<1 % en peso medido como Fe_2O_3). Las fusiones de vidrio para la MMVF de los tipos de lana de vidrio normales se procesan siempre en condiciones químicas oxidantes.

30 Cuando se funde materia prima con un contenido de hierro importante, es decir, cuando el % en peso de $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 2$ %, tal como las composiciones de masa fundida para lana mineral, entonces las condiciones redox en el proceso de fusión influyen en el proceso y el diseño de los hornos.

35 La fusión de dichas materias primas para lana mineral puede realizarse mediante oxidación convencional, tales como se describen en el documento US-6.125.658, aunque se conocen otros métodos, tales como los convencionales hornos cubilote con calentamiento por coque y los hornos eléctricos con electrodos de grafito. Estos darán como resultado condiciones de fusión reductoras. Por ejemplo, el documento US-4.969.940 describe el uso de un horno de arco que tiene tres electrodos de carbono separados. Este documento describe el uso de una cuba de hierro fundido poco profunda para disolver ceniza de carbón, como parte de un proceso de producción de fibras de lana mineral.

40 Existen numerosas maneras conocidas de fibrizar la masa fundida resultante. Estas incluyen el proceso de extracción continuo, los procesos rotatorios, tales como los que emplean una hiladora en cascada o una copa giratoria, el proceso de atenuación de llama y el proceso de soplado de fibra.

45 El documento US-6.698.245 es un ejemplo de una publicación que menciona algunos de estos métodos de fibrización. Menciona dos procedimientos centrífugos de producción de fibra, de los cuales uno es el procedimiento de la copa giratoria en el que las fibras se expulsan hacia afuera a través de las perforaciones en una copa giratoria. Esta publicación también menciona otro proceso centrífugo de producción de fibra, en el que la masa fundida se expulsa de un disco rotatorio y se promueve la formación de fibra mediante ráfagas de chorro de gas a través de la masa fundida. Sin embargo, el método preferido de formación de fibra es con el uso de una hiladora en cascada. Esta publicación describe una invención en la que el mineral fundido se forma a partir de sólidos minerales, de los cuales el 80 al 98 % son materiales minerales de bajo contenido de halógeno (que contiene por debajo de 0,5 % en peso de halógeno) y el 2 al 20 % en peso son residuos minerales de alto contenido de halógeno (que contiene al menos un 1 % en peso de halógeno). La masa fundida puede generarse de varias maneras, incluyendo fundir juntas todas las materias primas en un horno; fundir los residuos minerales de alto contenido de halógeno y el material mineral de bajo contenido de halógeno en hornos separados; y suministrar en un horno los residuos minerales de alto contenido de halógeno a la masa fundida preformada. Se mencionan diversos hornos que incluyen hornos verticales, preferiblemente, un horno cubilote, hornos de tanque, incluyendo hornos de tanque calentados por gas o por aceite, hornos de tanque de electrodos de molibdeno y grafito, y hornos de arco eléctricos. Se dice que es preferible que los residuos de alto contenido de halógeno se fundan en un horno eléctrico o de plasma, y que el material de mineral de bajo contenido de halógeno se funda en un horno cubilote o en otros hornos verticales. En los procesos ilustrados, los materiales de minerales se funden juntos en un horno cubilote, y la posterior masa fundida fibrizada utilizando una hiladora en cascada.

65 El documento WO95/01941 describe la producción de lana mineral a partir de masas fundidas que contienen hierro (según esta publicación, la inclusión de MgO y Fe_2O_3 mejora la resistencia al fuego de las fibras producidas), mediante un método que incluye un proceso de copa giratoria. La masa fundida puede formarse utilizando un horno de tanque

convencional o, preferentemente, utilizando un horno cubilote con calentamiento por coque. Desde un punto de vista comercial, el nivel de impurezas en la masa fundida de un cubilote con calentamiento por coque convencional sería en la práctica una gran desventaja. El método cubilote generará en la masa fundida una proporción de Fe(2+), en base al Fe total, de aproximadamente 80 % o más. Sin embargo, también generará impurezas de hierro metálico, Fe(0), que causará obstrucción de los orificios en la copa giratoria y acortará el tiempo de vida útil de la copa giratoria. Esto aumenta significativamente los costes de mantenimiento y trae problemas en relación con el uso comercial del método.

Se conoce del documento GB-2220654 el uso de alta velocidad centrífuga, en un proceso giratorio centrífugo, para crear suficiente fuerza para forzar el vidrio fundido a través de pequeños orificios para crear fibras. La masa fundida contiene hierro en una cantidad de aproximadamente 4 a aproximadamente 12 % en peso (total de FeO y Fe₂O₃). La masa fundida se produce en un horno oxidante convencional calentado por gas, o en un horno de vidrio eléctrico convencional que también tiene condiciones oxidantes. Estas condiciones de fusión oxidantes llevan a una distribución de óxidos de hierro en las fibras, en donde la relación Fe(2+)/Fe(total) está en el intervalo de 30-40 %. Las fibras producidas tienden a tener una resistencia a la temperatura bastante deficiente.

El documento WO01/81258 describe la producción de material aislante mediante un método que implica fundir roca de soporte de basalto en un horno, enfriar la masa fundida hasta una temperatura de producción de fibra, descargar la masa fundida del horno y producir fibras a partir ella. La fusión se lleva a cabo en un horno de arco de electrodo inferior equipado con electrodos de carbono. La intención de este método es producir fibras que tengan una calidad mejorada, pero por medio de un proceso más simple del que los autores conocían previamente y a un coste reducido. Esta publicación no resuelve los problemas particulares que surgen con el procedimiento de copa giratoria, en el que masa fundida se suministra a una copa que gira rápidamente y se fuerza a través de aberturas en la copa para producir fibras. Dicho método no se discute en esta publicación. En su lugar, el método de producción de fibra preferido implica soplar vapor a través de una corriente de masa fundida para producir fibras. Este método se denomina a menudo el Düsenblasverfahren. Se menciona un método de centrifugación en el que la masa fundida se centrifuga fuera de una cámara cilíndrica, pero no existe una descripción de un método de copa giratoria en el que la masa fundida se centrifugue a través de aberturas en las paredes de la copa.

Existe la necesidad de un método para producir MMVF tanto con una granalla de alta calidad especialmente reducida, como con una alta resistencia a la temperatura. Además, existe la necesidad de un proceso para producir las fibras que tengan composiciones de masa fundida fibrizada en una medida de al menos 95 %. Además, existe la necesidad de un proceso de producción de fibras que sea comercialmente viable y eficiente y sostenible.

Los métodos de la técnica anterior sólo proporcionan una mejor resistencia de las fibras a la temperatura hasta cierto punto, y las fibras de lana mineral tradicionalmente producidas tienen propiedades superiores a altas temperaturas.

Según un primer aspecto de la invención, se proporciona un método de fabricación de man-made vitreous fibres (fibras vítreas artificiales - MMVF) que comprende:
 aplicar potencial eléctrico a una masa fundida utilizando electrodos de grafito;
 fibrizar la masa fundida para producir fibras mediante un método de copa giratoria; y
 recoger las fibras formadas,
 en donde la masa fundida suministrada a la copa giratoria comprende óxido de hierro.

Según un segundo aspecto de la invención, se proporciona MMVF producida mediante el método del primer aspecto de la invención.

Según un tercer aspecto de la invención, se proporciona un producto de MMVF que comprende:
 fibras que contienen al menos 2 % en peso de Fe calculado como Fe₂O₃; al menos 85 % de Fe(2+) en base al Fe total; niveles indetectables de Fe(0); y
 menos de 2 % en peso de granalla;
 en donde el diámetro de fibra promedio está dentro del intervalo de 2-5 µm.

El Fe total es Fe(2+) total y Fe(3+). En la práctica, esto es lo mismo que Fe(2+) total y Fe (3+) y Fe(0), porque el Fe(0) es, generalmente, indetectable en las masas fundidas y fibras de la invención.

Preferiblemente, las MMVF del tercer aspecto de la invención comprenden de 2-12 % en peso de Fe, calculado como Fe₂O₃, más preferiblemente de 5-9 % en peso, y con máxima preferencia de 4-7,5 % en peso. Preferiblemente las MMVF comprenden al menos 90 % de Fe(2+) en base al Fe total, preferiblemente al menos 95 %, con máxima preferencia al menos 97 %. Preferiblemente, las MMVF comprenden menos de 1 % en peso de granalla.

En otra realización, se proporciona un método de fabricación de MMVF que comprende calentar y fundir en un horno eléctrico una carga mineral usando electrodos de grafito, para formar una masa fundida, fibrizar la masa fundida para formar fibras mediante un método de copa giratoria, y recoger las fibras formadas,
 en donde la carga mineral comprende óxido de hierro. Preferiblemente, los electrodos de grafito están en contacto con la carga mineral. Los electrodos de grafito, generalmente, se sumergen, al menos parcialmente, en la masa fundida.

Esta particular realización se muestra en la Figura 1.

El objetivo de la invención es producir fibras con una mayor resistencia al fuego y al calor, y que tengan una calidad óptima de aislamiento; es decir, que comprendan un bajo nivel de granallado.

En esta invención, se selecciona específicamente la combinación del uso de electrodos de grafito, para aplicar un potencial eléctrico a una masa fundida, con el de la fibrización de la masa fundida mediante un proceso de copa giratoria. El proceso de copa giratoria es también conocido en ocasiones como "centrifugación interna". Una ventaja de usar esta combinación de procesos es que las MMVF resultantes, cuando se conforman en un producto aislante usando un aglutinante, tienen una excelente combinación de propiedades. Tienen una alta resistencia a temperaturas de hasta 1000 °C. Las MMVF son de buena calidad, es decir, comprenden menos de 2 % en peso de granalla, preferiblemente menos de 1 % en peso de granalla. Se cree que está relacionado con el hecho de que las fibras resultantes tienen un alto contenido en hierro en forma de Fe(2+), preferiblemente, junto con MgO.

Las condiciones redox en el proceso de proporcionar la masa fundida, combinadas con el método de hilado elegido, influyen en la distribución de los diversos posibles óxidos de hierro en la masa fundida a granel, y en las propiedades finales de las MMVF producidas a partir de la masa fundida. Debido a que el proceso de fusión elegido resulta en una masa fundida que tiene niveles indetectables de hierro metálico, entonces es posible la fibrización utilizando una copa giratoria sin el riesgo, que de cualquier otra manera surgiría, de bloquear las aberturas de la copa giratoria y, por lo tanto, disminuir su tiempo de vida útil.

Se encuentra que el proceso de fusión de la invención resulta en masas fundidas a granel que son significativamente mejores en términos de homogeneidad y nivel de impurezas, tales como las gotas de hierro metálico que tienen un tamaño de pocos micrómetros, y son altamente adecuadas para la fibrización por medio del proceso de copa giratoria, en comparación con métodos de fusión con cubilote convencionales, incluso si la química volumétrica y la concentración de Fe(2+)/Fe(total) son iguales. Esto es a pesar del hecho de que el proceso de fusión de la invención genera cantidades menores de hierro metálico (denominado "hierro en lingote") como sedimento acumulado en el fondo del horno, pero este sedimento no aparece en el canal alimentador o en las fibras formadas.

Las diferencias de homogeneidad e impurezas en la masa fundida a granel se transfieren a las fibras, en donde se encuentra que las fibras producidas a partir de una masa fundida, producida en un horno convencional de cubilote calentado por coque, tienen propiedades significativamente diferentes en relación con la absorción de microondas, en comparación con las fibras producidas, como en la invención, a partir de una masa fundida producida en un horno eléctrico, en particular un horno de arco sumergido, en donde la energía para fundir se transfiere a la masa fundida mediante electrodos de grafito.

Las losas de fibra de lana mineral de MMVF (sin aglutinante) producidas mediante el mismo método de hilado y que tienen la misma composición química volumétrica, pero con su origen en diferentes procesos de fusión - horno de arco sumergido con electrodos de grafito en comparación con horno de cubilote calentado por coque - se han analizado macroscópicamente para comprobar las propiedades dieléctricas por absorción de energía transferida por microondas. En particular, se ha determinado para las fibras el "factor de pérdida dieléctrica" ϵ'' . Se encuentra que si la masa fundida que se usa para fabricar la MMVF se ha formado en un horno de arco sumergido con electrodos de grafito, las fibras formadas a partir de la masa fundida tienen un bajo ϵ'' . El factor de pérdida ϵ'' es $< 0,02$, lo que significa que las fibras no absorben energía de las microondas. Incluso puede ser $< 0,01$. Este nivel de ϵ'' es esencialmente el mismo que para la lana de vidrio, en la cual no hay hierro metálico detectable (como resultado de las condiciones oxidantes en el proceso de fusión) aun si hubiera Fe₂O₃ cuantificable en la composición química volumétrica para la masa fundida de vidrio. Si la masa fundida para fabricar las fibras de lana mineral se ha producido en un horno cubilote convencional calentado por coque, se encuentra que las fibras formadas tienen un factor de pérdida dieléctrica en el intervalo $0,05 < \epsilon'' < 0,07$.

A pesar del nivel "factor de pérdida" dieléctrica muy bajo para las fibras de lana mineral que se producen a partir de las masas fundidas elaboradas como se define en esta invención, esta masa fundida aún tiene una relación muy alta de Fe(2+)/Fe(total). Es aún mayor que el 80 %, que se ha descrito para el proceso cubilote en el documento WO95/01941.

Las materias primas que se utilizan como carga mineral se pueden seleccionar, como es conocido, de una variedad de fuentes. Éstas incluyen basalto, diabasa, nefelita sienita, vidrio de desecho, bauxita, arena de cuarzo, caliza, rasorita, tetraborato de sodio, dolomita, sosa, arena de olivino, potasa.

La masa fundida puede elaborarse en una sola etapa suministrando un horno eléctrico con la carga mineral, y calentando y fusionando la carga mineral para crear una masa fundida mediante la aplicación de potencial eléctrico usando electrodos de grafito. Este método utiliza, preferiblemente, un horno de arco sumergido. En un horno de arco sumergido, el horno se dispone de tal manera que los electrodos de grafito están en contacto con la carga mineral y están, al menos parcialmente, sumergidos en la masa fundida. Se conocen varios tipos de electrodos de grafito y se pueden usar en un horno de arco sumergido. Preferiblemente, los electrodos de grafito en el horno de arco sumergido son electrodos de grafito sólido formados previamente.

ES 2 761 326 T3

La ventaja de usar electrodos de grafito es que incrementan el nivel de Fe(2+) presente en la masa fundida, que resulta en unas MMVF que tienen una alta resistencia a temperaturas de hasta 1000 °C.

Preferiblemente, la masa fundida tiene una baja temperatura liquidus T_{liq} , preferiblemente menor de 1220 °C, preferiblemente en el intervalo de 1100-1180 °C. La viscosidad de la masa fundida a la temperatura liquidus es, generalmente, superior a 100 Pa s, preferiblemente superior a 300 Pa s, y más preferiblemente superior a 600 Pa s, especialmente si la T_{liq} es baja.

La T_{liq} puede medirse según el método ASTM C829-81.

Es importante tener una T_{liq} baja para evitar durante el hilado formación de cristales en la masa fundida (y el consiguiente riesgo de bloqueo de las aberturas en la copa giratoria). La ventaja de tener una temperatura liquidus baja para la composición de masa fundida es para que el proceso de fibrización pueda ejecutarse a temperaturas correspondientes menores y, por lo tanto, a menores costes - especialmente con respecto a la energía para fibrización y desgaste de materiales como el equipo quemador de gas caliente y la copa giratoria.

La masa fundida se fibriza por medio de la tecnología de copa giratoria (también denominada, algunas veces, centrifugación interna). La masa fundida tiene una temperatura en el extremo del canal alimentador en el intervalo de 1260 °C a 1300 °C antes de que se lleve a la copa giratoria. La masa fundida se enfría, preferiblemente, cuando se transfiere desde el canal alimentador hasta la parte interna de la copa giratoria, de tal manera que para la masa fundida cuando fluye a través de las perforaciones de la copa giratoria, la temperatura está en el intervalo de 1150 a 1220 °C.

La viscosidad de la masa fundida en la copa giratoria está en el intervalo de 50 a 400 Pa s, preferiblemente de 100 a 320 Pa s, más preferiblemente de 150 a 270 Pa s. Si la viscosidad es muy baja, las fibras no se forman del espesor deseado. Si la viscosidad es demasiado alta, la masa fundida no fluye a través de las aberturas de la copa giratoria al índice de arranque correcto, lo que puede ocasionar la obstrucción de las aberturas en la copa giratoria.

La masa fundida es, preferiblemente, fibrizada mediante el método de copa giratoria a una temperatura de entre 1160 y 1210 °C. La viscosidad de la masa fundida está preferiblemente en el intervalo de 100-320 Pa s a la temperatura de hilado.

Alternativamente, para fundirse directamente en un horno eléctrico que tenga electrodos de grafito, la masa fundida puede realizarse en un horno diferente, tal como un horno de tanque u horno cuba, o un horno eléctrico y de gas combinado que tenga un ambiente oxidante. Los electrodos de molibdeno se utilizan, preferiblemente, en el horno. La carga se transforma en un líquido a granel. El líquido a granel significa que la composición tiene la capacidad de fluir como un líquido, pero pueden existir partes no fundidas de la carga presente en el líquido a granel. Toda la carga puede que se funda en el líquido a granel.

En esta realización alternativa, el líquido a granel o la masa fundida a granel normalmente necesitan refinarse para obtener la homogeneidad y potencial redox deseados antes de transferirla a la copa giratoria.

La refinación y ajuste del estado redox y, por lo tanto, la relación entre Fe(2+)/Fe(total) puede producirse en una parte refinadora del canal alimentador que comprenda electrodos de grafito (según muestra la Figura 2 que se describe más adelante). Alternativamente, la refinación se produce en una unidad refinadora separada que comprende electrodos de grafito para el procesamiento final para obtener la temperatura correcta, la homogeneidad requerida y el estado redox de la masa fundida. Aplicar potencial eléctrico a líquido a granel mediante el uso de electrodos de grafito crea un ambiente reductor que reduce el Fe₂O₃ a FeO y genera una relación de Fe(2+)/Fe(total) > 85 %, preferiblemente de Fe(2+)/Fe(total) > 90 %, preferiblemente de Fe(2+)/Fe(total) > 97 %. Preferiblemente, en la etapa de refinación (bien en el canal alimentador o bien en otra unidad refinadora) los electrodos de grafito están al menos parcialmente sumergidos en el líquido a granel.

La masa fundida resultante se fibriza a continuación mediante el método de copa giratoria.

La cantidad de óxido de hierro presente en la masa fundida antes de la etapa de fibrización y en la MMVF, calculada (de manera convencional) como Fe₂O₃, es preferiblemente de 2 a 12 % en peso, más preferiblemente de 5 a 9 % en peso, con máxima preferencia de 4 a 7,5 % en peso. El nivel de hierro en la masa fundida y la MMVF se expresa, como es convencional para la MMVF, como si estuviera presente como Fe₂O₃, aunque en la práctica en la masa fundida y en las fibras, el hierro está abrumadoramente presente en forma de Fe(2+). La ventaja de convertir casi todo el hierro a Fe(2+) es que mejora la resistencia al fuego de la MMVF resultante.

La cantidad de Fe(2+) y Fe(3+) puede determinarse utilizando el método Mössbauer que se describe en "The ferric/ferrous ratio in basalt melts at different oxygen pressures" (*La relación férrico/ferroso en las masas fundidas basálticas a diferentes presiones de oxígeno*), Helgi Helgason y col., *Hyperfine Interact.*, 45 (1989) págs 287-294. El hierro metálico Fe(0) se puede determinar mediante el uso de métodos que se describen en esa referencia. En la invención, el nivel de hierro metálico en las fibras y en la masa fundida suministrada a la copa giratoria es, preferiblemente, de un nivel tan bajo que es indetectable utilizando dicho método.

La proporción de Fe(2+) en base al Fe total, en la masa fundida antes de la etapa de fibrización y en la MMVF, es preferiblemente superior a 80 %, preferiblemente superior a 90 %, preferiblemente superior a 95 %, con máxima preferencia superior a 97 %. La ventaja de tener una alta relación de Fe(2+)/Fe(total) es que la resistencia de la MMVF resultante al fuego aumenta debido a esta mayor relación. De forma adicional y sorprendente, una ventaja del método es que la cantidad de Fe(0) como impurezas en la masa fundida suministrada a la copa giratoria está a un nivel tan bajo, que el método Mössbauer no lo puede detectar.

La ventaja de esto es que en el proceso de centrifugación interno, también conocido como proceso de copa giratoria, el Fe(0) puede bloquear los orificios de la copa giratoria y, por lo tanto, reducir su tiempo de vida útil de funcionamiento. En la práctica comercial, esto aumentará los costes de producción y mantenimiento, y reducirá la rentabilidad. La reducción de la cantidad de Fe(0) que esté presente en la masa fundida es, por tanto, muy ventajosa para el método de fabricación de la invención. Los bajos niveles de Fe(0) también tienen la ventaja de que permanece abierta la posibilidad para curar el aglutinante usando energía de microondas (que no sería posible para productos que contengan niveles significativos de hierro metálico).

Preferiblemente, la proporción de Fe(0) en base al Fe total en la masa fundida en el canal alimentador antes de la etapa de fibrización y en la MMVF, es tan baja que el examen de las propiedades dieléctricas para las fibras da como resultado un factor de pérdida $\epsilon'' < 0,02$, preferiblemente $\epsilon'' < 0,01$.

La proporción de Fe(3+) en base al Fe total en la masa fundida, antes de la etapa de fibrización, y en la MMVF es, generalmente, menor de 5 %, preferiblemente menor de 3 %. La ventaja de reducir la cantidad de hierro presente como Fe(3+) es que las fibras tienen una mayor resistencia al fuego.

La cantidad de hierro total en la composición general de masa fundida o fibra, en base a los óxidos totales en la masa fundida o en las fibras, se calcula como Fe₂O₃. Esta es una manera estándar de cuantificar la cantidad de hierro presente en dichas MMVF, una carga o una masa fundida. El porcentaje en peso real de FeO y Fe₂O₃ presentes variará en base a la relación óxido de hierro y/o estado redox de la masa fundida. Como ejemplo,

Fe(3+)	Fe(2+)/Fe(3+) = 80/20		Fe(2+)/Fe(3+) = 97/3	
Fe ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃
% peso a peso	% peso a peso	% peso a peso	% peso a peso	% peso a peso
Fe ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃
3	2,2	0,6	2,6	0,09
4	2,9	0,8	3,5	0,12
5	3,6	1,0	4,4	0,15
6	4,3	1,6	5,2	0,18
7	5,0	1,4	6,1	0,21
8	5,8	1,6	7,0	0,24

Por lo tanto, el experto en la técnica comprenderá que el porcentaje en peso real de los óxidos de hierro presentes, dependerá de la relación de Fe(2+) a Fe(3+).

La carga, la masa fundida y la MMVF, cada una preferiblemente, comprenden sílice en el intervalo de hasta 50 % en peso, más preferiblemente de hasta 48 % en peso, y por encima de 10 % en peso de alúmina, más preferiblemente en el intervalo de 15 a 28 % en peso, así como óxidos de hierro en el intervalo de al menos 3 % en peso. Las masas fundidas y las fibras se caracterizan como masas fundidas minerales y fibras de lana mineral - la suma (CaO + MgO + Fe₂O₃) es > 15 % en peso.

Cuanto mayor es el nivel de MgO, mejores propiedades de resistencia al fuego de las fibras, pero una desventaja podría ser una mayor T_{liq} si el nivel de MgO es demasiado alto. Sin embargo, T_{liq} no aumenta hasta un nivel demasiado alto, siempre y cuando MgO < 6,5 % en peso. Los intervalos preferidos de MgO, teniendo en cuenta las propiedades de fusión y de hilado deseables, y las propiedades de resistencia al fuego de las fibras finales, son: 1,5 % en peso < MgO < 6,5 % en peso, preferiblemente 3,5 % en peso < MgO < 6,5 % en peso, con máxima preferencia 4,5 % en peso < MgO < 6,5 % en peso. La combinación de las cantidades preferidas de Fe(2+) en las fibras con MgO y, particularmente, con las cantidades preferidas de MgO, produce fibras que tienen una resistencia al fuego aún mayor que la de las fibras sin MgO.

Cuando el MgO es de entre 1,5 a 3 % en peso, el contenido de alúmina puede ser tan alto como 28 % en peso. Cuanto mayor es el contenido de magnesio, menor es el contenido de alúmina, es decir, cuando MgO es mayor del 3 % en peso, el contenido de alúmina es preferiblemente no superior al 25 % en peso, más preferiblemente el contenido de alúmina no es superior al 23 % en peso.

La cantidad de sílice es normalmente de al menos 35 % en peso, preferiblemente de al menos 38 % en peso. Es normalmente inferior al 50 % en peso, y preferiblemente inferior al 48 % en peso. La sílice, así como la alúmina,

ES 2 761 326 T3

es un formador de red importante para la masa fundida y, especialmente la sílice, asegura la viscosidad adecuada de la masa fundida para la fibrización.

5 Una mayor cantidad de alúmina tiende a aumentar la T_{liq} . Como se prefiere una baja T_{liq} , la cantidad de alúmina no debe exceder de un 28 % en peso, y preferiblemente no exceder de un 25 % en peso. La cantidad de alúmina afecta a la biosolubilidad de las fibras, de manera que cuanto mayor sea la cantidad de alúmina, mayor es la biosolubilidad a un pH de 4,5.

10 La cantidad de calcio es, normalmente, del 5 al 30 % en peso, preferiblemente del 7 al 19 % en peso.

La cantidad combinada de álcali (Na_2O y K_2O) es preferiblemente de hasta un 30 % en peso, preferiblemente de un 10,5 a un 16 % en peso. La cantidad de álcali tiene un impacto sobre T_{liq} y reducirá la T_{liq} . El álcali afecta a la viscosidad, aunque Na_2O y K_2O no tienen la misma influencia sobre la viscosidad a 1400 °C, ya que K_2O tiende a tener una mayor tendencia a aumentar la viscosidad en comparación a Na_2O .

15 La carga, la masa fundida y la MMVF tienen contenidos de los siguientes óxidos, como % en peso:

SiO_2	35-50, preferiblemente 38-48
Al_2O_3	15-28
TiO_2	hasta 2
Fe_2O_3	2-12
CaO	5-30, preferiblemente 5-18
MgO	1-8
Na_2O	hasta 15
K_2O	hasta 15
P_2O_5	hasta 3
MnO	hasta 3
B_2O_3	hasta 3

20 Estos valores se cuantifican como óxidos, como es convencional, pero, como se conoce en la técnica, no están necesariamente presentes en esta forma en la carga, la masa fundida o la MMVF.

Una ventaja de utilizar estas cantidades específicas en la masa fundida, es que las fibras tienen una buena biosolubilidad con un pH de 4,5. Esta biosolubilidad puede determinarse mediante medios conocidos, por ejemplo, *in vitro*, en términos de una velocidad de disolución con un pH ácido (un pH de aproximadamente 4,5) de al menos 25 nm/día. Alternativamente, la biosolubilidad puede determinarse *in vivo* de manera conocida.

25 Hay menos de un 2 %, preferiblemente menos de un 1 %, presente de granalla en las fibras resultantes. La granalla es una carga sólida con un diámetro de partícula mayor de 63 μm . La reducción en la cantidad de granalla presente en las fibras resultantes significa que un mayor porcentaje de la masa fundida ha sido fibrizada. Además, el producto resultante tiene menos granalla, lo que resulta en un producto de alta calidad.

30 Las MMVF resultantes tienen propiedades dieléctricas que resultan en un factor de pérdida $\epsilon'' < 0,02$, preferiblemente menos de 0,01. ϵ'' es el factor de pérdida y se mide utilizando microondas de la frecuencia dada, en este caso 2450 Hz. Este bajo valor de factor de pérdida significa la ausencia de niveles detectables de hierro metálico, y es comparable con el factor de pérdida para las fibras de vidrio que no contengan hierro.

35 El procedimiento de copa giratoria a veces se conoce como centrifugación interna. En el procedimiento de copa giratoria, se fibriza una masa fundida usando aire caliente para extraer las fibras a través de los orificios en la copa giratoria. Es, por lo tanto, sorprendente que la proporción de $Fe(2+)$ en base al Fe total en la MMVF permanezca mayor del 80 %, preferiblemente superior al 90 %, preferiblemente superior al 95 %, con máxima preferencia superior al 97 %, incluso tras este proceso de extracción por aire caliente.

40 Las fibras resultantes del proceso de copa giratoria se recolectan, preferiblemente, en una cinta transportadora. El aglutinante se puede aplicar a la MMVF durante el proceso de fibrización, o posterior a la fibrización. El aglutinante se puede aplicar atomizando la MMVF. Pueden utilizarse tipos de aglutinantes convencionales para usar con las fibras de lana mineral. A continuación se cura el aglutinante para producir un producto final. La MMVF con aglutinante se cura, generalmente, en un horno de curado, normalmente mediante una corriente de aire caliente. La corriente de aire caliente se puede introducir a la MMVF con aglutinante desde abajo, o desde arriba, o desde direcciones alternantes en zonas diferentes en la dirección de la longitud del horno de curado. Después del curado, la composición aglutinante curada une las fibras para formar una matriz de fibras estructuralmente coherente. El producto puede consolidarse, por ejemplo, mediante compresión, de manera conocida.

Preferiblemente, el producto final es un producto coherente que tiene una densidad de 10 kg/m³ a 250 kg/m³, preferiblemente de 15 kg/m³ a 180 kg/m³, con máxima preferencia de 20 kg/m³ a 120 kg/m³.

Para el intervalo de densidad de 10 a 250 kg/m³ la conductividad térmica correspondiente será inferior a 30 mW/mK.

Los productos resistentes al fuego deben cumplir los estándares del sector para adecuarse a su uso final. Los productos de la presente invención pueden cumplir estos requisitos.

Las MMVF producidas por el método de la presente invención, y las MMVF de la invención, tienen una excelente resistencia al fuego a 1000 °C. La MMVF se puede conformar en un producto para usar en cualquiera de las aplicaciones convencionales de MMVF, tales como aislamiento acústico o térmico, o de protección contra incendios. El producto se puede usar en entornos de alta temperatura, tales como al menos de 400 °C hasta 1000 °C.

Cualquiera de las características preferidas que se describen en esta solicitud, se describen junto con cualquier otra característica preferida.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra un aparato preferido de la presente invención.

La Figura 2 muestra un aparato alternativo de la presente invención.

Las Figuras 3A a 3D muestran muestras de lana no tratadas.

Las Figuras 4A a 4D muestran muestras de lana tratadas con calor a 700 °C, calentadas a una alta velocidad de calentamiento.

Las Figuras 5A a 5D muestran muestras de lana tratadas con calor a 800 °C, calentadas a una alta velocidad de calentamiento.

Las Figuras 6A a 6D muestran muestras de lana tratadas con calor a 900 °C, calentadas a una alta velocidad de calentamiento.

Las Figuras 7A a 7D muestran muestras de lana tratadas con calor a 1000 °C, calentadas a una alta velocidad de calentamiento.

Las Figuras 8B y 8D muestran muestras de lana tratadas con calor desde temperatura ambiente hasta 800 °C, a una velocidad de calentamiento de 5 °C.

Las Figuras 9B y 9D muestran muestras de lana tratadas con calor desde temperatura ambiente hasta 1000 °C, a una velocidad de calentamiento de 5 °C.

Descripción detallada de los dibujos

La Figura 1 muestra un aparato preferido de la presente invención para fundir la carga antes de suministrar la masa fundida a una copa giratoria. Se suministra una carga a un horno (1) de arco sumergido. La carga se funde aplicando potencial eléctrico mediante los electrodos (2) de grafito. Los electrodos (2) de grafito están en contacto con la carga y se sumergen parcialmente en la masa fundida. La convección de masa fundida ocurre alrededor de los electrodos (2) de grafito en el baño (3) de masa fundida. La masa fundida se suministra a un canal alimentador (4). La masa fundida se suministra a continuación a través de la salida (5) de masa fundida a una copa giratoria (no se muestra) y se fibriza la masa fundida.

La Figura 2 muestra un aparato alternativo de la invención para fundir la carga antes de suministrar la masa fundida a una copa giratoria. Se suministra una carga a un horno calentador (6) de gas, de aceite o eléctrico. La carga se funde en condiciones redox oxidantes mediante el horno de gas, de aceite o eléctrico. La convección de masa fundida ocurre dentro del baño (7) de masa fundida a granel. La masa fundida se suministra a un refinador (8) que contiene electrodos de grafito, aplicando los electrodos (2) de grafito un potencial eléctrico a la masa fundida. Los electrodos de grafito están, al menos parcialmente, sumergidos en la masa fundida. La masa fundida se suministra a un canal alimentador (4). La masa fundida se suministra a continuación a través de la salida (5) de masa fundida a una copa giratoria (no se muestra) y se fibriza la masa fundida.

Las Figuras 3A a 9D se describen a continuación en la sección de Ejemplos.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención, pero no limitan el alcance de la invención.

Las propiedades para el fuego de tres muestras de MMVF (A a C) producido según la invención, se compararon con un producto comercial D, producido fundiendo una carga en un horno de gas/eléctrico con electrodos de molibdeno seguido de fibrización mediante centrifugación interna.

Las muestras de lana se trataron térmicamente de dos maneras diferentes, es decir, ya sea con calentamiento rápido de la lana o con calentamiento lento de la lana.

Experimental:

La Tabla 1 enumera las composiciones de las fibras usadas para el estudio de “Prueba de estabilidad a alta temperatura”.

Tabla 1

		A	B	C	D
		Invención	Invención	Invención	Producto comercial
SiO ₂	% en peso	39,9	39,2	38,8	40,7
Al ₂ O ₃	% en peso	24,7	25,7	26,6	23,3
TiO ₂	% en peso	1,2	1,2	1,2	0,7
Fe ₂ O ₃	% en peso	6,7	5,3	5,5	6
CaO	% en peso	13,1	13,9	13,8	14,6
MgO	% en peso	2	2,1	2,2	1,8
Na ₂ O	% en peso	5,6	5,6	5,3	5,6
K ₂ O	% en peso	5,1	5,2	5,3	5,6
P ₂ O ₅	% en peso	0,2	0,1	0,1	0,9
MnO	% en peso	0,1	0,1	0,1	0,2
Fe ³⁺ /Fe total	%	< 3	< 3	< 3	65
Diámetro de fibra d50	μ	5,0	5,1	5,1	4,0

Se prepararon muestras de lana para el tratamiento térmico, según el método que se describe en “Materials Science Forum” vol. 558-559 (2008), págs. 1255-1260. Antes del tratamiento térmico de las muestras de lana, se ven según muestran las Figuras 3A a 3D. La Figura 3A muestra el producto elaborado a partir de la composición de fibra A. La Figura 3B muestra el producto elaborado a partir de la composición de fibra B. La Figura 3C muestra el producto elaborado a partir de la composición de fibra C. La Figura 3D muestra el producto elaborado a partir de la composición de fibra D. Las fibras D se tomaron de un producto comercial; así pues, este producto tenía que estar tratado con calor para eliminar el aglutinante antes del estudio de estabilidad térmica. El aglutinante se eliminó mediante el siguiente tratamiento térmico: 590 °C durante 20 min.

Las muestras de lana se trataron térmicamente como se describe en la Tabla 2.

Tabla 2

Velocidad de calentamiento	Rápida*				5 °C/min**	
	700	800	900	1000	800	1000
Temperatura (°C)	700	800	900	1000	800	1000
Tiempo (minutos)	30	30	30	30	no disponible	no disponible
A:	Figura 4A	Figura 5A	Figura 6A	Figura 7A	Sin prueba	Sin prueba
B:	Figura 4B	Figura 5B	Figura 6B	Figura 7B	Figura 8B	Figura 9B
C:	Figura 4C	Figura 5C	Figura 6C	Figura 7C	Sin prueba	Sin prueba
D:	Figura 4D	Figura 5D	Figura 6D	Figura 7D	Figura 8D	Figura 9D

La Tabla 2 muestra qué tratamientos térmicos se llevaron a cabo sobre cada muestra. La Figura a la que se hace referencia en la tabla, muestra los resultados tras realizar el tratamiento térmico sobre cada composición de fibra. No hay Figuras 8A, 8C, 9A o 9C ya que estos ensayos no se llevaron a cabo.

* Una alta velocidad de calentamiento es colocar la muestra en el horno a una temperatura específica y mantener la muestra a dicha temperatura durante 30 min.

** El tratamiento térmico simula el estándar: NORDTEST (NT fire xx – Nordtest Remiss No. 1114-93), es decir, calentar desde temperatura ambiente hasta una temperatura específica, a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, y cuando se alcance la temperatura objetivo, la muestra se retira del horno.

Resultados:

5 Las Figuras 4A a 7D muestran el resultado del tratamiento térmico rápido. Se observa que todas las composiciones A a C son superiores a la fibra D, en cuanto a mantener su forma a 800, 900 y 1000 °C.

Las Figuras 8B, 8D, 9B y 9D muestran el resultado del calentamiento lento. Se observa que la fibra B muestra su superioridad sobre la fibra D, al mantener su forma.

REIVINDICACIONES

1. Un método de fabricación de man-made vitreous fibres (fibras vítreas artificiales - MMVF) que comprende:
 5 aplicar potencial eléctrico a una masa fundida utilizando electrodos de grafito;
 fibrizar la masa fundida por medio de una copa giratoria para formar fibras; y
 recoger las fibras formadas,
 en donde la masa fundida suministrada a la copa giratoria comprende óxido de hierro.
2. El método, según la reivindicación 1, en donde los electrodos de grafito están, al menos parcialmente,
 10 sumergidos en la masa fundida.
3. El método, según las reivindicaciones 1 o 2, en donde la masa fundida comprende de 2-12 % en peso de Fe, calculado como Fe₂O₃, preferiblemente de 5-9 % en peso, con máxima preferencia de 4-7,5 % en peso.
- 15 4. El método, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la proporción de Fe(2+) en base al Fe total en la masa fundida, antes de la etapa de fibrización, es superior a 80 %, preferiblemente superior a 90 %, preferiblemente superior a 95 %, y con máxima preferencia superior a 97 %.
- 20 5. El método, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la masa fundida, antes de la etapa de fibrización, no contiene Fe(0) en niveles detectables.
6. El método, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la proporción de Fe(3+) en base al Fe total, es menos de 5 %, preferiblemente menos de 3 %, con máxima preferencia menos de 1 %.
- 25 7. El método, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la masa fundida comprende sílice en una cantidad de hasta 47 % en peso, alúmina en una cantidad en el intervalo de 15 a 25 % en peso, óxidos de hierro (calculado como Fe₂O₃) en una cantidad de al menos 3 % en peso, y (CaO + MgO + Fe₂O₃) en una cantidad total superior al 15 % en peso.
- 30 8. El método, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la masa fundida comprende lo siguiente, cuantificado como porcentaje en peso de óxidos:

SiO ₂	35-50, preferiblemente 38-48
Al ₂ O ₃	12-30, preferiblemente 15-28
TiO ₂	hasta 2
Fe ₂ O ₃	2-12
CaO	5-30, preferiblemente 5-18
MgO	hasta 15, preferiblemente 1-8
Na ₂ O	hasta 15
K ₂ O	hasta 15
P ₂ O ₅	hasta 3
MnO	hasta 3
B ₂ O ₃	hasta 3
- 35 9. El método, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la masa fundida comprende MgO en una cantidad en el intervalo de 1,5-6,5 % en peso, preferiblemente 3,5-6,5 % en peso, más preferiblemente 4,5-6,5 % en peso.
- 40 10. El método, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde una carga se calienta y se funde mediante los electrodos de grafito en un horno de arco sumergido para formar la masa fundida.
- 45 11. El método, según cualquiera de las reivindicaciones 1-9 en donde la masa fundida se elabora calentando una carga en un horno de precalentamiento para producir un líquido a granel, suministrando el líquido a granel a un horno de arco sumergido, y sometiendo la masa fundida a potencial eléctrico en el horno de arco sumergido.
- 50 12. El método, según la reivindicación 11 en donde el horno de precalentamiento es un horno de tanque que funciona bajo condiciones oxidantes.
13. Un método de fabricación de man-made vitreous fibres (fibras vítreas artificiales - MMVF) que comprende calentar y fundir una carga en un horno eléctrico usando electrodos de grafito para formar una masa fundida,
 fibrizar la masa fundida por medio de una copa giratoria para formar fibras, y
 recoger las fibras formadas,
 en donde la carga comprende óxido de hierro.

14. El método, según la reivindicación 13 en donde los electrodos de grafito están en contacto con la carga y se sumergen, al menos parcialmente, en la masa fundida.
- 5 15. Un producto de MMVF producido mediante el método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
16. La MMVF, según la reivindicación 15, en donde la proporción de Fe(2+) en base al Fe total, es superior a 80 %, preferiblemente superior a 90 %, preferiblemente superior a 95 %, con máxima preferencia superior a 97 %.
- 10 17. La MMVF, según la reivindicación 15 o 16 en donde ϵ'' es menos de 0,02, preferiblemente menos de 0,01.
18. Un producto de fibra vítrea artificial que comprende:
al menos 2 % en peso de óxido de hierro, calculado como Fe₂O₃;
al menos 85 % de Fe(2+) en base al Fe total;
Fe(0) no detectable; y
15 menos de 2 % en peso de granalla;
en donde el diámetro de fibra promedio está en el intervalo de 2-5 μm .
19. Una masa fundida vítrea artificial que comprende lo siguiente, cuantificado como porcentaje en peso de óxidos:
- | | |
|--------------------------------|------------------------------|
| SiO ₂ | 35-50, preferiblemente 38-48 |
| Al ₂ O ₃ | 15-28 |
| TiO ₂ | hasta 2 |
| Fe ₂ O ₃ | 2-12 |
| CaO | 5-30, preferiblemente 5-18 |
| MgO | 1-8 |
| Na ₂ O | hasta 15 |
| K ₂ O | hasta 15 |
| P ₂ O ₅ | hasta 3 |
| MnO | hasta 3 |
| B ₂ O ₃ | hasta 3 |
- 20 y que comprende:
al menos 85 % de Fe(2+) en base al Fe total;
Fe(0) no detectable;
en donde la T_{liq} es inferior a 1220 °C, preferiblemente 1100-1180 °C.
- 25 20. Un producto de fibra vítrea artificial (MMVF) formado a partir de la masa fundida de la reivindicación 19.
21. Un producto aislante que comprende la MMVF de cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18 o 20, y un aglutinante.

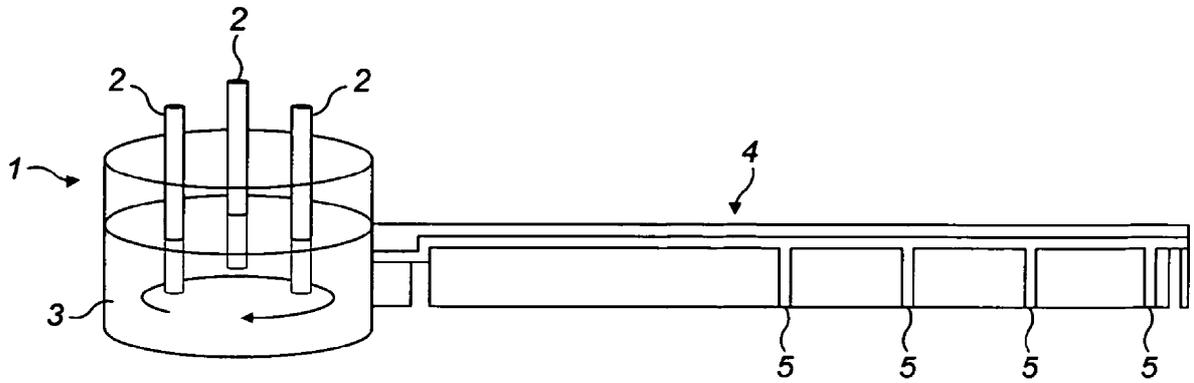


Figura 1

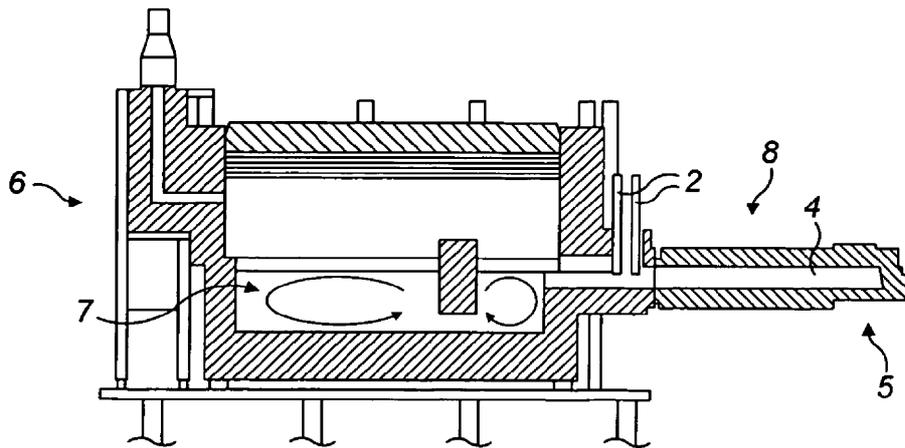


Figura 2



Figura 3A



Figura 3B

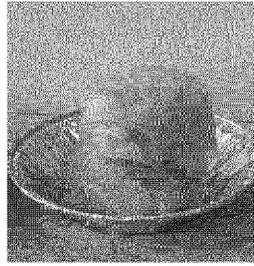


Figura 3C



Figura 3D

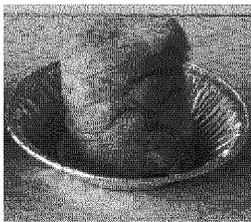


Figura 4A

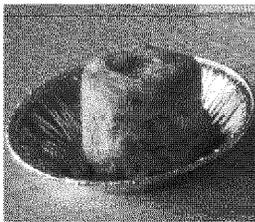


Figura 4B

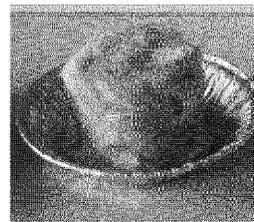


Figura 4C

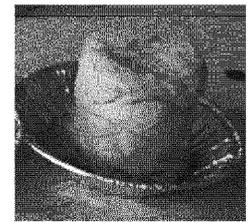


Figura 4D

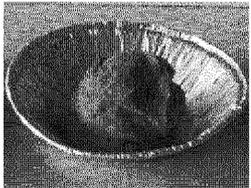


Figura 5A

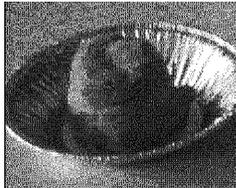


Figura 5B

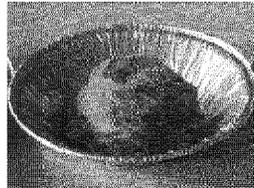


Figura 5C

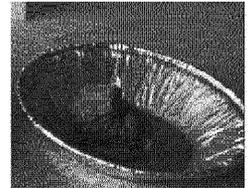


Figura 5D



Figura 6A



Figura 6B

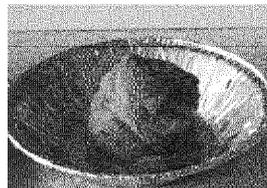


Figura 6C

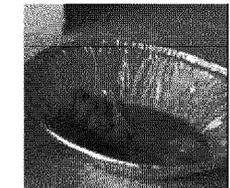


Figura 6D

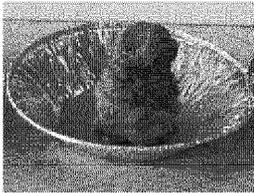


Figura 7A

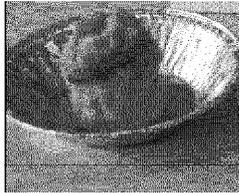


Figura 7B

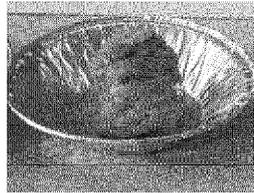


Figura 7C

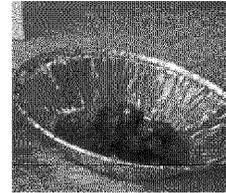


Figura 7D

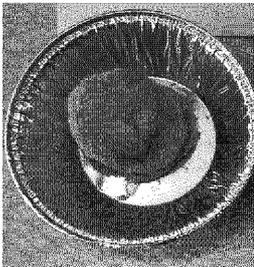


Figura 8B

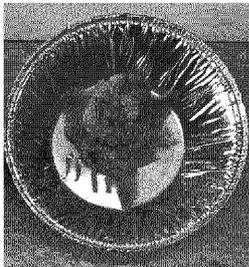


Figura 8D

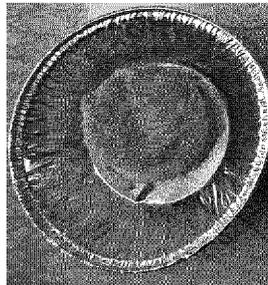


Figura 9B

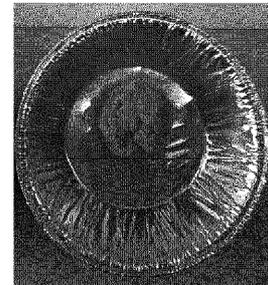


Figura 9D