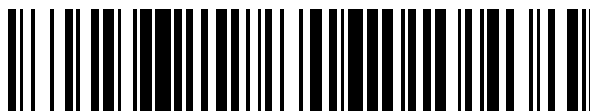


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 769 179**

51 Int. Cl.:

C03C 3/095 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.02.2017 PCT/CN2017/073447**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.11.2017 WO17197933**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.02.2017 E 17794207 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2019 EP 3287423**

54 Título: **Composición de fibra de vidrio de alto rendimiento, y fibra de vidrio y material compuesto de la misma**

30 Prioridad:

26.01.2017 CN 201710057315

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

24.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 769 179 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

Composición de fibra de vidrio de alto rendimiento, y fibra de vidrio y material compuesto de la misma

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una composición de fibra de vidrio, específicamente a una composición de fibra de vidrio que puede usarse como un material base de refuerzo para materiales compuestos, y a una fibra de vidrio y material compuesto a partir de la misma.

10

Antecedentes de la invención

La fibra de vidrio es un material de fibra inorgánica que puede usarse para reforzar resinas para producir materiales compuestos con buen rendimiento. Como material base de refuerzo para materiales compuestos avanzados, se usaron originalmente fibras de vidrio de alto rendimiento principalmente en la industria aeroespacial o la industria de defensa nacional. Con el progreso de la ciencia y la tecnología y el desarrollo de la economía, se han usado ampliamente las fibras de vidrio de alto rendimiento en campos civiles e industriales tales como palas eólicas, recipientes a presión, tuberías de petróleo en alta mar y la industria automotriz. En consecuencia, se ha convertido en un desafío urgente para desarrollar una fibra de vidrio que tenga mayor resistencia y módulo, menores riesgos y costes de producción y que, mientras tanto, sea adecuada para la producción a gran escala con hornos con revestimiento refractario de modo que mejora en gran medida la rentabilidad de la fibra de vidrio de alto rendimiento resultante.

15

20

25

30

S-glass es el primer vidrio de alto rendimiento que se basa en un sistema $MgO-Al_2O_3-SiO_2$. Según la norma ASTM, *S-glass* es un tipo de vidrio comprendido principalmente de tales óxidos como magnesia, alúmina y sílice, y una solución típica es *S-2 glass* desarrollado por los EE.UU. Los porcentajes en peso totales de SiO_2 y Al_2O_3 en el *S-2 glass* alcanza el 90% y el porcentaje en peso de MgO es aproximadamente del 10%; la temperatura de fusión del vidrio es superior a $1600^\circ C$ y la temperatura de formación por moldeo y la temperatura en líquido hasta $1571^\circ C$ y $1470^\circ C$, respectivamente. Además, la velocidad de cristalización de *S-2 glass* es rápida. Por tanto, es imposible realizar producción a gran escala de *S-2 glass* con hornos con revestimiento refractario, y es incluso difícil lograr una producción de fusión directa. Todo esto conduce a dificultad excesiva, baja eficiencia y alto coste para la producción de fibra de *S-2 glass*. Los datos relevantes muestran que el módulo elástico de *S-2 glass* es normalmente 89-90 GPa, y la resistencia a la tracción de su mecha impregnada normalmente más de 3400 MPa.

35

40

45

Francia desarrolló *R glass* que se basa en un sistema $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$; sin embargo, el contenido total de SiO_2 y Al_2O_3 permanece alto en el *R glass* tradicional, provocando así dificultad en la formación de fibras así como un gran riesgo de cristalización. La temperatura de formación por moldeo del *R glass* alcanza $1410^\circ C$ y su temperatura de líquido hasta $1350^\circ C$. Al mismo tiempo, no existe solución eficaz en el *R glass* tradicional para mejorar el rendimiento de la cristalización, puesto que la razón de Ca con respecto a Mg está diseñada de manera inapropiada al introducir demasiado CaO y muy poco MgO que conduce a una pérdida significativa de propiedades del vidrio y una alta velocidad de cristalización. Todos estos factores han causado dificultad en atenuar de manera eficaz la fibra de vidrio y por consiguiente en realizar la producción industrial a gran escala. Por tanto, diversas empresas han desarrollado varios *R glasses* mejorados ajustando las composiciones de vidrio, y las soluciones típicas son Hiper-tex y H-glass. Los datos relevantes muestran que el módulo elástico del *R glass* tradicional y *R glass* mejorado es normalmente 87-90 GPa, y la resistencia a la tracción de su mecha impregnada normalmente 2300-2900 MPa.

50

55

60

China desarrolló un *HS glass* que contiene principalmente SiO_2 , Al_2O_3 y MgO mientras que también incluye alto contenido en Li_2O , B_2O_3 y Fe_2O_3 . Su temperatura de formación por moldeo es de $1310-1330^\circ C$ y su temperatura en líquido es de $1360-1390^\circ C$. Ambas temperaturas son mucho menores que las de *S glass*. Sin embargo, puesto que su temperatura de formación por moldeo es menor que su temperatura en líquido, que es desfavorable para el control de la atenuación de la fibra de vidrio, la temperatura de formación por moldeo debe aumentarse y deben usarse puntas especialmente conformadas para evitar que se produzca un fenómeno de cristalización del vidrio en el procedimiento de atenuación de la fibra. Esto provoca dificultad en el control de la temperatura y además hace difícil la realización de la producción industrial a gran escala. Mientras tanto, puesto que grandes cantidades de Li_2O y B_2O_3 se usan en una cantidad combinada normalmente superior al 2,5% e incluso al 3%, las propiedades mecánicas y rendimiento de resistencia a la corrosión se ven afectados de manera adversa. Los datos relevantes muestran que el módulo elástico de *HS glass* es normalmente 86-89 GPa, y la resistencia a la tracción de su mecha normalmente impregnada

65

En resumen, se ha encontrado que, en la fase actual, la producción real de diversas fibras de vidrio de alto rendimiento en general enfrenta la dificultad de producción a gran escala con hornos con revestimiento refractario, manifestada específicamente por la temperatura en líquido excesivamente alta, velocidad de cristalización excesivamente alta, temperatura de formación por moldeo alta, dificultad de refinación del vidrio fundido y un rango de temperatura estrecho (ΔT) para la formación de fibras e incluso un valor de ΔT negativo. Por tanto, la mayoría de las empresas tienden a reducir la dificultad de producción al comprometer algunas de

las propiedades del vidrio, lo que hace que sea imposible mejorar la resistencia y el módulo de las fibras de vidrio mencionadas anteriormente con el crecimiento de la escala de producción. El problema de una resistencia y un módulo insuficiente ha permanecido sin resolver en la producción de fibra de *S glass*.

- 5 El documento US 2016/0068428 y CN106007369 A dan a conocer las composiciones de vidrio de aluminosilicato que contienen también CaO, MgO, Li₂O y Y₂O₃ y fibras preparadas a partir de estas composiciones.

Sumario de la invención

- 10 La presente invención tiene como objetivo resolver el problema descrito anteriormente. El propósito de la presente invención es proporcionar una composición de fibra de vidrio de alto rendimiento que no solo mejore significativamente la resistencia y el módulo de la fibra de vidrio, sino que también reduzca de manera notable la velocidad de cristalización y la temperatura en líquido, superando de ese modo el problema técnico de la velocidad de cristalización demasiado alta y la temperatura en líquido demasiado alta en los vidrios de alto rendimiento tradicionales, de modo que el rango de la temperatura para la formación de la fibra de vidrio se amplía de manera significativa; mientras tanto, dicha composición de fibra de vidrio puede reducir la viscosidad a alta temperatura, temperatura de formación por moldeo y razón del de burbujeo del vidrio, que ayuda a reducir el consumo de energía para la producción. Por tanto, la composición de fibra de vidrio según la presente invención es particularmente adecuada para la producción a gran escala con hornos con revestimiento refractario.

- 20 Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de fibra de vidrio que comprende los siguientes componentes expresados como el porcentaje en peso:

SiO ₂	57,4-61,4%
Al ₂ O ₃	17,1-21%
MgO	10,3-14%
Y ₂ O ₃	1,1-4,3%
CaO	<6,5%
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	≤1%
Li ₂ O	≤0,75%
TiO ₂	<1,8%
Fe ₂ O ₃	0,05-1,2%

- 25 Además, el porcentaje en peso combinado de los componentes listados anteriormente es al menos del 98%, y la razón del porcentaje en peso C1= Al₂O₃/SiO₂ es de 0,294-0,346, la razón del porcentaje en peso C2= (Al₂O₃+MgO+Li₂O)/Y₂O₃ es de 7,2-15.

- 30 Donde, dicha composición comprende los siguientes componentes expresados como el porcentaje en peso:

SiO ₂	57,4-61,4%
Al ₂ O ₃	17,5-20,5%
MgO	10,3-14%
Y ₂ O ₃	2-4,2%
CaO	≤6,3%
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	≤1%
Li ₂ O	≤0,75%
TiO ₂	<1,4%
Fe ₂ O ₃	0,05-1%

Además, el porcentaje en peso combinado de los componentes listados anteriormente es al menos del 98%, y la razón del porcentaje en peso C1= Al₂O₃/SiO₂ es de 0,294-0,346.

- 35 Donde, dicha composición comprende los siguientes componentes expresados como el porcentaje en peso:

SiO ₂	58-60,4%
Al ₂ O ₃	17,5-20,5%
MgO	10,3-14%

ES 2 769 179 T3

Y ₂ O ₃	2-4%
CaO	2-6%
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	≤1%
Li ₂ O	≤0,75%
TiO ₂	<1,4%
Fe ₂ O ₃	0,05-1%

Además, el porcentaje en peso combinado de los componentes listados anteriormente es al menos del 98%, y la razón del porcentaje en peso $C1=Al_2O_3/SiO_2$ es de 0,294-0,346. Donde, la razón restringida de porcentaje en peso $C3= (Y_2O_3+MgO)/SiO_2$ es al menos de 0,2;

5

donde, la razón del contenido restringido de MgO es mayor que el 11% pero no mayor que el 13,5% en porcentaje en peso;

10

donde, la razón del contenido restringido de MgO es del 11,2-13,5% en porcentaje en peso;

donde, dicha composición contiene uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en CeO₂, SrO, La₂O₃, ZnO, B₂O₃ y ZrO₂, con los porcentajes en peso combinados menores que el 2%;

15

donde, dicha composición contiene SrO en un contenido del 0-1,7% en porcentaje en peso;

donde, dicha composición contiene CeO₂ en un contenido del 0-0,55% en porcentaje en peso;

donde, el porcentaje en peso total restringido de Al₂O₃+MgO+Li₂O es al menos del 28,1%;

20

donde, el porcentaje en peso total restringido de Al₂O₃+MgO+Li₂O es al menos del 29,1%;

donde, la razón restringida de porcentaje en peso de MgO/CaO es al menos de 1,6;

25

donde, la razón del contenido restringido de Li₂O es del 0,05-0,7% en porcentaje en peso;

donde, el porcentaje en peso total restringido de Li₂O+Na₂O+K₂O es del 0,25-0,98%;

donde, dicha composición comprende los siguientes componentes expresados como el porcentaje en peso:

SiO ₂	57,4-61,4%
Al ₂ O ₃	17,5-20,5%
MgO	10,3-14%
Y ₂ O ₃	2-4%
CaO	≤6,3%
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	≤1%
Li ₂ O	≤0,75%
TiO ₂	<1,4%
Fe ₂ O ₃	0,05-1%

30

Además, el porcentaje en peso combinado de los componentes listados anteriormente es al menos del 98%; la razón del porcentaje en peso $C1= Al_2O_3/SiO_2$ es 0,294-0,346; y la razón del porcentaje en peso $C2= (Al_2O_3+MgO+Li_2O)/Y_2O_3$ 7,2-15.

35

Donde, dicha composición comprende los siguientes componentes expresados como el porcentaje en peso:

SiO ₂	58-60,4%
Al ₂ O ₃	17,5-20,5%
MgO	10,5-14%
Y ₂ O ₃	2-4%
CaO	2-6%
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	≤1%

ES 2 769 179 T3

Li ₂ O	≤0,75%
TiO ₂	<1,4%
Fe ₂ O ₃	0,05-1%

5 Además, el porcentaje en peso combinado de los componentes listados anteriormente es al menos del 98%; la razón del porcentaje en peso $C1 = \text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ es de 0,294-0,346; la razón del porcentaje en peso $C2 = (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{Li}_2\text{O})/\text{Y}_2\text{O}_3$ es de 7,2-15; y el porcentaje en peso combinado de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{Li}_2\text{O}$ es al menos del 28,1%.

Donde, dicha composición comprende los siguientes componentes expresados como el porcentaje en peso:

SiO ₂	58-60,4%
Al ₂ O ₃	17,7-20,1%
MgO	Mayor que el 11% pero no mayor que el 13,5%
Y ₂ O ₃	2-4%
CaO	2,3-5,8%
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	≤1%
Li ₂ O	0,05-0,7%
TiO ₂	<1,4%
Fe ₂ O ₃	0,05-1%

10 Además, el porcentaje en peso combinado de los componentes listados anteriormente es al menos del 98%; la razón del porcentaje en peso $C1 = \text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ es de 0,294-0,346; la razón del porcentaje en peso $C2 = (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{Li}_2\text{O})/\text{Y}_2\text{O}_3$ es de 7,2-15; y el porcentaje en peso combinado de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{Li}_2\text{O}$ es al menos del 29,1%.

15 Donde, el contenido restringido de Y₂O₃ es del 2,3-3,9% en porcentaje en peso;

donde, dicha composición contiene La₂O₃ en un contenido del 0-0,05% en porcentaje en peso;

donde, dicha composición comprende los siguientes componentes expresados como el porcentaje en peso:

20

SiO ₂	57,4-61,4%
Al ₂ O ₃	17,5-20,5%
MgO	10,3-14%
Y ₂ O ₃	2-4,2%
CaO	≤6,3%
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	≤1%
Li ₂ O	≤0,75%
TiO ₂	<1,4%
Fe ₂ O ₃	0,05-1%
SrO+CeO ₂ +F ₂	<2%
SrO	0-1,7%
CeO ₂	0-0,55%
F ₂	0-0,5%

Además, la razón del porcentaje en peso $C1 = \text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ es de 0,294-0,346, y la razón del porcentaje en peso $C2 = (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{Li}_2\text{O})/\text{Y}_2\text{O}_3$ es de 7,2-15.

25 Según otro aspecto de esta invención, se proporciona una fibra de vidrio producida con dicha composición de fibra de vidrio.

Según aun otro aspecto de esta invención, se proporciona un material compuesto que incorpora dicha fibra de vidrio.

30

Los principales puntos inventivos de la composición de fibra de vidrio según esta invención consisten en que, al introducir alto contenido de Y_2O_3 y MgO , reducir de manera significativa el contenido de CaO , controlar el contenido de óxidos de metales alcalinos y mantener un estricto control en las razones de Al_2O_3/SiO_2 , $(Al_2O_3+MgO+Li_2O)/Y_2O_3$ y $(Y_2O_3+MgO)/SiO_2$ respectivamente, mientras que configura razonablemente los rangos de contenido de Al_2O_3 , SiO_2 , Y_2O_3 , MgO , Li_2O , CaO y $Al_2O_3+MgO+Li_2O$, utilizar el efecto de compensación especial y efecto de acumulación de itrio en la estructura de vidrio así como el efecto sinérgico entre los iones de itrio, magnesio y litio, y controlar de manera eficaz la razón de Al/Si y el contenido de tierras raras, dicha composición permite una cantidad apropiada de vacantes que conduce a un empaquetado de iones de manera más ordenada, estructura de apilamiento más compacta del vidrio y una mayor dificultad de reorganización y disposición de iones durante el procedimiento de cristalización. Por tanto, la composición de fibra de vidrio de esta invención aumenta de manera significativa la resistencia y el módulo del vidrio, reduce de manera eficaz la velocidad de cristalización del vidrio, asegura un rango de temperatura deseada (ΔT) para la formación de fibras y potencia el refinamiento de vidrio fundido, haciéndolo particularmente adecuado para la producción de fibra de vidrio de alto rendimiento con hornos con revestimiento refractario.

Específicamente, la composición de fibra de vidrio según la presente invención comprende los siguientes componentes expresados como el porcentaje en peso:

SiO_2	57,4-61,4%
Al_2O_3	17,1-21%
MgO	10,3-14%
Y_2O_3	1,1-4,3%
CaO	<6,5%
$Li_2O+Na_2O+K_2O$	<1%
Li_2O	$\leq 0,75\%$
TiO_2	<1,8%
Fe_2O_3	0,05-1,2%

Además, el porcentaje en peso combinado de los componentes listados anteriormente es al menos del 98%, y la razón del porcentaje en peso $C1 = Al_2O_3/SiO_2$ es de 0,294-0,346.

El efecto y el contenido de cada componente en dicha composición de fibra de vidrio se describen tal como sigue:

SiO_2 es un óxido principal que forma la red de vidrio y tiene el efecto de estabilizar todos los componentes. Un contenido de SiO_2 demasiado bajo afectará las propiedades mecánicas del vidrio; mientras que un contenido que es demasiado alto hará que la viscosidad del vidrio y la temperatura en líquido sean excesivamente altas dando como resultado así dificultades para la producción a gran escala. Por tanto, en la composición de fibra de vidrio de la presente invención, la razón del contenido restringido de SiO_2 es del 57,4-61,4%, preferiblemente del 58-60,4%, y más preferiblemente mayor que o igual al 58% pero menor que el 60%.

Al_2O_3 es otro óxido principal que forma la red de vidrio. Cuando se combina con SiO_2 , puede tener un efecto sustantivo sobre las propiedades mecánicas del vidrio y un efecto significativo sobre la prevención de la separación de la fase de vidrio y sobre la resistencia a la cristalización. Un contenido en Al_2O_3 que es demasiado bajo hará imposible obtener propiedades mecánicas suficientemente altas, especialmente módulo; demasiado alto un contenido aumentará de manera significativa los riesgos de la separación de la fase de vidrio y la cristalización. La razón del contenido restringido de Al_2O_3 en esta invención es del 17,1-21%. Preferiblemente, el contenido en Al_2O_3 puede ser del 17,5-20,5%, más preferiblemente del 17,7-20,1%. Además, la suma de los porcentajes en peso de $SiO_2+Al_2O_3$ puede ser del 75,5-82%, que no solo garantizará propiedades mecánicas suficientemente altas sino también permite la producción a gran escala con hornos con revestimiento refractario a temperaturas relativamente bajas. Preferiblemente, la suma de los porcentajes en peso de $SiO_2+Al_2O_3$ puede ser del 76-81%.

Mientras tanto, la razón restringida de porcentaje en peso $C1 = Al_2O_3/SiO_2$ es de 0,294-0,346, de modo que el vidrio puede tener propiedades mecánicas y resistencia a la cristalización mayores así como rango de temperatura más amplio (ΔT) para la formación de fibras. La presente invención no solo segura un empaquetamiento eficaz de iones de aluminio y proporcionan suficientes vacantes para iones de tierras raras con radios relativamente grandes, y también minimiza el riesgo de formación de tensión estructural de vidrio y potencia adicionalmente el efecto de apilamiento de la estructura de vidrio. Para lograr estas características deseadas, el rango restringido de la razón del porcentaje en peso $C1 = Al_2O_3/SiO_2$ es de 0,294-0,346.

Y_2O_3 es un importante óxido de tierras raras. Los inventores encontraron que una cantidad relativamente alta de

Y₂O₃ contenido en la composición de vidrio de esta invención aumentaría notablemente la resistencia y módulo del vidrio e inhiben la cristalización del vidrio. Puesto que los iones externos en los huecos de la red de vidrio, iones Y³⁺ tienen grandes números de coordinación, alta intensidad de campo y carga eléctrica, y alta capacidad de acumulación. Para estas características, los iones Y³⁺ pueden ayudar no solo a mejorar la estabilidad estructural del vidrio y aumentar la resistencia y módulo del vidrio, sino también evitar de manera eficaz el movimiento y la disposición de otros iones a minimizar la tendencia a cristalización del vidrio. Los inventores encontraron a partir de los experimentos que los efectos técnicos anteriores no son notables cuando se introduce una pequeña cantidad de Y₂O₃. Mientras tanto, puesto que los iones Y³⁺ tienen radios relativamente grandes (0,09 nm) en comparación con los de iones de Al³⁺ (0,0535 nm), Mg²⁺ (0,072 nm) y Li⁺ (0,076 nm), la cantidad introducida de Y₂O₃ que excede un determinado valor conduciría a insuficientes vacantes para que los iones de Y³⁺ grandes se llenen, afectando de ese modo el apilamiento compacto de la estructura de vidrio y aumentando de manera significativa la densidad del vidrio y la tensión estructural. Por tanto, en la composición de fibra de vidrio de esta invención, la razón del contenido restringido de Y₂O₃ es del 1,1-4,3%, preferiblemente del 2-4,2%, más preferiblemente del 2-4%, y aún más preferiblemente del 2,3-3,9%.

Adicionalmente, con el fin de lograr un mejor apilamiento estructural, aumentar adicionalmente la resistencia y módulo del vidrio y adquirir una densidad de vidrio favorable, el rango restringido de la razón del porcentaje en peso C2= (Al₂O₃+MgO+Li₂O)/Y₂O₃ en esta invención es de 7,2-15, de modo que las proporciones de los diversos iones con diferentes radios pueden controlarse de manera eficaz por propiedades mecánicas deseadas y estructura de apilamiento compacta del vidrio.

Además, el rango restringido de la razón del porcentaje en peso de Al₂O₃+MgO+Li₂O puede ser al menos del 28,1%, preferiblemente al menos del 28,6%, más preferiblemente al menos del 29,1%, y aún más preferiblemente al menos del 29,6%.

En esta invención, MgO y CaO controlan principalmente la cristalización de vidrio y regulan la viscosidad del vidrio y la velocidad de endurecimiento del vidrio fundido, y un alto contenido de MgO tiene un efecto favorable sobre las propiedades mecánicas del vidrio. Con respecto al control de la cristalización de vidrio y mejora de las propiedades mecánicas, los inventores han obtenido efectos inesperados al elevar el contenido de MgO y controlar las razones de MgO/CaO y (Y₂O₃+MgO)/SiO₂. Los datos relevantes muestran que, para el alto rendimiento del vidrio convencional basándose en el sistema MgO-CaO-Al₂O₃-SiO₂, en el que el contenido de CaO es relativamente alto, normalmente mayor que el 10% o incluso el 12%, las fases cristalinas contienen tras la cristalización del vidrio incluyen principalmente dióxido de calcio (CaMgSi₂O₆) y anortita (CaAl₂Si₂O₈). El crecimiento competitivo entre estos dos cristales durante el procedimiento de cristalización no es tan vigoroso que no se pueda lograr un control eficaz de la velocidad de cristalización. Por tanto, en esta invención, el contenido de CaO se reduce en gran medida mientras el contenido de MgO se aumenta para crear una escasez de CaO para la cristalización, y por consiguiente las fases cristalinas obtenidas tras la cristalización del vidrio incluyen principalmente cordierita (Mg₂Al₄Si₅O₈) o una mezcla de cordierita, enstatita (MgSiO₃) y anortita, inhibiendo así de manera eficaz la velocidad de cristalización del vidrio. Al mismo tiempo, considerando las diferencias de radios iónicos e intensidades de campo entre iones Y³⁺ e iones Mg²⁺, las razones de cada uno de estos dos iones con respecto a sílice se controlan de manera racional, de modo que no solo puede lograrse un mejor efecto de apilamiento estructural, sino que además, el movimiento y la disposición de los iones de Mg₂ pueden verse obstaculizados aún más y, por lo tanto, el efecto de inhibir la velocidad de cristalización se fortalece.

Por tanto, en la composición de fibra de vidrio de la presente invención, la razón del contenido restringido de MgO es del 10,3-14%, preferiblemente del 10,5-14%, más preferiblemente mayor que el 11% pero no mayor que el 13,5%, e incluso más preferiblemente del 11,2-13,5%; la razón del contenido restringido de CaO es menor que el 6,5%, preferiblemente no mayor que el 6,3%, más preferiblemente puede ser del 2-6%, y aún más preferiblemente del 2,3-5,8%; el rango restringido de la razón del porcentaje en peso C3= (Y₂O₃+MgO)/SiO₂ puede ser al menos de 0,2, preferiblemente al menos de 0,21, y más preferiblemente al menos de 0,23; y el rango restringido de la razón del porcentaje en peso MgO/CaO puede ser al menos de 1,6, preferiblemente al menos de 1,75, y más preferiblemente al menos de 1,9.

Tanto K₂O como Na₂O pueden reducir la viscosidad del vidrio y son buenos agentes fundentes. En comparación con Na₂O y K₂O, Li₂O puede reducir de manera significativa la viscosidad del vidrio mejorando de ese modo el rendimiento de fusión de vidrio. Además, una pequeña cantidad de Li₂O proporciona oxígeno considerable libre, que ayuda más iones de aluminio para formar coordinación tetrahedral, potencia la estructura de red del vidrio y mejora adicionalmente las propiedades mecánicas del vidrio. Sin embargo, como demasiados iones de metales alcalinos en la composición del vidrio afectarían la estabilidad y resistencia a la corrosión del vidrio, debe limitarse la cantidad introducida. Por tanto, en la composición de fibra de vidrio de la presente invención, la razón del contenido restringido de Li₂O+Na₂O+K₂O no es mayor que el 1%, y la razón del contenido restringido de Li₂O no es mayor que el 0,75%. Preferiblemente, la razón del contenido restringido de Li₂O no es mayor que el 0,7%, más preferiblemente puede ser del 0,05-0,7%, y aún más preferiblemente puede ser del 0,1-0,65%. Preferiblemente, la razón del contenido restringido de Li₂O+Na₂O+K₂O no puede ser mayor que el 0,98%, más preferiblemente puede ser del 0,25-0,98%, y aún más preferiblemente puede ser del 0,3-0,95%. Además, puesto que tanto iones de K⁺ como Na⁺ tienen radios relativamente grandes (0,138 nm y 0,102 nm, respectivamente),

cuando se introduce Y_2O_3 a una alta cantidad, la suma de Na_2O+K_2O debe limitarse de modo que no afecte el efecto de apilamiento de la estructura de vidrio. Por tanto, el rango restringido de la razón del porcentaje en peso Na_2O+K_2O puede ser menor que el 0,7%, preferiblemente menor que el 0,55%.

5 TiO_2 no solo puede reducir la viscosidad del vidrio a alta temperatura, sino que también tiene un determinado efecto fundente. Sin embargo, puesto que los iones de titanio en combinación con iones férricos pueden tener un determinado efecto colorante, que afectará el aspecto de los artículos reforzados con fibra de vidrio, debe limitarse la cantidad introducida. Por tanto, en la composición de fibra de vidrio de la presente invención, la razón del contenido restringido de TiO_2 es menor que el 1,8%, preferiblemente menor que el 1,4%, y más
10 preferiblemente no mayor que el 0,8%.

Fe_2O_3 facilita la fusión del vidrio y también puede mejorar el rendimiento de la cristalización del vidrio. Sin embargo, puesto que los iones férricos y iones ferrosos tienen un efecto colorante, debe limitarse la cantidad introducida. Por tanto, en la composición de fibra de vidrio de la presente invención, la razón del contenido restringido de Fe_2O_3 es del 0,05-1,2%, preferiblemente del 0,05-1%.

Además, la composición de fibra de vidrio de la presente invención puede incluir pequeñas cantidades de otros componentes con un contenido total no mayor que el 2%. Además, la composición de fibra de vidrio de la presente invención puede incluir uno o más componentes con un contenido total no mayor que el 2% seleccionado del grupo que consiste en CeO_2 , SrO , La_2O_3 , ZnO , B_2O_3 y ZrO_2 . Además, la composición de fibra de vidrio de la presente invención puede incluir uno o más componentes con un contenido total no mayor que el 1% seleccionado del grupo que consiste en La_2O_3 , ZnO , B_2O_3 y ZrO_2 . Además, la composición de fibra de vidrio de la presente invención puede incluir SrO con un rango de contenido del 0-1,7%. Además, la composición de fibra de vidrio de la presente invención puede incluir SrO con un rango de contenido del 0,1-1,3%. Además, la composición de fibra de vidrio de la presente invención puede incluir cualquiera de los dos o ambos de los componentes CeO_2 y SrO con un contenido total no mayor que el 1,3%. Además, la composición de fibra de vidrio de la presente invención puede incluir CeO_2 con un rango de contenido del 0-0,55%. Además, la composición de fibra de vidrio de la presente invención puede incluir CeO_2 con un rango de contenido del 0-0,25%. Además, la composición de fibra de vidrio de la presente invención puede incluir F_2 con un rango de contenido del 0-0,5% y en general en forma de impurezas contenidas en las materias primas de vidrio. Además, la composición de fibra de vidrio de la presente invención no puede incluir B_2O_3 que se introduce en general en forma de impurezas contenidas en las materias primas de vidrio. Además, la composición de fibra de vidrio de la presente invención puede incluir La_2O_3 con un rango de contenido del 0-0,05%

35 Además, la composición de fibra de vidrio de la presente invención incluye SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , Y_2O_3 , CaO , Li_2O , Na_2O , K_2O , TiO_2 , Fe_2O_3 y otros componentes con un contenido total igual a o mayor que el 99%. Además, la composición de fibra de vidrio de la presente invención incluye SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , Y_2O_3 , CaO , Li_2O , Na_2O , K_2O , TiO_2 , Fe_2O_3 y otros componentes con un contenido total igual a o mayor que el 99,5%.

40 En la composición de fibra de vidrio de la presente invención, los efectos beneficiosos producidos por los rangos seleccionados mencionados anteriormente de los componentes se explicarán a modo de ejemplos a través de los datos experimentales específicos.

45 Los siguientes son ejemplos de rangos de contenidos preferidos de los componentes contenidos en la composición de fibra de vidrio según la presente invención.

Ejemplo preferido 1

50 La composición de fibra de vidrio de alto rendimiento según la presente invención comprende los siguientes componentes expresados como el porcentaje en peso:

SiO_2	57,4-61,4%
Al_2O_3	17,5-20,5%
MgO	10,3-14%
Y_2O_3	2-4,2%
CaO	≤6,3%
$Li_2O+Na_2O+K_2O$	≤1%
Li_2O	≤0,75%
TiO_2	<1,4%
Fe_2O_3	0,05-1 %

Además, el porcentaje en peso combinado de los componentes listados anteriormente es al menos del 98%, y la

razón del porcentaje en peso $C1 = Al_2O_3/SiO_2$ es de 0,294-0,346.

Ejemplo preferido 2

- 5 La composición de fibra de vidrio de alto rendimiento según la presente invención comprende los siguientes componentes expresados como el porcentaje en peso:

SiO ₂	57,4-61,4%
Al ₂ O ₃	17,5-20,5%
MgO	10,3-14%
Y ₂ O ₃	2-4,2%
CaO	≤6,3%
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	≤1%
Li ₂ O	≤0,75%
TiO ₂	<1,4%
Fe ₂ O ₃	0,05-1%

- 10 Además, el porcentaje en peso combinado de los componentes listados anteriormente es al menos del 98%, SrO en una cantidad del 0-1,7% en peso también está presente en la composición anterior, y el rango de la razón del porcentaje en peso $C1 = Al_2O_3/SiO_2$ es de 0,294-0,346.

Ejemplo preferido 3

- 15 La composición de fibra de vidrio de alto rendimiento según la presente invención comprende los siguientes componentes expresados como el porcentaje en peso:

SiO ₂	57,4-61,4%
Al ₂ O ₃	17,5-20,5%
MgO	10,3-14%
Y ₂ O ₃	2-4,2%
CaO	≤6,3%
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	≤1%
Li ₂ O	≤0,75%
TiO ₂	<1,4%
Fe ₂ O ₃	0,05-1%

- 20 Además, el porcentaje en peso combinado de los componentes listados anteriormente es al menos del 98%, SrO en una cantidad del 0-1,7% en peso y CeO₂ en una cantidad del 0-0,55% en peso también están presentes en la composición anterior, y el rango de la razón del porcentaje en peso $C1 = Al_2O_3/SiO_2$ es de 0,294-0,346.

Ejemplo preferido 4

- 25 La composición de fibra de vidrio de alto rendimiento según la presente invención comprende los siguientes componentes expresados como el porcentaje en peso:

SiO ₂	58-60,4%
Al ₂ O ₃	17,5-20,5%
MgO	10,3-14%
Y ₂ O ₃	2-4%
CaO	2-6%
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	≤1%
Li ₂ O	≤0,75%
TiO ₂	<1,4%
Fe ₂ O ₃	0,05-1%

Además, el porcentaje en peso combinado de los componentes listados anteriormente es al menos del 98%, y el rango de la razón del porcentaje en peso $C1 = Al_2O_3/SiO_2$ es de 0,294-0,346.

5 Ejemplo preferido 5

La composición de fibra de vidrio de alto rendimiento según la presente invención comprende los siguientes componentes expresados como el porcentaje en peso:

SiO ₂	57,4-61,4%
Al ₂ O ₃	17,5-20,5%
MgO	10,3-14%
Y ₂ O ₃	2-4,2%
CaO	≤6,3%
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	≤1%
Li ₂ O	≤0,75%
TiO ₂	<1,4%
Fe ₂ O ₃	0,05-1%

10

Además, el porcentaje en peso combinado de los componentes listados anteriormente es al menos del 98%, CeO₂ en una cantidad del 0-0,55% en peso también está presente en la composición anterior, y el rango de la razón del porcentaje en peso $C1=Al_2O_3/SiO_2$ es de 0,294-0,346.

15 Ejemplo preferido 6

La composición de fibra de vidrio de alto rendimiento según la presente invención comprende los siguientes componentes expresados como el porcentaje en peso:

SiO ₂	57,4-61,4%
Al ₂ O ₃	17,5-20,5%
MgO	10,3-14%
Y ₂ O ₃	2-4,2%
CaO	≤6,3%
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	≤1%
Li ₂ O	≤0,75%
TiO ₂	<1,4%
Fe ₂ O ₃	0,05-1%

20

Además, el porcentaje en peso combinado de los componentes listados anteriormente es al menos del 98%; el rango de la razón del porcentaje en peso $C1= Al_2O_3/SiO_2$ es de 0,294-0,346; el rango de la razón del porcentaje en peso $C2= (Al_2O_3+MgO+Li_2O)/Y_2O_3$ es de 7,2-15; y el porcentaje en peso combinado de $Al_2O_3+MgO+Li_2O$ es al menos del 28,1%.

25

Ejemplo preferido 7

La composición de fibra de vidrio de alto rendimiento según la presente invención comprende los siguientes componentes expresados como el porcentaje en peso:

30

SiO ₂	57,4-61,4%
Al ₂ O ₃	17,5-20,5%
MgO	10,3-14%
Y ₂ O ₃	2-4%
CaO	≤6,3%
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	≤1%
Li ₂ O	≤0,75%

TiO ₂	<1,4%
Fe ₂ O ₃	0,05-1%

Además, el porcentaje en peso combinado de los componentes listados anteriormente es al menos del 98%; el rango de la razón del porcentaje en peso C1= Al₂O₃/SiO₂ es de 0,294-0,346 y el rango de la razón del porcentaje en peso C2= (Al₂O₃+MgO+Li₂O)/Y₂O₃ es de 7,2-15.

5

Ejemplo preferido 8

La composición de fibra de vidrio de alto rendimiento según la presente invención comprende los siguientes componentes expresados como el porcentaje en peso:

10

SiO ₂	57,4-61,4%
Al ₂ O ₃	17,5-20,5%
MgO	10,5-14%
Y ₂ O ₃	2-4%
CaO	≤6,3%
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	≤1%
Li ₂ O	<0,75%
TiO ₂	<1,4%
Fe ₂ O ₃	0,05-1 %

Además, el porcentaje en peso combinado de los componentes listados anteriormente es al menos del 98%; el rango de la razón del porcentaje en peso C1= Al₂O₃/SiO₂ es de 0,294-0,346; y el rango de la razón del porcentaje en peso C2= (Al₂O₃+MgO+Li₂O)/Y₂O₃ es de 7,2-15.

15

Ejemplo preferido 9

La composición de fibra de vidrio de alto rendimiento según la presente invención comprende los siguientes componentes expresados como el porcentaje en peso:

20

SiO ₂	58-60,4%
Al ₂ O ₃	17,5-20,5%
MgO	10,5-14%
Y ₂ O ₃	2-4%
CaO	2-6%
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	≤1%
Li ₂ O	≤0,75%
TiO ₂	<1,4%
Fe ₂ O ₃	0,05-1 %

Además, el porcentaje en peso combinado de los componentes listados anteriormente es al menos del 98%; el rango de la razón del porcentaje en peso C1= Al₂O₃/SiO₂ es de 0,294-0,346; el rango de la razón del porcentaje en peso C2= (Al₂O₃+MgO+Li₂O)/Y₂O₃ es de 7,2-15; y el porcentaje en peso combinado de Al₂O₃+MgO+Li₂O es al menos del 28,1%.

25

Ejemplo preferido 10

La composición de fibra de vidrio de alto rendimiento según la presente invención comprende los siguientes componentes expresados como el porcentaje en peso:

30

SiO ₂	58-60,4%
Al ₂ O ₃	17,5-20,5%
MgO	10,3-14%
Y ₂ O ₃	2-4%

ES 2 769 179 T3

CaO	2-6%
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	≤1%
Li ₂ O	≤0,75%
TiO ₂	<1,4%
Fe ₂ O ₃	0,05-1 %

5 Además, el porcentaje en peso combinado de los componentes listados anteriormente es al menos del 98%; el rango de la razón del porcentaje en peso C1= Al₂O₃/SiO₂ es de 0,294-0,346; el rango de la razón del porcentaje en peso C2= (Al₂O₃+MgO+Li₂O)/Y₂O₃ es de 7,2-15; y el porcentaje en peso combinado de Al₂O₃+MgO+Li₂O es al menos del 28,1%.

Ejemplo preferido 11

10 La composición de fibra de vidrio de alto rendimiento según la presente invención comprende los siguientes componentes expresados como el porcentaje en peso:

SiO ₂	58-60,4%
Al ₂ O ₃	17,5-20,5%
MgO	mayor que el 11% pero no mayor que el 13,5%
Y ₂ O ₃	2-4%
CaO	2-6%
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	≤1%
Li ₂ O	≤0,75%
TiO ₂	<1,4%
Fe ₂ O ₃	0,05-1 %

15 Además, el porcentaje en peso combinado de los componentes listados anteriormente es al menos del 98%; el rango de la razón del porcentaje en peso C1= Al₂O₃/SiO₂ es de 0,294-0,346; el rango de la razón del porcentaje en peso C2= (Al₂O₃+MgO+Li₂O)/Y₂O₃ es de 7,2-15; y el porcentaje en peso combinado de Al₂O₃+MgO+Li₂O es al menos del 28,1%.

Ejemplo preferido 12

20 La composición de fibra de vidrio de alto rendimiento según la presente invención comprende los siguientes componentes expresados como el porcentaje en peso:

SiO ₂	58-60,4%
Al ₂ O ₃	17,7-20,1%
MgO	mayor que el 11% pero no mayor que el 13,5%
Y ₂ O ₃	2,3-3,9%
CaO	2,3-5,8%
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	≤1%
Li ₂ O	0,05-0,7%
TiO ₂	<1,4%
Fe ₂ O ₃	0,05-1 %

25 Además, el porcentaje en peso combinado de los componentes listados anteriormente es al menos del 98%; el rango de la razón del porcentaje en peso C1= Al₂O₃/SiO₂ es de 0,294-0,346; el rango de la razón del porcentaje en peso C2= (Al₂O₃+MgO+Li₂O)/Y₂O₃ es de 7,2-15; y el porcentaje en peso combinado de Al₂O₃+MgO+Li₂O es al menos del 29,1%.

Ejemplo preferido 13

30 La composición de fibra de vidrio de alto rendimiento según la presente invención comprende los siguientes componentes expresados como el porcentaje en peso:

ES 2 769 179 T3

SiO ₂	no menor que el 58% pero menor que el 60%
Al ₂ O ₃	17,7-20,1%
MgO	mayor que el 11% pero no mayor que el 13,5%
Y ₂ O ₃	2,3-3,9%
CaO	2,3-5,8%
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	≤1%
Li ₂ O	0,05-0,7%
TiO ₂	<1,4%
Fe ₂ O ₃	0,05-1%

Además, el porcentaje en peso combinado de los componentes listados anteriormente es al menos del 98%; el rango de la razón del porcentaje en peso C1= Al₂O₃/SiO₂ es al menos del 0,294-0,346; el rango de la razón del porcentaje en peso C2= (Al₂O₃+MgO+Li₂O)/Y₂O₃ es de 7,2-15; y el porcentaje en peso combinado de Al₂O₃+MgO+Li₂O es al menos del 29,1%.

Ejemplo preferido 14

La composición de fibra de vidrio de alto rendimiento según la presente invención comprende los siguientes componentes expresados como el porcentaje en peso:

SiO ₂	57,4-61,4%
Al ₂ O ₃	17,5-20,5%
MgO	10,3-14%
Y ₂ O ₃	2-4,2%
CaO	≤6,3%
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	≤1%
Li ₂ O	≤0,75%
TiO ₂	<1,4%
Fe ₂ O ₃	0,05-1 %
SrO+CeO ₂ +F2	<2%
SrO	0-1,7%
CeO ₂	0-0,55%
F2	0-0,5%

Además, el rango de la razón del porcentaje en peso C1= Al₂O₃/SiO₂ es al menos del 0,294-0,346, y el rango de la razón del porcentaje en peso C2= (Al₂O₃+MgO+Li₂O)/Y₂O₃ es de 7,2-15.

Ejemplo preferido 15

La composición de fibra de vidrio de alto rendimiento según la presente invención comprende los siguientes componentes expresados como el porcentaje en peso:

SiO ₂	57,4-61,4%
Al ₂ O ₃	17,5-20,5%
MgO	10,3-14%
Y ₂ O ₃	2-4,2%
CaO	≤6,3%
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	≤1%
Li ₂ O	≤0,75%
TiO ₂	<1,4%
Fe ₂ O ₃	0,05-1 %
SrO+CeO ₂ +F2	<2%

SrO	0-1,7%
CeO ₂	0-0,55%
F2	0-0,5%

Además, el rango de la razón del porcentaje en peso $C1 = Al_2O_3/SiO_2$ es de 0,294-0,346; el rango de la razón del porcentaje en peso $C2 = (Al_2O_3+MgO+Li_2O)/Y_2O_3$ es de 7,2-15; y el porcentaje en peso combinado de $Al_2O_3+MgO+Li_2O$ es al menos del 28,1%.

5

Descripción detallada de la invención

Con el fin de aclarar mejor los propósitos, las soluciones técnicas y las ventajas de los ejemplos de la presente invención, las soluciones técnicas en los ejemplos de la presente invención se describen clara y completamente a continuación. Obviamente, los ejemplos descritos en el presente documento son solo parte de los ejemplos de la presente invención y no son todos los ejemplos. Todas las otras realizaciones a modo de ejemplo obtenidas por un experto en la técnica basándose en los ejemplos en la presente invención sin realizar un trabajo creativo entrarán en el alcance de protección de la presente invención. Lo que debe quedar claro es que, siempre que no haya conflicto, los ejemplos y las características de ejemplos en la presente solicitud pueden combinarse de manera arbitraria entre sí.

15

El concepto básico de la presente invención es que los componentes de la composición de fibra de vidrio expresados como el porcentaje en peso son: el 57,4-61,4% de SiO₂, el 17,1-21% de Al₂O₃, el 10,3-14% de MgO, el 1,1-4,3% de Y₂O₃, menor que el 6,5% de CaO, no mayor que el 1% de Li₂O+Na₂O+K₂O, no mayor que el 0,75% de Li₂O, menor que el 1,8% de TiO₂ y el 0,05-1,2% de Fe₂O₃, en los que el rango del porcentaje en peso combinado de estos componentes es al menos del 98% y el rango de la razón del porcentaje en peso $C1 = Al_2O_3/SiO_2$ es de 0,294-0,346. Dicha composición puede aumentar de manera significativa la resistencia y el módulo del vidrio, reducir de manera eficaz la velocidad de cristalización del vidrio, asegurar un rango de temperatura deseada (ΔT) para la formación de fibras y potenciar el refinamiento de vidrio fundido, haciéndolo particularmente adecuado para la producción de fibra de vidrio de alto rendimiento con hornos con revestimiento refractario.

20

25

Los valores de contenido específicos de SiO₂, Al₂O₃, Y₂O₃, CaO, MgO, Li₂O, Na₂O, K₂O, Fe₂O₃ y TiO₂ en la composición de fibra de vidrio de la presente invención se seleccionan para usarse en los ejemplos, y se hacen comparaciones con *S glass*, *R glass* tradicional y *R glass* mejorado en cuanto a los siguientes siete parámetros de propiedades,

30

(1) Temperatura de formación por moldeo, la temperatura en la que el vidrio fundido tiene una viscosidad de 103 poises.

35

(2) Temperatura en líquido, la temperatura en la que los núcleos de cristal comienzan a formarse cuando el vidrio fundido se enfría - es decir, la temperatura límite superior para la cristalización del vidrio.

(3) valor ΔT , que es la diferencia entre la temperatura de formación por moldeo y la temperatura en líquido e indica el rango de temperatura en la que puede realizarse el estiramiento de la fibra.

40

(4) Módulo elástico, el módulo que define la capacidad del vidrio de resistir a la deformación elástica, que debe medirse en vidrio a granel según la norma ASTM E1876.

(5) Resistencia a la tracción, la tensión de tracción máxima que puede soportar la fibra de vidrio, que se medirá en mecha de vidrio impregnada según la norma ASTM D2343.

45

(6) Razón del área de cristalización, que va a determinarse en un procedimiento expuesto tal como sigue: Cortar el vidrio a granel de manera apropiada para encajar con un recipiente de porcelana y luego colocar la muestra de barra de vidrio cortado en el recipiente de porcelana. Colocar el recipiente de porcelana con la muestra de barra de vidrio en un horno de gradiente para la cristalización y mantener la muestra para conservar el calor durante 6 horas. Sacar el recipiente con la muestra del horno de gradiente y enfriarlo con aire hasta temperatura ambiente. Finalmente, examinar y medir las cantidades y dimensiones de los cristales sobre las superficies de cada muestra dentro del rango de la temperatura de 1060-1130°C desde una vista microscópica usando un microscopio óptico, y luego calcular la razón del área de cristalización. Una razón de área alta significaría una alta tendencia a la cristalización y alta velocidad de cristalización.

50

55

(7) Cantidad de burbujas, que va a determinarse en un procedimiento expuesto tal como sigue: Usar moldes específicos para comprimir los materiales en serie de vidrio en cada ejemplo en muestras de misma dimensión, que luego se colocarán en la plataforma de la muestra de un microscopio de alta temperatura. Calentar las muestras según los procedimientos estándar hasta la temperatura espacial preestablecida 1500°C y luego

60

enfriarlas directamente con el crisol de enfriamiento del microscopio hasta la temperatura ambiente sin preservación del calor. Finalmente, cada una de las muestras de vidrio se examina bajo un microscopio de polarización para determinar la cantidad de burbujas en las muestras. Se identifica una burbuja según una amplificación específica del microscopio.

5 Los siete parámetros mencionados anteriormente y los métodos de medirlos se conocen bien por un experto en la técnica. Por tanto, estos parámetros pueden usarse de manera eficaz para explicar las propiedades de la composición de fibra de vidrio de la presente invención.

10 Los procedimientos específicos para los experimentos son tal como sigue: Cada componente puede adquirirse de las materias prima apropiadas. Mezclar las materias prima en las proporciones apropiadas de modo que cada componente logre el porcentaje en peso esperado final. El lote mezclado se funde y el vidrio fundido se refina. Luego se saca el vidrio fundido a través de las puntas de los casquillos, formando así la fibra de vidrio. La fibra de vidrio se atenúa sobre el collar rotativo de una bobinadora para formar tortas o paquetes. Por supuesto, pueden usarse métodos convencionales para procesar en profundidad estas fibras de vidrio para cumplir con los requisitos esperados.

20 Las comparaciones de los parámetros de propiedad de los ejemplos de la composición de fibra de vidrio según la presente invención con los del *S glass*, *R glass* tradicional y *R glass* mejorado se hacen adicionalmente a continuación a modo de tablas, en las que el contenido del componente de la composición de fibra de vidrio se expresa como porcentaje en peso. Lo que debe quedar claro es que la cantidad total de los componentes en los ejemplos es ligeramente inferior al 100%, y debe entenderse que la cantidad restante es impurezas traza o una pequeña cantidad de componentes que no pueden analizarse.

25 Los ejemplos A1, A15, A16, A21 y A22 están fuera del alcance de las reivindicaciones.

Tabla 1A

		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
Componente	SiO ₂	59,50	59,50	59,50	58,85	58,85	58,85	58,85
	Al ₂ O ₃	18,70	18,70	18,70	19,05	19,05	19,05	19,05
	CaO	6,40	6,00	5,10	6,30	5,80	5,10	4,10
	MgO	11,30	11,30	11,30	10,30	10,80	11,50	12,50
	Y ₂ O ₃	1,80	2,30	3,20	3,40	3,40	3,40	3,40
	Na ₂ O	0,08	0,11	0,11	0,13	0,13	0,13	0,13
	K ₂ O	0,17	0,19	0,19	0,30	0,30	0,30	0,30
	Li ₂ O	0,70	0,65	0,65	0,47	0,47	0,47	0,47
	Fe ₂ O ₃	0,39	0,45	0,45	0,47	0,47	0,47	0,47
	TiO ₂	0,64	0,52	0,52	0,53	0,53	0,53	0,53
	CeO ₂	0,12	0,08	0,08	-	-	-	-
Razón	C1	0,314	0,314	0,314	0,324	0,324	0,324	0,324
	C2	17,06	13,33	9,58	8,77	8,92	9,12	9,42
	C3	0,220	0,229	0,244	0,233	0,241	0,253	0,270
Parámetro	Temperatura de formación por moldeo/°C	1304	1307	1309	1314	1311	1309	1306
	Temperatura en líquido/°C	1218	1212	1207	1216	1211	1210	1217
	ΔT /°C	86	95	102	98	100	99	89
	Módulo elástico/GPa	94,1	94,6	95,8	95,0	95,4	96,3	96,5
	Resistencia a la tracción/MPa	3310	3400	3530	3460	3490	3590	3630
	Razón del área de cristalización/%	19	15	9	11	10	7	9
	Cantidad de burbujas/pcs	8	9	10	10	11	9	10

Tabla 1B

ES 2 769 179 T3

		A8	A9	A10	A11	A12	A13	A14
Componente	SiO ₂	58,85	58,85	59,00	59,00	59,00	60,00	60,00
	Al ₂ O ₃	19,05	19,05	18,80	18,80	18,80	18,30	17,70
	CaO	3,10	2,80	6,00	5,30	4,40	2,00	4,90
	MgO	13,50	14,00	11,10	11,40	12,00	12,40	11,70
	Y ₂ O ₃	3,40	3,40	3,00	3,40	3,70	4,20	3,30
	Na ₂ O	0,13	0,14	0,14	0,14	0,14	0,10	0,15
	K ₂ O	0,30	0,31	0,30	0,30	0,30	0,28	0,20
	Li ₂ O	0,47	0,30	0,50	0,50	0,50	0,60	0,65
	Fe ₂ O ₃	0,47	0,42	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44
	TiO ₂	0,53	0,53	0,52	0,52	0,52	0,48	0,46
	SrO	-	-	-	-	-	1,00	-
	ZrO ₂	-	-	-	-	-	-	0,30
Razón	C1	0,324	0,324	0,319	0,319	0,319	0,305	0,295
	C2	9,72	9,86	10,13	9,03	8,46	7,45	9,11
	C3	0,287	0,296	0,239	0,251	0,266	0,277	0,250
Parámetro	Temperatura de formación por moldeo/°C	1304	1305	1309	1307	1303	1325	1310
	Temperatura en líquido/°C	1219	1224	1211	1207	1206	1220	1213
	ΔT /°C	85	81	98	100	97	105	97
	Módulo elástico/GPa	95,7	95,2	95,1	96,0	97,3	96,8	95,6
	Resistencia a la tracción/MPa	3540	3500	3460	3540	3630	3670	3510
	Razón del área de cristalización/%	14	17	11	8	8	14	9
	Cantidad de burbujas/pcs	9	8	10	9	9	10	9

Tabla 1C

		A15	A16	A17	A18	A19	A20	A21
Componente	SiO ₂	58,00	57,10	59,10	58,40	58,90	60,40	61,40
	Al ₂ O ₃	18,60	20,10	17,50	18,80	18,60	17,80	18,00
	CaO	6,00	5,80	5,80	6,00	4,80	4,90	3,80
	MgO	10,50	10,00	11,00	11,10	11,20	11,30	11,60
	Y ₂ O ₃	4,30	4,00	3,70	3,50	3,20	3,30	2,90
	Na ₂ O	0,12	0,10	0,15	0,30	0,21	0,10	0,15
	K ₂ O	0,22	0,20	0,30	0,35	0,31	0,20	0,30
	Li ₂ O	0,60	0,64	0,50	0	0,38	0,65	0,55
	Fe ₂ O ₃	0,46	0,46	0,45	0,45	0,44	0,46	0,44
	TiO ₂	0,60	0,55	0,80	1,20	0,46	0,69	0,51
	SrO	0,40	0,85	0,50	0,60	1,30	-	-
	La ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	0,25
Razón	C1	0,321	0,352	0,296	0,322	0,316	0,295	0,293
	C2	6,91	7,69	7,84	8,54	9,43	9,02	10,40
	C3	0,255	0,245	0,249	0,250	0,244	0,242	0,236

ES 2 769 179 T3

Parámetro	Temperatura de formación por moldeo/°C	1299	1301	1300	1305	1310	1317	1325
	Temperatura en líquido/°C	1210	1200	1209	1212	1210	1227	1235
	ΔT /°C	89	101	91	93	100	90	90
	Módulo elástico/GPa	96,3	96,0	95,5	96,1	96,5	95,1	94,9
	Resistencia a la tracción/MPa	3560	3460	3480	3500	3540	3460	3430
	Razón del área de cristalización/%	7	13	8	9	11	16	19
	Cantidad de burbujas/pcs	6	7	8	7	8	10	12

Tabla 1D

		A22	A23	A24	A25	<i>S glass</i>	<i>R glass</i> tradicional	<i>R glass</i> mejorado
Componente	SiO ₂	57,40	60,00	59,50	58,80	65	60	60,75
	Al ₂ O ₃	20,50	19,00	18,40	18,70	25	25	15,80
	CaO	4,10	3,90	4,90	5,30	-	9	13,90
	MgO	11,50	11,80	11,20	12,10	10	6	7,90
	Y ₂ O ₃	3,90	3,10	3,40	3,20	-	-	-
	Na ₂ O	0,08	0,12	0,12	0,15	cantidad traza	cantidad traza	0,73
	K ₂ O	0,12	0,21	0,31	0,23	cantidad traza	cantidad traza	
	Li ₂ O	0,75	0,60	0,50	0,50	-	-	0,48
	Fe ₂ O ₃	0,46	0,45	0,45	0,44	cantidad traza	cantidad traza	0,18
	TiO ₂	0,34	0,62	0,52	0,48	cantidad traza	cantidad traza	0,12
	SrO	0,55	-	0,70	-	-	-	-
	CeO ₂	-	-	0,05	0,10	-	-	-
Razón	C1	0,357	0,317	0,309	0,318	0,385	0,385	0,260
	C2	8,40	10,13	8,85	9,78	-	-	-
	C3	0,268	0,248	0,245	0,260	0,154	0,100	0,130
Parámetro	Temperatura de formación por moldeo/°C	1306	1321	1306	1303	1571	1430	1278
	Temperatura en líquido/°C	1212	1216	1206	1205	1470	1350	1210
	ΔT /°C	94	105	100	98	101	80	68
	Módulo elástico/GPa	96,3	95,6	95,2	95,8	90	89	88
	Resistencia a la tracción/MPa	3560	3490	3460	3530	3460	2750	2500
	Razón del área de cristalización/%	14	10	8	9	100	70	35
	Cantidad de burbujas/pcs	8	11	7	8	40	30	25

- 5 Puede observarse a partir de los valores en las tablas anteriores que, en comparación con el *S glass*, la composición de fibra de vidrio de la presente invención tiene las siguientes ventajas: (1) módulo elástico mucho más alto; (2) temperatura en líquido mucho menor y razón del área de cristalización mucho menor, que indica una temperatura límite superior baja para la cristalización así como una velocidad de cristalización baja y por tanto ayuda a reducir el riesgo de cristalización y aumentan la eficiencia del estiramiento de la fibra; y (3) menor cantidad de burbujas, lo que indica una mejor refinación de vidrio fundido.
- 10

Además, en comparación con el *R glass* tradicional y *R glass* mejorado, la composición de fibra de vidrio de la

presente invención tiene las siguientes ventajas: (1) módulo elástico y resistencia mucho mayor; (2) una razón del área de cristalización mucho más baja, que indica una baja velocidad de cristalización y, por lo tanto, ayuda a reducir el riesgo de cristalización y aumenta la eficiencia de estiramiento de la fibra; y (3) menor cantidad de burbujas, lo que indica una mejor refinación de vidrio fundido.

5 Tanto *S glass* como *R glass* tradicional no puede permitir el logro de producción a gran escala con hornos con revestimiento refractario y, con respecto a *R glass* mejorado, parte de las propiedades del vidrio se ve comprometida a reducir la temperatura en líquido y temperatura de formación por moldeo, de modo que la dificultad de producción se disminuye y la producción con hornos con revestimiento refractario puede lograrse. A
10 diferencia, la composición de fibra de vidrio de la presente invención no solo tiene una temperatura en líquido suficientemente baja, temperatura de formación por moldeo y velocidad de cristalización que permite la producción con hornos con revestimiento refractario, sino que también aumenta de manera significativa el módulo y resistencia del vidrio, resolviendo de ese modo el cuello de botella técnico de que el módulo y resistencia de *S* fibra de vidrio no se puede mejorar con la escala de crecimiento de producción.

15 Por tanto puede observarse a partir de lo anterior que, en comparación con los vidrios de alto rendimiento de la corriente principal actual, la composición de fibra de vidrio de la presente invención ha hecho un progreso en cuanto a módulo elástico, resistencia, velocidad de cristalización y rendimiento de refinamiento del vidrio, con módulo y resistencia significativamente mejorados, velocidad de cristalización reducida de manera notable y
20 cantidad de burbujas relativamente pequeñas en las mismas condiciones. Por tanto, la solución técnica global de la presente invención permite un logro fácil de producción a gran escala con hornos con revestimiento refractario.

La composición de fibra de vidrio según la presente invención puede usarse para hacer fibras de vidrio que tienen las propiedades excelentes mencionadas anteriormente.

25 La composición de fibra de vidrio según la presente invención en combinación con uno o más materiales orgánicos y/o inorgánicos puede usarse para preparar materiales compuestos que tienen excelentes rendimientos, tales como materiales base de refuerzo de fibra de vidrio.

30 Finalmente, lo que debe quedar claro es que, en este texto, los términos “contener”, “comprender” o cualquier otra variante pretenden significar “incluir de manera no exclusiva” de modo que cualquier procedimiento, método, artículo o equipo que contenga una serie de factores deba incluir no solo tales factores, sino también otros factores que no se listan explícitamente, o también incluir factores intrínsecos de tal procedimiento, método, objeto o equipo. Sin más limitaciones, los factores definidos por la frase como “contener un ...” no descartan que
35 existan otros mismos factores en el procedimiento, método, artículo o equipo que incluyen dichos factores.

Los ejemplos anteriores se proporcionan solo con el propósito de ilustrar en lugar de limitar las soluciones técnicas de la presente invención. Aunque la presente invención se describe en detalles a modo de ejemplos mencionados anteriormente, un experto en la técnica comprenderá que también pueden hacerse modificaciones
40 a las soluciones técnicas incorporadas por todos los ejemplos mencionados anteriormente o se puede hacer un reemplazo equivalente a algunas de las características técnicas. Sin embargo, tales modificaciones o reemplazos no causarán que las soluciones técnicas resultantes se desvíen de los espíritus y los rangos de las soluciones técnicas respectivamente incorporadas por todos los ejemplos de la presente invención.

45 **Aplicabilidad industrial de la invención**

La composición de fibra de vidrio de la presente invención no solo tiene una temperatura en líquido suficientemente baja, temperatura de formación por moldeo y velocidad de cristalización que permiten la producción con hornos con revestimiento refractario, sino que también aumenta de manera significativa el
50 módulo y la resistencia del vidrio, resolviendo de ese modo el cuello de botella técnico que el módulo y la resistencia de la fibra de *S glass* no puede mejorarse con la escala de producción potenciada. En comparación con los vidrios de alto rendimiento corriente principal actual, la composición de fibra de vidrio de la presente invención ha hecho un progreso en cuanto a módulo elástico, resistencia, velocidad de cristalización y rendimiento de refinado del vidrio, con módulo y resistencia significativamente mejorados, velocidad de
55 cristalización reducida de manera notable y cantidad de burbujas relativamente pequeñas en las mismas condiciones. Por tanto, la solución técnica global de la presente invención permite un logro fácil de producción a gran escala con hornos con revestimiento refractario.

REIVINDICACIONES

1. Composición de fibra de vidrio alto rendimiento, caracterizada por comprender los siguientes componentes expresados como el porcentaje en peso:

5

SiO ₂	57,4-61,4%
Al ₂ O ₃	17,1-21%
MgO	10,3-14%
Y ₂ O ₃	1,1-4,3%
CaO	<6,5%
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	≤1%
Li ₂ O	≤0,75%
TiO ₂	<1,8%
Fe ₂ O ₃	0,05-1,2%

donde el porcentaje en peso combinado de los componentes listados anteriormente es al menos del 98%, y el rango de la razón del porcentaje en peso C1= Al₂O₃/SiO₂ es de 0,294-0,346, la razón del porcentaje en peso C2= (Al₂O₃+MgO+Li₂O)/Y₂O₃ es de 7,2-15.

10

2. Composición de fibra de vidrio de alto rendimiento según la reivindicación 1, caracterizada por comprender los siguientes componentes expresados como el porcentaje en peso:

SiO ₂	57,4-61,4%
Al ₂ O ₃	17,5-20,5%
MgO	10,3-14%
Y ₂ O ₃	2-4,2%
CaO	≤6,3%
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	≤1%
Li ₂ O	≤0,75%
TiO ₂	<1,4%
Fe ₂ O ₃	0,05-1%

15

donde el rango del porcentaje en peso combinado de los componentes listados anteriormente es al menos del 98%, y el rango de la razón del porcentaje en peso C1= Al₂O₃/SiO₂ es de 0,294-0,346.

3. Composición de fibra de vidrio de alto rendimiento según la reivindicación 1, caracterizada por comprender los siguientes componentes expresados como el porcentaje en peso:

20

SiO ₂	58-60,4%
Al ₂ O ₃	17,5-20,5%
MgO	10,3-14%
Y ₂ O ₃	2-4%
CaO	2-6%
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	≤1%
Li ₂ O	≤0,75%
TiO ₂	<1,4%
Fe ₂ O ₃	0,05-1%

donde el rango del porcentaje en peso combinado de los componentes listados anteriormente es al menos del 98%, y el rango de la razón del porcentaje en peso C1= Al₂O₃/SiO₂ es de 0,294-0,346.

25

4. Composición de fibra de vidrio de alto rendimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizada porque el rango de la razón del porcentaje en peso C3= (Y₂O₃+MgO)/SiO₂ es al menos del 0,2.

5. Composición de fibra de vidrio de alto rendimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizada porque el rango de contenido de MgO en peso es mayor que el 11% pero no mayor que el 13,5%.
6. Composición de fibra de vidrio de alto rendimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizada por comprender uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en CeO₂, SrO, La₂O₃, ZnO, B₂O₃ y ZrO₂, de los cuales la cantidad total basada en dicha composición es menor que el 2% en peso.
7. Composición de fibra de vidrio de alto rendimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizada porque el rango del porcentaje en peso combinado de Al₂O₃+MgO+Li₂O es al menos del 28,1%.
8. Composición de fibra de vidrio de alto rendimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizada porque el rango de la razón del porcentaje en peso MgO/CaO es al menos del 1,6.
9. Composición de fibra de vidrio de alto rendimiento según la reivindicación 1, caracterizada por comprender los siguientes componentes expresados como el porcentaje en peso:

SiO ₂	57,4-61,4%
Al ₂ O ₃	17,5-20,5%
MgO	10,3-14%
Y ₂ O ₃	2-4%
CaO	≤6,3%
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	≤1%
Li ₂ O	≤0,75%
TiO ₂	<1,4%
Fe ₂ O ₃	0,05-1%

donde el porcentaje en peso combinado de los componentes listados anteriormente es al menos del 98%; el rango de la razón del porcentaje en peso C1= Al₂O₃/SiO₂ es de 0,294-0,346; y el rango de la razón del porcentaje en peso C2= (Al₂O₃+MgO+Li₂O)/Y₂O₃ es de 7,2-15.

10. Composición de fibra de vidrio de alto rendimiento según la reivindicación 1, caracterizada por comprender los siguientes componentes expresados como el porcentaje en peso:

SiO ₂	58-60,4%
Al ₂ O ₃	17,5-20,5%
MgO	10,5-14%
Y ₂ O ₃	2-4%
CaO	2-6%
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	≤1%
Li ₂ O	≤0,75%
TiO ₂	<1,4%
Fe ₂ O ₃	0,05-1%

donde el porcentaje en peso combinado de los componentes listados anteriormente es al menos del 98%; el rango de la razón del porcentaje en peso C1= Al₂O₃/SiO₂ es de 0,294-0,346; el rango de la razón del porcentaje en peso C2= (Al₂O₃+MgO+Li₂O)/Y₂O₃ es de 7,2-15; y el rango del porcentaje en peso combinado de Al₂O₃+MgO+Li₂O es al menos del 28,1%.

11. Composición de fibra de vidrio de alto rendimiento según la reivindicación 1, caracterizada por comprender los siguientes componentes expresados como el porcentaje en peso:

SiO ₂	58-60,4%
Al ₂ O ₃	17,7-20,1%

ES 2 769 179 T3

MgO	mayor que el 11% pero no mayor que el 13,5%
Y ₂ O ₃	2-4%
CaO	2,3-5,8%
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	≤1%
Li ₂ O	0,05-0,7%
TiO ₂	<1,4%
Fe ₂ O ₃	0,05-1%

donde el porcentaje en peso combinado de los componentes listados anteriormente es al menos del 98%; el rango de la razón del porcentaje en peso $C1 = Al_2O_3/SiO_2$ es de 0,294-0,346; el rango de la razón del porcentaje en peso $C2 = (Al_2O_3+MgO+Li_2O)/Y_2O_3$ es de 7,2-15; y el rango del porcentaje en peso combinado de $Al_2O_3+MgO+Li_2O$ es al menos del 29,1%.

5

12. Composición de fibra de vidrio de alto rendimiento según la reivindicación 1, caracterizada por comprender los siguientes componentes expresados como el porcentaje en peso:

SiO ₂	57,4-61,4%
Al ₂ O ₃	17,5-20,5%
MgO	10,3-14%
Y ₂ O ₃	2-4,2%
CaO	≤6,3%
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	≤1%
Li ₂ O	≤0,75%
TiO ₂	<1,4%
Fe ₂ O ₃	0,05-1%
SrO+CeO ₂ +F2	<2%
SrO	0-1,7%
CeO ₂	0-0,55%
F2	0-0,5%

10

donde el rango de la razón del porcentaje en peso $C1 = Al_2O_3/SiO_2$ es de 0,294-0,346, y el rango de la razón del porcentaje en peso $C2 = (Al_2O_3+MgO+Li_2O)/Y_2O_3$ es de 7,2-15.

15

13. Fibra de vidrio, caracterizada por estar producida a partir de cualquiera de las composiciones de fibra de vidrio descritas en las reivindicaciones 1-12.

14. Material compuesto, caracterizado por incorporar la fibra de vidrio descrita en la reivindicación 13.