



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0518202-6 B1

(22) Data do Depósito: 26/10/2005

(45) Data de Concessão: 30/05/2017



(54) Título: FIBRAS REFRATÁRIAS DE SILICATO DE METAL ALCALINO TERROSO

(51) Int.Cl.: C03C 13/00; C03B 37/04

(30) Prioridade Unionista: 01/11/2004 GB 0424190.7, 09/02/2005 GB 0502701.6, 15/09/2005 US 60/717,516

(73) Titular(es): THE MORGAN CRUCIBLE COMPANY PLC

(72) Inventor(es): CRAIG JOHN FREEMAN; GARY ANTHONY JUBB

"FIBRAS REFRATÁRIAS DE SILICATO DE METAL ALCALINO TERROSO"

[001]Esta invenção refere-se a fibras de silicato de alcalino terroso.

[002]Os materiais fibrosos inorgânicos são bem conhecidos e amplamente empregados para muitos propósitos (por exemplo, como isolamento acústico e térmico em forma de manta, moldura ou carga, como moldes formados a vácuo, como papéis e papelões formados a vácuo, e como cordas, fios ou tecidos; como uma fibra de reforço para materiais de construção; como um componente de blocos de freio para veículos). Na maioria destas aplicações, as propriedades para as quais os materiais fibrosos inorgânicos são empregados exigem resistência ao calor, e frequentemente resistência a ambientes químicos agressivos.

[003]Os materiais fibrosos inorgânicos podem ser ou vítreos ou cristalinos. O amianto é um material fibroso inorgânico, uma forma do qual tem estado fortemente envolvida em doenças respiratórias.

[004]Ainda não está claro qual é o mecanismo causativo que relaciona alguns amiantos com a doença, porém alguns pesquisadores acreditam que o mecanismo é relacionado com o tamanho e mecânico. Os amiantos de um tamanho crítico podem perfurar células no corpo e também, através da lesão da célula repetida e por muito tempo, ter um efeito ruim na saúde. Quer este mecanismo seja verdadeiro ou não, os órgãos fiscalizadores indicaram um desejo de categorizar qualquer produto de fibra inorgânica que tenha uma fração respiratória co-

mo perigosa, independente se há qualquer evidência para apoiar tal categorização. Infelizmente para muitas das aplicações para as quais as fibras inorgânicas são empregadas, não há nenhum substituto realístico.

[005]Consequentemente, há uma procura por fibras inorgânicas que proponham tão pouco risco quanto possível (se algum) e para as quais existam fundamentos objetivos para acreditar que elas sejam seguras.

[006]Uma linha de estudo tem proposto que se as fibras inorgânicas fossem feitas as quais fossem suficientemente solúveis em fluidos fisiológicos, que seu tempo de permanência no corpo humano seria curto; então os danos não ocorreriam ou pelo menos seriam minimizados. Como o risco de doenças ligadas ao amianto parece depender muito da duração da exposição, esta ideia parece razoável. O amianto é extremamente insolúvel.

[007]Como o fluido intercelular é salino em natura, a importância da solubilidade da fibra em solução salina foi reconhecida por muito tempo. Se as fibras forem solúveis em solução salina fisiológica então, contanto que os componentes dissolvidos não sejam tóxicos, as fibras deveriam ser mais seguras do que as fibras que não são tão solúveis. As fibras de silicato de alcalino terroso têm sido propostas para uso como materiais fibrosos refratários, de óxido inorgânico, amorfos, não metálicos solúveis em solução salina. A invenção particularmente refere-se às fibras de silicato de alcalino terroso vítreas que têm sílica como seu componente principal.

[008]O Pedido de Patente Internacional No. WO87/05007 descreveu que as fibras que compreendem magnésia, sílica, óxido de cálcio e menos do que 10% em peso de alumina são solúveis em solução salina. As solubilidades das fibras descritas foram em termos de partes por milhão de silício (extraído do material contendo sílica da fibra) presente em uma solução salina depois de 5 horas de exposição. WO87/05007 declarou que os materiais puros deveriam ser empregados, e dado um limite superior de 2% em peso em agregado para as impurezas que poderiam estar presentes. Nenhuma menção de metais de álcali foi feita nesta patente.

[009]O Pedido de Patente Internacional No. WO89/12032, descreve fibras adicionais solúveis em solução salina, e descreve alguns dos componentes que pode estar presente em tais fibras. Isto descreveu a adição de Na_2O em quantidades que variam de 0,28 a 6,84% em peso, mas não deu nenhuma indicação que a presença de Na_2O teve qualquer efeito.

[0010]O Pedido de Patente Europeu No. 0399320 descreve as fibras vítreas tendo uma solubilidade fisiológica elevada e tendo 10-20% em mol de Na_2O e 0-5% em mol de K_2O . Embora estas fibras fossem mostradas serem fisiologicamente solúveis, sua temperatura máxima de uso não foi indicada.

[0011]Outras especificações de patente que descrevem a seleção de fibras para sua solubilidade salina incluem, por exemplo, Europeu 0412878 e 0459897, Francês 2662687 e 2662688, PCT WO86/04807, WO90/02713, WO92/09536, WO93/22251, WO94/15883, WO97/16386 e Estados Unidos 5250488.

[0012]A refratariedade das fibras descritas nestes vários documentos da técnica anterior, varia consideravelmente e para estes materiais de silicato de alcalino terroso as propriedades são criticamente dependentes da composição.

[0013]Como uma generalidade, é relativamente fácil produzir fibras de silicato de alcalino terroso que funcionem bem a baixas temperaturas, uma vez que para uso em baixa temperatura alguém pode fornecer aditivos tal como óxido de boro para assegurar boa fibratização e variar as quantidades dos componentes para adequar as propriedades desejadas do material. Entretanto, quando alguém procura elevar a refratariedade das fibras de silicato de alcalino terroso, a pessoa é forçada a reduzir o uso de aditivos uma vez que em geral (embora com exceções) quanto mais componentes estiver presente, mais baixa a refratariedade.

[0014]WO93/15028 descreve fibras que compreendem CaO , MgO , SiO_2 , e opcionalmente ZrO_2 como componentes principais. Tais fibras são frequentemente conhecidas como fibras de CMS (silicato de magnésio de cálcio) ou CMZS (silicato de zircônio de magnésio de cálcio). WO93/15028 requereu que as composições empregadas devessem ser essencialmente livres de óxidos de metal alcalino. As quantidades de até 0,65% em peso foram mostradas serem aceitáveis para materiais adequados para uso como isolamento a 1000°C . WO93/15028 também requereu níveis baixos de Al_2O_3 (<3,97%).

[0015]WO94/15883 descreveu várias tais fibras utilizáveis como isolamento refratário a temperaturas de até 126°C ou mais. Como com WO93/15028, esta patente requereu que o teor

de óxido de metal alcalino devesse ser mantido baixo, porém indicou que algumas fibras de silicato de alcalino terroso pudessem tolerar níveis mais elevados de óxido de metal alcalino do que outras. Entretanto, os níveis de 0,3% e 0,4% em peso de Na_2O foram suspeitados de causar encolhimento aumentado em materiais para uso como isolamento a 1260°C . A importância de manter o nível de alumina baixo foi acentuada e é acentuada neste documento.

[0016]WO97/16386 descreveu fibras utilizáveis como isolamento refratário a temperaturas de até 1260°C ou mais. Estas fibras compreenderam MgO , SiO_2 , e opcionalmente ZrO_2 como componentes principais. Estas fibras são declaradas por requererem substancialmente nenhum óxido de metal alcalino exceto como impurezas traço (presentes a níveis de centésimos de um percentual no máximo calculado como óxido de metal alcalino). As fibras têm uma composição geral

SiO_2 65-86%

MgO 14-35%

com os componentes MgO e SiO_2 compreendendo 82,5% em peso da fibra, o equilíbrio sendo designado componentes e modificadores de viscosidade. Tais fibras de silicato de magnésio podem compreender baixas quantidades de outros alcalinos terrosos. A importância de manter o nível de alumina baixo foi acentuada e é acentuada neste documento.

[0017]WO2003/059835 descreve certas fibras de silicato de cálcio, certas composições de silicato de cálcio para as quais as fibras mostram uma baixa reatividade com tijolos de aluminossilicato, isto é: -

$$65\% < \text{SiO}_2 < 86\%$$

$$\text{MgO} < 10\%$$

$$14\% < \text{CaO} < 28\%$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 < 2\%$$

$$\text{ZrO}_2 < 3\%$$

$$\text{B}_2\text{O}_3 < 5\%$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 < 5\%$$

$$72\% < \text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + 5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$$

$$95\% < \text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$$

[0018]Esta patente também descreve o uso de La_2O_3 ou outros aditivos de lantanídeo para melhorar a força das fibras e manta feita das fibras. Este pedido de patente não menciona os níveis de óxido de metal alcalino, porém quantidades na região de ~0,5% em peso foram descritas em fibras pretendidas para uso como isolamento em até 1260°C ou mais.

[0019]WO2003/060016 reivindica uma fibra inorgânica resistente à temperatura elevada de baixo encolhimento, que tem uma temperatura de uso até pelo menos 1330 C, que mantém a integridade mecânica depois de exposição à temperatura de uso e que é não durável em fluidos fisiológicos, compreendendo o produto de fibratização de mais do que 71,25 a cerca de 85 por cento em peso de sílica, 0 a cerca de 20 por cento em peso de magnésia, cerca de 5 a cerca de 28,75 por cento em peso de óxido de cálcio, e 0 a cerca de 5 por cento em peso de bióxido de zircônio, e opcionalmente um modificador de viscosidade em uma quantidade eficaz para tornar o produto fibratizável.

[0020]EP 1323687 reivindica uma composição de fibra de cerâmica bio-solúvel para um material de isolamento de temperatura elevada que compreende 75-80% em peso de SiO_2 , 13-25% em peso de CaO , 1-8% em peso de MgO , 0,5-3% em peso de ZrO_2 e 0-0,5% em peso de Al_2O_3 , onde $(\text{ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ está contido em 0,5-3% em peso e $(\text{CaO} + \text{MgO})$ está contido em 15-26% em peso.

[0021]As fibras de silicato de alcalino terroso receberam uma definição no Chemical Abstract Service Registry [Número de Registro: 436083-99-7] de:

"Substâncias químicas fabricadas na forma de fibras. Esta categoria abrange substâncias produzidas soprando-se ou girando-se uma mistura fundida de óxidos de alcalino terroso, sílica e outros óxidos menores/traço. Ela derrete em cerca de 1500°C. Consiste predominantemente em sílica (50-82% em peso), óxido de cálcio e magnésia (18-43% em peso), alumina, titânia e bióxido de zircônio (< 6% em peso), e óxidos traço".

[0022]Esta definição reflete os regulamentos de Segurança e Saúde Europeia que impõem exigências de rotulação especiais em fibras de silicato que contêm menos do que 18% de óxidos de alcalino terroso.

[0023]Entretanto como está claramente indicado em relação a WO2003/059835, WO2003/060016 e EP 1323687, o teor de sílica de fibras de silicato de alcalino terroso está aumentando com a demanda para temperaturas de uso mais elevadas e isto está induzindo a teores mais baixos de alcalino terroso.

[0024]A presente invenção é aplicável não somente às fibras de silicato de alcalino terroso nesta definição restrita refletida na definição de Abstratos Químicos, porém também a fibras de silicato de alcalino terroso que têm níveis mais baixos de óxidos de alcalino terroso.

[0025]Consequentemente, no presente relatório descritivo, as fibras de silicato de alcalino terroso deveriam ser consideradas materiais compreendendo predominantemente sílica e óxidos de alcalino terroso e compreendendo menos do que 10% em peso de alumina [como indicado em WO87/05007 - que introduziu tais fibras primeiro], preferivelmente no qual a quantidade de alumina, bióxido de zircônio e titânia seja menor do que 6% em peso [como indicado na definição de Abstratos Químicos]. Por razões reguladoras, os materiais preferidos contêm mais do que 18% de óxidos de metal de alcalino terroso.

[0026]A técnica anterior mostra que para fibras de silicato de alcalino terroso refratárias, os metais alcalinos foram considerados como impurezas que podem ser toleradas a níveis baixos porém que têm efeitos prejudiciais em refratariedade a níveis mais elevados.

[0027]O requerente tem constatado que, contrário ao critério recebido no campo de fibras refratárias de silicato de alcalino terroso, a adição de quantidades menores de metais de álcali em uma certa faixa estreita melhora a qualidade mecânica das fibras produzidas (em particular a resistência da fibra) sem apreciavelmente danificar a refratariedade das fibras.

[0028]Consequentemente, a presente invenção fornece um método para a fabricação de fibras de silicato de alcalino terroso refratárias de uma fusão, compreendendo a inclusão como um componente de fusão pretendido de metal alcalino para melhorar as propriedades mecânicas e/ou térmicas da fibra em comparação com uma fibra livre de metal alcalino.

[0029]Preferivelmente, a quantidade de metal alcalino (M) expressada como o óxido M_2O é maior do que 0,2% em mol e preferivelmente na faixa de 0,2% em mol a 2,5% em mol, mais preferivelmente 0,25% em mol a 2% em mol.

[0030]Por "uma fibra livre de metal alcalino" é entendido uma fibra na qual todos os outros componentes estão presentes nas mesmas proporções porém que necessita de metal alcalino.

[0031]O metal alcalino está preferivelmente presente em uma quantidade suficiente para aumentar a força de tração de uma manta feita empregando a fibra em >50% sobre a força de tração de uma manta livre de metal alcalino, e menos do que uma quantidade que resultará em um encolhimento como medido pelo método descrito abaixo, maior do que 3,5% em uma pré-forma de fundição a vácuo da fibra quando exposta a 1250°C durante 24 horas.

[0032]Será evidente que o metal alcalino pode ser fornecido ou como um aditivo à fusão (preferivelmente na forma de um óxido), ou empregando-se como ingredientes das quantidades apropriadas de fusão de materiais que contêm metal alcalino como um componente ou impureza, ou igualmente como um aditivo e como um componente ou impureza. A invenção mente asse-

gurando que a fusão tem a quantidade desejada de metal alcalino para obter os efeitos benéficos da invenção.

[0033]A invenção pode ser aplicada a todas as composições de silicato de alcalino terroso da técnica anterior mencionadas acima.

[0034]O escopo e outras características da invenção se tornarão evidentes a partir das reivindicações na luz da seguinte descrição ilustrativa e com referência aos desenhos nos quais:

Fig. 1 é um gráfico que mostra a força/densidade de tração plotadas contra as temperaturas de corrente de fusão como determinado em uma experiência de produção para várias fibras de teor de Na_2O diferentes;

Fig. 2 é um gráfico plotando os valores máximos, médios, e mínimos de força/densidade de tração contra o teor de Na_2O para as mesmas fibras;

Fig. 3 é um gráfico de curvas de temperatura/viscosidade experimentalmente determinadas para uma faixa de composições;

Fig. 4 é um gráfico que mostra o teor de carga plotado contra o teor de Na_2O para as fibras da Fig. 1;

Fig. 5 é um gráfico de teor de carga contra teor de Na_2O para uma faixa diferente de fibras de silicato de alcalino terroso;

Fig. 6 é um gráfico de encolhimentos lineares para fibras de silicato de alcalino terroso de composição variante, comparadas com fibras de fibra de cerâmica refratária conhecidas (RCF);

Fig. 7 é um gráfico do efeito sobre a força da manta de adição de sódio a uma faixa de fibras de silicato de alcalino terroso;

Fig. 8 contrasta os microógrafos que mostram várias fibras após a exposição a uma faixa de temperaturas;

Fig. 9 é um gráfico que compara as condutividades térmicas medidas para uma faixa de fibras.

[0035]Os inventores produziram manta de fibra empregando uma linha de ensaio de produção em sua fábrica em Bromborough, Inglaterra. A fibra foi produzida formando uma fusão e permitindo a fusão incluir-se sobre um par de fiandeiros (como é convencionalmente conhecido).

[0036]A fusão base teve uma composição nominal em percentual em peso:

SiO₂ 73,5

CaO 25

La₂O₃ 1,5

com outros componentes que formam impurezas menores e óxido de sódio sendo adicionado em quantidades especificadas.

[0037]A temperatura da corrente de fusão foi monitorada empregando um pirômetro de duas cores.

[0038]As fibras produzidas dos fiandeiros foram passadas sobre uma esteira e em seguida costuradas para formar a manta de uma maneira convencional.

[0039]A espessura, densidade, e força de tração da manta foram medidas para as fibras produzidas empregando uma faixa de condições.

[0040]A manta foi produzida a fim de determinar o efeito sobre a qualidade de fibra de temperatura de corrente de fusão, uma vez que tenha sido acreditado que isto teve um efeito sobre a qualidade da fibra.

[0041]Os inventores também decidiram adicionar óxidos de metal alcalino a fim de nivelar a curva de viscosidade-temperatura da fusão, uma vez que isto foi considerado um fator relevante na produção da fibra como explicado também abaixo.

[0042]Os resultados destes testes são apresentados na Tabela 1 e ilustrados graficamente nas Figs. 1 e 2. Na Tabela 1, a temperatura da corrente de fusão, espessura da manta, densidade da manta, força de tração e força de tração dividida pela densidade são mostradas para todas as composições. [A força de tração dividida pela densidade é calculada para contrapor-se à variação atribuível às quantidades diferentes de material estando na manta]. Além disso, para composições selecionadas o encolhimento de uma pré-forma a 1150°C e 1250°C foi medido da mesma maneira como em WO2003/059835.

[0043]A primeira coisa que é notável é que as forças da manta mostram uma variabilidade elevada. Isto é porque a fabricação de uma manta envolve muitas variáveis, incluindo:

- Composição da fusão
- Temperatura da fusão
- Temperatura da corrente de fusão
- Teor de carga (fusão que solidificou na forma de gotículas exceto fibras)
- Diâmetro da fibra

- Comprimento da fibra
- Condições da costura
- História térmica pós-solidificação

[0044] Produzindo-se uma faixa de fibras em uma única linha e significativamente variando somente a composição e temperatura da corrente de fusão (cada dos quais terá um efeito sobre o teor de carga, diâmetro da fibra e comprimento da fibra) foi esperado reduzir tal variabilidade. Entretanto, porque uma manta é um corpo agregado de fibras individuais, há inevitavelmente uma variação estatística em tais propriedades agregadas como força de tração.

[0045] Como pode ser visto a partir da Fig. 1, parece haver relativamente pouca variação na força com a temperatura de corrente de fusão, porém uma vez que a faixa de temperaturas de corrente de fusão escolhida foi selecionada para abranger as faixas previamente constatadas serem eficazes, isto não é surpreendente.

[0046] Entretanto, pode ser visto que com aumentos progressivos no teor de Na_2O , a força tende a aumentar. A Fig. 2 mostra as forças máximas, mínimas, e médias constatadas para uma faixa de composições e pode ser visto que a força da manta mostra uma forte correlação positiva com o teor de Na_2O . Em contraste, o encolhimento das fibras pareceu pouco afetado.

[0047] As fibras com teor de Na_2O zero nominal de fato tiveram quantidades traço menores (teor médio medido 0,038% - máximo 0,11%). A curva de extrapolação para Na_2O zero determina uma força/ densidade de tração média de 0,0675

kPa/[kg/m³]. A força/densidade de tração média para a adição de 0,3% de Na₂O é 0,1426. O aumento na força da manta é maior do que 100% e adições menores (por exemplo, 0,25% em mol) seriam esperadas exceder uma melhora de 50%.

Tabela 1						
Temperatura da Corrente de Fusão °C	Espessura da manta (mm)	Densidade da manta (kg/m ³)	% de encolhimento linear 1150°C/24 horas	% de encolhimento linear 1250°C/24 horas	Força de tração em kPa (média de três medições)	Força/densidade da tração
Teor zero de Na ₂ O nominal						
1750	7,20	118			5,67	0,048023
1750	8,18	109			8,33	0,076453
1750	16,87	161			15,33	0,095238
1750	15,12	169			15,67	0,092702
1750	15,71	134			16,00	0,119403
1750	20,51	141			13,67	0,096927
1750	19,14	138			11,33	0,082126
1750	18,58	125			9,67	0,077333
1750	18,87	141			12,00	0,085106
1750	25,92	130			14,00	0,107692
1750	24,49	140			17,00	0,121429
1750	15,88	166			13,47	0,081124
1750	17,34	144			7,33	0,050926
1750	11,00	174			16,20	0,093103
1750	22,01	124	0,52	0,88	7,91	0,06379

1760	16,60	133			18,47	0,138847
1800	8,06	129			8,67	0,067183
1800	22,04	132			12,92	0,097904
1800	21,97	139			13,62	0,09801
1850	7,75	120			9,33	0,077778
1850	18,49	133			9,31	0,069962
1850	18,12	128			8,56	0,066901
1850	17,19	123			5,33	0,043333
1850	24,49	125			5,26	0,042107
1900	21,83	114			10,57	0,092708
1910	8,50	127			12,33	0,097113
1950	8,14	115			9,33	0,081159
1950	8,92	115			10,00	0,086957
1990	19,39	123			10,67	0,086764
0,3% em peso de teor de Na ₂ O nominal						
1800	22,82	107			19,83	0,185327
1850	17,10	149			16,91	0,113512
1900	24,40	137			17,66	0,128881
0,5% em peso de teor de Na ₂ O nominal						
1795	20,32	169	0,43	1,70	48,64	0,287811
1800	19,98	147			24,81	0,168913
1800	25,25	136			16,17	0,118922
1800	18,64	153			34,24	0,223769
1800	18,02	190			42,65	0,224456
1800	24,22	175			37,26	0,212895
1800	22,47	165			36,83	0,223212
1835	14,54	150			42,01	0,280067
1850	23,50	164	0,31	1,04	27,29	0,166789

1850	25,15	162			27,85	0,171681
0,7% em peso de teor de Na ₂ O nominal						
1800	21,91	166			47,12	0,283835
1800	21,25	166			38,32	0,230863
1800	18,44	161			53,64	0,333188
1800	19,22	163			38,74	0,237669
1800	19,95	144	0,48	1,11	33,35	0,231597
1850	26,04	175	0,48	0,90	38,41	0,219467
1850	23,48	166			54,11	0,325984
1850	27,73	165			37,03	0,224404
1900	29,30	166			41,69	0,251165
1900	21,16	135			44,09	0,326617
1900	19,49	135			40,93	0,30316
1950	25,88	151			39,12	0,259073

[0048] Estimulados por isto, e a fim de determinar o limite superior de óxido de metal alcalino que era apropriado, os inventores produziram uma faixa de outras fibras de silicato de alcalino terroso que usam um equipamento experimental no qual uma fusão foi formada de composição apropriada, puncionada através de um orifício de 8-16 mm, e soprada para produzir a fibra de uma maneira conhecida. (O tamanho do buraco da torneira foi variado para satisfazer a viscosidade da fundição - este é um ajuste que deve ser determinado experimentalmente de acordo com o aparato e composição empregados). O encolhimento das pré-formas da fibra a 1150°C e 1250°C foram medidos da mesma maneira como em WO2003/059835. A solubilidade total em ppm dos componentes de vidro princi-

país após um teste estático de 24 horas em uma solução salina fisiológica foi também medida para alguns dos exemplos.

[0049] Os resultados destes estudos são mostrados na Tabela 2. As fibras na esquerda da tabela foram apontadas para avaliar o efeito das quantidades aproximadamente equimolares de adição de metal alcalino a fibra de silicato de cálcio que contém La_2O_3 (como em WO2003/059835), ao mesmo tempo em que aquelas na direita foram apontadas para avaliar o efeito da variação da quantidade de Na_2O em uma tal fibra. Ao mesmo tempo em que não conclusivo, os resultados indicam que para estas fibras Na_2O e K_2O mostram encolhimentos não piores ou até melhores do que a fibra livre de Na_2O , ao mesmo tempo em que Li_2O parece prejudicial ao encolhimento.

[0050] Entretanto, esta conclusão posterior é considerada insegura uma vez que foi determinado que o lítio foi adicionado na forma de tetraborato de lítio, e a adição de boro pode ter tido um efeito significativo. Até provado contrário, os requerentes estão assumindo que todos os metais alcalinos podem ser empregados na invenção, porém que a quantidade absoluta de metal alcalino pode variar de metal para metal e de fibra para fibra. As figuras de solubilidade mostram que a solubilidade total é aumentada ligeiramente pela adição de óxido de metal alcalino.

Tabela 2

Amostra	PAT STD 01	PAT Na_2O 02	PAT Li_2O 03	PAT K_2O 04	BG-X-04- 0305	BG-X-04- 0271	BG-X-04- 0279
Componente							
Na_2O	0,26	0,95	0,12	0,24	0,6	0,72	1,14

MgO	0,38	0,39	0,36	0,36	0,35	0,38	0,36
Al ₂ O ₃	0,6	0,64	0,56	0,62	0,38	0,02	0
SiO ₂	72,58	72,47	72,43	72,40	73,26	73,58	73,76
K ₂ O	0,08	0,08	0,07	1,05	0,07	0,08	0,08
CaO	24,05	23,27	23,62	22,67	22,82	23,52	23,22
TiO ₂	0,1	0,10	0,11	0,15	0,1	0,1	0,1
Fe ₂ O ₃	0,16	0,19	0,21	0,23	0,16	0,18	0,18
La ₂ O ₃ (estimado)	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Li ₂ O			0,34*				
% de encolhimento linear							
850°C/ 24 horas					0,38	0,21	0,22
1150°C/24 horas	1,05	0,88	1,58	0,63	0,47	0,36	0,59
1250°C/ 24 horas	1,08	1,08	1,71	0,79	0,48	0,69	0,84
% de encolhimento da espessura							
850°C/ 24 horas					0,42	0,71	1,31
1150°C/24 horas					0,93	0,71	1,44
1250°C/ 24 horas					0,91	0,72	6,43
Solubilidade Estática 24 horas (ppm)							
	191	202	200	N/A			

[0051]O lado direito da Tabela 2 mostra primeiramente que somente um teor de sílica mais elevado de ~1% tem um grande

efeito no encolhimento, determinando um encolhimento muito menor. Para estas fibras, o encolhimento linear a 850°C/24horas pareceu não afetado por todas as adições de soda testadas, entretanto o mesmo não é verdade para o encolhimento de espessura, embora ainda seja baixo. A 1150°C/24 horas há um aumento leve em ambos encolhimento linear e encolhimento da espessura contínua, porém a 1250°C/24 horas a espessura contínua ao mesmo tempo em que ainda aceitável, cresce mais significativamente pela adição de soda mais elevada. Todas estas figuras são aceitáveis para a adição de soda mais elevada. Todas essas figuras são aceitáveis para algumas aplicações ao mesmo tempo em que outras aplicações não puderam tolerar o nível de Na₂O mais elevado testado.

[0052]A melhora no encolhimento com níveis de sílica mais elevados induz os inventores a olhar para os materiais que ainda contêm níveis de sílica mais elevados e os resultados são apresentados na Tabela 3 abaixo.

Tabela 3

Amostra	PAT Na ₂ O 05	PAT Na ₂ O 06	PAT Na ₂ O 07	PAT Na ₂ O 08	PAT Na ₂ O 09	PAT Na ₂ O 10
Componente						
Na ₂ O	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1,1
MgO	0,4	0,3	0,3	0,4	0,3	0,4
Al ₂ O ₃	0,6	0,5	0,6	0,8	0,6	0,8
SiO ₂	73,9	74,3	74,5	75,2	76,3	77,7
K ₂ O	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
CaO	23,6	22,9	22,6	22,0	21,4	19,3

TiO ₃	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Fe ₂ O ₃	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
La ₂ O ₃	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
% de encolhimento linear						
1150°C/24 horas	0,54	0,8	0,61	0,56	0,65	0,58
1250°C/24 horas	1,1	1,07	N/A	0,84	0,86	N/A
Solubilidade Estática 24 horas (ppm)						
	199	208	165	194	245	107

[0053]Estes resultados mostram baixo encolhimento e uma solubilidade razoavelmente elevada pela faixa. Parece que a adição de óxido de metal alcalino pode aumentar a quantidade de sílica que pode ser adicionada para produzir uma fibra de silicato de alcalino terroso trabalhável, e talvez com uma solubilidade aceitável. Isto é de grande significação uma vez que, em geral, o teor de sílica crescente permite temperaturas de uso mais elevadas para fibras de silicato de alcalino terroso.

[0054]A Fig. 6 mostra o encolhimento a várias temperaturas das pré-formas de uma faixa de fibras de silicato de alcalino terroso. A referência SW613 refere-se aos materiais contendo lantânio de composição similar às aquelas apresentadas na Tabela 3 com teores de sílica variantes como indicado, mas ausente qualquer adição de metal alcalino. [Sílica e óxido de cálcio que compreendem a maioria do material com óxido de lantânio que está presente em cerca de 1,3%]. Uma destas fibras também tem uma adição de 2% em peso de MgO. Também mos-

trados, são os encolhimentos para uma fibra de aluminossilicato convencional (RCF) e uma fibra de silicato de magnésio (Silicato de MgO).

[0055] Pode ser observado que todas as fibras SW613 têm um encolhimento menor do que aquele de RCF e das fibras de silicato de MgO até 1350°C porém aumentam depois disso. Entretanto, há um aumento progressivo na refratariedade com teor de sílica crescente. Para a fibra SW613 que contém 77 e 79% SiO₂, o encolhimento permanece abaixo daquele de RCF e das fibras de silicato de MgO até 1400°C, e melhor pode ser esperado para teores de sílica mais elevados. Em contraste, também pode ser visto que a adição de 2% de MgO às composições SW613 é prejudicial ao encolhimento. As fibras de silicato de alcalino terroso de sílica elevada são difíceis de fabricar e a adição de metais alcalinos a tais composições deveria melhorar a qualidade de tais fibras e facilitar a fabricação.

[0056] Tendo mostrado tais efeitos os requerentes conduziram uma experiência para fabricar a manta em uma linha de produção, para ver se os resultados iniciais em encolhimento foram confirmados. Uma composição base que compreende: -

SiO₂ 72,5 - 74% em peso

CaO 24 - 26,5% em peso

MgO 0,4 - 0,8% em peso

Al₂O₃ <0,3% em peso

La₂O₃ 1,2 - 1,5% em peso

foi empregada e quantidades variantes de Na₂O foram adicionadas. A manta que tem uma densidade de 128kg/m³ foi

produzida tendo uma espessura de ~25mm. Os resultados, resumidos na Fig. 7, mostram um aumento dramático na força da manta com adição de Na_2O .

[0057]Estas descobertas se referem às composições que contêm La_2O_3 como um componente, porém efeitos similares de adições de metal alcalino são descobertos com fibras de silicato de alcalino terroso que não contêm La_2O_3 como um componente.

[0058]Os inventores também testaram outras fibras de silicato de alcalino terroso que compreendem magnésio predominantemente como o componente de alcalino terroso (fibras de silicato de magnésio) e os resultados são apresentados na Tabela 4.

[0059]Esta tabela mostra que ao mesmo tempo em que Na_2O e K_2O têm um efeito prejudicial respectivamente pequeno ou grande sobre o encolhimento, Li_2O quase não tem qualquer efeito sobre o encolhimento. Isto não indica nenhum efeito de modo algum, os inventores observaram que ao mesmo tempo em que as fibras com Na_2O e K_2O foram similares às fibras sem tais aditivos (não refinadas), a fibra com adição de Li_2O foi significativamente mais fina e de melhor qualidade. Em quantidades menores, Na_2O e K_2O podem determinar ainda encolhimentos que são toleráveis na maioria das aplicações.

Tabela 4

Amostra	04 MgO 01	04 MgO 02	04 MgO 03	04 MgO 04
Componente				
Na_2O	0,5	0,5	0,5	0,5
MgO	0,4	0,3	0,3	0,4

Al_2O_3	0,6	0,5	0,6	0,8
SiO_2	73,9	74,3	74,5	75,2
K_2O	0,1	0,1	0,1	0,1
CaO	23,6	22,9	22,6	22,0
TiO_3	0,1	0,1	0,1	0,1
Fe_2O_3	0,2	0,2	0,2	0,2
Li_2O	1,3	1,3	1,3	1,3
% de encolhimento linear				
1150°C/24 horas	2,53	3,53	2,34	5,59
1250°C/24 horas	2,16	3,57	2,3	9,94
Solubilidade Estática 24 horas (ppm)				
	297	N/A	331	N/A

[0060]O propósito de adicionar metal alcalino é para tentar alterar a curva da temperatura da viscosidade para silicatos de alcalino terroso para fornecer uma faixa de funcionamento mais útil para os silicatos. A Fig. 3 mostra um gráfico experimental das curvas de viscosidade/temperatura para:

•um vidro de soda elevado que tem a composição aproximada em % em peso: -

SiO_2 68

Na_2O 13,4

CaO 7,94

B_2O_3 4,74

MgO 2,8

Al_2O_3 2,66

Fe_2O_3 1,17

TiO₂ 0,09

ZrO₂ 0,08

Cr₂O₃ 0,06

•uma fusão de silicato de alcalino terroso compreendendo a composição aproximada:

CaO29

MgO6%

SiO₂ 64,5

+ outros a 100%

•e a mesma fusão de silicato de alcalino terroso compreendendo respectivamente 1% em peso de Na₂O e 2% em peso de Na₂O como um aditivo.

[0061]O gráfico de viscosidade/temperatura do vidro de soda elevado é uma linha plana aumentando quando a temperatura cai.

[0062]Para a fusão de silicato de alcalino terroso conhecida (SW) a viscosidade é menor e em seguida aumenta abruptamente a um valor de temperatura crítico (isto é mostrado como um declive no gráfico, a não ser que seja um artefato do processo de grafitação - realmente representa uma alteração muito mais íngreme).

[0063]A adição de Na₂O à fusão move este aumento na viscosidade para temperaturas mais baixas.

[0064]Isto estende a faixa de funcionamento da fusão de forma que ela se torne menos dependente da temperatura então aumentando a tolerância da fusão às condições de formação da fibra. Embora a temperatura da corrente de fusão seja importante, a fusão esfria rapidamente durante o processo de for-

mação da fibra e então uma faixa mais longa de funcionalidade para a composição melhora a formação da fibra. A adição dos óxidos de metal alcalino também pode servir para estabilizar a corrente de fusão de forma que para um determinado grupo de condições haja uma quantidade que reduza a carga.

[0065]Adicionalmente, é imaginado que em quantidades pequenas os óxidos de metal alcalino sirvam para suprimir a separação de fase em fibras de silicato de alcalino terroso.

[0066]Uma vez que os sistemas de silicato de alcalino terroso têm uma região de dois líquidos em seus diagramas de fase, os requerentes suspeitam que a adição de óxidos de metal alcalino pode mover as fusões para fora de uma região de dois líquidos em uma região de fase única.

[0067]A adição também tem o efeito de reduzir a temperatura da corrente de fusão que pode ajudar na estabilidade.

[0068]A eficácia destas medidas também é mostrada pela quantidade de carga presente no material acabado. No processo de formação de fibra, as gotículas da fusão são rapidamente aceleradas (sendo arremessadas para fora de uma roda de fiar ou sendo jateadas por um jato de gás) e formam fios longos que se tornam as fibras.

[0069]Entretanto aquela parte das gotículas que não forma as fibras permanece no material acabado na forma de partículas conhecidas na indústria como "carga". A carga é geralmente prejudicial às propriedades térmicas de isolamento formadas das fibras, e assim é um objetivo geral na indústria reduzir a quantidade de carga.

[0070]Os requerentes constataram que a adição de quantidades menores de metal alcalino à fusão tem o efeito de reduzir a quantidade de carga, e isto é mostrado na Fig. 4 para os materiais que contêm lantânio da Tabela 1, onde pode ser visto que o teor de carga foi reduzido de ~51% para ~48%.

[0071]Efeitos similares aplicam-se aos materiais livres de lantânio. A Tabela 5 mostra as composições analisadas de uma faixa de fibras de silicato de alcalino terroso (tendo uma temperatura de uso máxima mais baixa) feitas de acordo com as composições de WO93/15028, que foram feitas fiando-se empregando uma temperatura de corrente de fusão de 1380-1420°C, e com um par de fiandeiros giratórios.

[0072]A figura 5 mostra os teores de carga experimentalmente determinados com barras de erro indicando um desvio padrão aproximadamente médio. Pode ser observado que na faixa de 0,35 a 1,5% em peso de Na₂O, haja uma melhora estatística no teor de carga como um resultado da adição. Em particular, uma redução de 3% na carga para um teor da soda de 0,35% em peso é significativa.

[0073]Uma vez que não aparece nenhum efeito prejudicial no encolhimento em tais níveis (e realmente uma leve melhora) pode ser observado que adição de óxidos de metal alcalino é benéfica para a produção de tais materiais.

Tabela 5

Amostra	04-C43-1	04C56-7	04C46-5	04C47-2	04C51-6	04C50-8	04C49-6
	Componente						
Na ₂ O	0,11	0,35	0,66	1,01	1,47	2,03	2,46
MgO	4,78	5,90	5,18	5,47	5,71	5,76	6,20

Al ₂ O ₃	1,07	0,40	0,35	0,27	0,30	0,36	0,30
SiO ₂	65,1	65,16	65,07	64,96	65,91	66,15	65,24
P ₂ O ₅	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K ₂ O	0,08	0,08	0,08	0,07	0,07	0,07	0,07
CaO	28,92	27,84	28,47	28,12	26,25	25,36	24,79
TiO ₂	0,02	0,02	0,03	0,01	0,02	0,03	0,02
Cr ₂ O ₃	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Mn ₂ O ₄	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Fe ₂ O ₃	0,2	0,19	0,19	0,18	0,18	0,18	0,18
ZnO	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
SrO	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
ZrO ₂	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
BaO	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
HfO ₂	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PbO	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
SnO ₂	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
CuO	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
% de encolhimento linear							
1000°C/ 24horas	1,42		1,33	1,54		4,18	
1100°C/ 24horas	1,39		1,20	1,77		4,85	

[0074]A adição do metal alcalino deve ser em níveis que não excessivamente prejudicialmente afetem outras propriedades da fibra (por exemplo, encolhimento), porém para aplicações diferentes o que é "excessivo" variará.

[0075]As fibras podem ser empregadas em isolamento térmico e podem formar ou um componente da isolação (por exemplo, com

outras fibras e/ou cargas e/ou aglutinantes) ou podem formar a totalidade do isolamento. As fibras podem ser formadas em isolamento em forma de manta.

[0076]Embora o trabalho inicial esteja principalmente relacionado com a adição de Na_2O às fibras de silicato de alcalino terroso, os requerentes descobriram que quando Na_2O foi empregado como o aditivo para fibras de cálcio elevado- magnésio baixo, houve uma tendência de promover cristalização (e, portanto a pulverização das fibras) após exposição a temperaturas de $\sim 1000^\circ\text{C}$. Isto pode ser observado na Fig. 8 na qual as fibras a)-e) tiveram as composições de base incluindo-se na região:

SiO_2 72 - 75% em peso

CaO 22 - 26.5% em peso

MgO 0,4 - 1% em peso

Al_2O_3 < 0,3% em peso

La_2O_3 1,2 - 1,5% em peso

[0077]As fibras a), b) e c) mostram o efeito sobre a aparência da superfície das fibras após de exposição a 1050°C durante 24 horas nas fibras contendo quantidades crescentes de Na_2O (de ~ 0 até 0,5% em peso a 1,06% em peso respectivamente). Como pode ser observado, a fibra ausente de Na_2O tem uma aparência lisa indicando pouca cristalização, ao mesmo tempo em que o Na_2O crescente induz a aumento em aspereza da superfície indicativo de cristalização.

[0078]Em contraste, as fibras d) e e) mostram que a 1100°C uma fibra que contém $\sim 0,5\%$ em peso de K_2O é pouco diferente

de uma fibra livre de K_2O , e somente começa a mostrar leve aspereza da superfície a $1150^{\circ}C$.

[0079]A tabela 6 mostra condutividades térmicas relativas das mantas tendo densidade aproximada de $96kg.m^{-3}$ formada de fibras tendo os ingredientes principais mostrados. Ela também mostra as condutividades térmicas destas mantas, e estas figuras são mostradas na Fig. 9. Pode ser visto que a adição de Na_2O e K_2O parece resultar em condutividade térmica mais baixa das mantas, desse modo mostrando capacidade de isolamento melhorada.

Tabela 6

	Manta de silicato de Ca	Manta de silicato de Mg	Silicato de Ca com adi- ção de K_2O	Silicato de Ca com adi- ção de Na_2O
Na_2O	0,22	0	0	1,06
MgO	0,4	19,13	0,74	0,96
Al_2O_3	0,79	1,58	0,15	0,13
SiO_2	73,94	79,08	74,7	72,1
K_2O	0,06	0	0,75	0
Cão	22,69	0,25	22,3	24,5
TiO_2	0	0,06	0	0
FeO_3	0,16	0,38	0,04	0
La_2O_3	2,07	NA	1,36	1,26
Temperatura $^{\circ}C$	Condutividade térmica ($W.m^{-1}.K^{-1}$)			
200			0,06	0,06
400			0,12	0,11

600	0,35	0,35	0,21	0,2
800	0,59	0,57	0,33	0,34
1000	0,9	0,85	0,49	0,52
1200	1,3	1,2	0,67	0,75

[0080]Os requerentes têm identificado, portanto, outras vantagens do uso de óxidos de metal alcalino como aditivos para materiais de manta de silicato de alcalino terroso, e vantagem particular para o uso de potássio. Em particular, para evitar a promoção de cristalização por sódio, preferivelmente pelo menos 75% em mol do metal alcalino é potássio. Mais preferivelmente pelo menos 90%, ainda mais preferivelmente pelo menos 95% e ainda mais preferivelmente pelo menos 99% do metal alcalino é potássio.

[0081]Para testar a interação mútua de La_2O_3 e K_2O nas propriedades da fibra uma faixa de fibras foi feita em mantas e testadas quanto ao encolhimento em várias temperaturas [24 horas na temperatura].

[0082]Foi constatado que La_2O_3 pode ser reduzido e substituído por K_2O sem dano significativo para as propriedades de encolhimento dos materiais, porém isto induziu ao início da cristalização em temperaturas mais baixas do que para os materiais contendo La_2O_3 . Entretanto, a substituição de La_2O_3 em parte por alumina curou este problema. A Tabela 7 indica uma faixa de materiais testados, a temperatura na qual a cristalização começou, e temperatura na qual os cristais alcançaram $\sim 1\mu\text{m}$ em tamanho. Os materiais todos tiveram uma composição de base de de aproximadamente 73,1-74,4% em peso

de SiO_2 e 24,6 - 25,3% em peso de CaO com todos os outros ingredientes somando menos do que 3% no total.

Composição	Início da cristalização @°C	cristais grosseiros ~1mm @°C
CaO-SiO ₂ -La ₂ O ₃ (1,3%)	1100	1200
CaO-SiO ₂ -K ₂ O (0,75%)	1000	1100
CaO-SiO ₂ -K ₂ O (0,75%) - La ₂ O ₃ (1,3%)	1050	1150
CaO-SiO ₂ -K ₂ O (0,75%) - La ₂ O ₃ (1,3%)	1050	1150
CaO-SiO ₂ -K ₂ O (0,8%) - La ₂ O ₃ (0,4%)	1050	1200
CaO-SiO ₂ -K ₂ O (0,6%) - La ₂ O ₃ (0,15%) -Al ₂ O ₃ (0,94%)	1100	1200

[0083]Consequentemente, uma faixa preferida de composições compreende:

$72\% < \text{SiO}_2 < 79\%$

$\text{MgO} < 10\%$

$13,8\% < \text{CaO} < 27,8\%$

$\text{Al}_2\text{O}_3 < 2\%$

$\text{ZrO}_2 < 3\%$

$\text{B}_2\text{O}_3 < 5\%$

$\text{P}_2\text{O}_5 < 5\%$

$95\% < \text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$

$\text{M}_2\text{O} > 0,2\% \text{ e } < 1,5\%$

no qual M é metal alcalino do qual pelo menos 90% em mol é potássio.

[0084]Mais preferivelmente SiO_2 mais $\text{CaO} > 95\%$, e utilmente uma faixa preferida das composições compreende:

$$72\% < \text{SiO}_2 < 79\%$$

$$\text{MgO} < 2,5\%$$

$$24\% < \text{CaO} < 26\%$$

$$0,5\% < \text{Al}_2\text{O}_3 < 1,5\%$$

$$\text{ZrO}_2 < 1\%$$

$$\text{B}_2\text{O}_3 < 1\%$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 < 1\%$$

$$\text{M}_2\text{O} > 0,2\% \text{ e } < 1,5\%$$

no qual M é metal alcalino do qual pelo menor 90% em mol é potássio.

[0085]Uma faixa particularmente preferida é

$$\text{SiO}_2 \ 74 \pm 2\%$$

$$\text{MgO} < 1\%$$

$$\text{CaO} \ 25 \pm 2\%$$

$$\text{K}_2\text{O} \ 1 \pm 0,5\%$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 < 1,5\%$$

$$98\% < \text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}$$

[0086]E estas faixas preferidas podem adicionalmente compreender $\text{R}_2\text{O}_3 < 0,5\%$ em peso onde R é selecionado do grupo Sc, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y ou misturas destes.

[0087]Durante outras experiências uma segunda faixa de fibras foi encontrada a qual determinou bons resultados. Essas fibras tiveram a composição:

$$\text{SiO}_2 = 67,8-70\%$$

$$\text{CaO} = 27,2-29\%$$

$\text{MgO} = 1-1,8\%$

$\text{Al}_2\text{O}_3 = < 0,25\%$

$\text{La}_2\text{O}_3 = 0,81-1,08\%$

$\text{K}_2\text{O} = 0,47-0,63\%$

[0088]Estas fibras tiveram uma força elevada (80 - 105kPa para uma manta de espessura de ~25mm e densidade de ~128kg.m³) e teor de carga baixo (~41% de carga total).

[0089]As fibras podem também ser empregada em outras aplicações, onde as fibras de silicato de alcalino terroso são atualmente empregadas (por exemplo, como componentes de materiais de atritos).

REIVINDICAÇÕES

1. Fibras refratárias de silicato de metal alcalino terroso **CARACTERIZADAS** por terem a composição, em porcentagem em peso:

$$65\% < \text{SiO}_2 < 86\%$$

$$\text{MgO} < 10\%$$

$$13,5\% < \text{CaO} < 27,8\%$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 < 2\%$$

$$\text{ZrO}_2 < 3\%$$

$$\text{B}_2\text{O}_3 < 5\%$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 < 5\%$$

$$72\% < \text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + 5*\text{P}_2\text{O}_5$$

$$95\% < \text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$$

$$\text{M}_2\text{O} > 0,2\%,$$

em que M é metal alcalino e em que pelo menos 75% em mol do metal alcalino é potássio.

2. Fibras, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADAS** por terem a composição, em porcentagem em peso:

$$65\% < \text{SiO}_2 < 86\%$$

$$\text{MgO} < 10\%$$

$$13,5\% < \text{CaO} < 27,5\%$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 < 2\%$$

$$\text{ZrO}_2 < 3\%$$

$$\text{B}_2\text{O}_3 < 5\%$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 < 5\%$$

$$72\% < \text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + 5*\text{P}_2\text{O}_5$$

$$95\% < \text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$$

$M_2O > 0,5\%$.

3. Fibras, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADAS** pelo fato de que $SiO_2 > 72\%$ em peso.

4. Fibras, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADAS** pelo fato de que:

$0,5\%$ em peso $< M_2O < 1,5\%$ em peso.

5. Fibras, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADAS** por terem a composição, em porcentagem em peso:

$75\% < SiO_2 < 86\%$

$MgO < 10\%$

$13,8\% < CaO < 27,8\%$

$Al_2O_3 < 2\%$

$ZrO_2 < 3\%$

$B_2O_3 < 5\%$

$P_2O_5 < 5\%$

$75\% < SiO_2 + ZrO_2 + B_2O_3 + 5 \cdot P_2O_5$

$95\% < SiO_2 + CaO + MgO + Al_2O_3 + ZrO_2 + B_2O_3 + P_2O_5$

$M_2O > 0,2\%$.

6. Fibras, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADAS** pelo fato de que:

$0,2\%$ em peso $< M_2O < 1,5\%$ em peso.

7. Fibras, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **CARACTERIZADAS** pelo fato de que:

$97,5\%$ em peso $< SiO_2 + CaO + MgO + Al_2O_3 + ZrO_2 + B_2O_3 + P_2O_5 + M_2O$.

8. Fibras, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **CARACTERIZADAS** por compreenderem adicionalmente:

0,1% em peso < R_2O_3 < 4% em peso,

em que R é selecionado do grupo Sc, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y ou misturas destes.

9. Fibras, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, **CARACTERIZADAS** pelo fato de que pelo menos 90% em mol do metal alcalino é potássio.

10. Fibras, de acordo com a reivindicação 9, **CARACTERIZADAS** pelo fato de que pelo menos 95% em mol do metal alcalino é potássio.

11. Fibras, de acordo com a reivindicação 9, **CARACTERIZADAS** pelo fato de que pelo menos 99% em mol do metal alcalino é potássio.

12. Fibras, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, **CARACTERIZADAS** pelo fato de que M_2O está presente em uma quantidade menor do que 2,5% em mol.

13. Fibras, de acordo com a reivindicação 12, **CARACTERIZADAS** pelo fato de que M_2O está presente em uma quantidade menor do que 2% em mol.

14. Fibras, de acordo com a reivindicação 13, **CARACTERIZADAS** pelo fato de que M_2O está presente em uma quantidade menor do que 1,5% em mol.

15. Fibras, de acordo com a reivindicação 14, **CARACTERIZADAS** pelo fato de que M_2O está presente em uma quantidade menor do que 1% em mol.

16. Fibras, de acordo com a reivindicação 15, **CARACTERIZADAS** pelo fato de que M_2O está presente em uma quantidade menor do que 0,75% em mol.

17. Fibras, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 16, **CARACTERIZADAS** pelo fato de que o metal alcalino está presente em uma quantidade maior do que ou igual a 0,3% em mol.

18. Fibras, de acordo com a reivindicação 17, **CARACTERIZADAS** pelo fato de que o metal alcalino está presente em uma quantidade maior do que ou igual a 0,4% em mol.

19. Fibras, de acordo com a reivindicação 18, **CARACTERIZADAS** pelo fato de que o metal alcalino está presente em uma quantidade maior do que ou igual a 0,5% em mol.

20. Fibras, de acordo com a reivindicação 19, **CARACTERIZADAS** pelo fato de que o metal alcalino está presente em uma quantidade maior do que ou igual a 0,6% em mol.

21. Fibras, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 20, **CARACTERIZADAS** pelo fato de que a quantidade de MgO é menor do que 2% em peso.

22. Fibras, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADAS** por terem a composição, em porcentagem em peso:

$$72\% < \text{SiO}_2 < 79\%$$

$$\text{MgO} < 10\%$$

$$13,8\% < \text{CaO} < 27,8\%$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 < 2\%$$

$$\text{ZrO}_2 < 3\%$$

$$\text{B}_2\text{O}_3 < 5\%$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 < 5\%$$

$$95\% < \text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$$

$$\text{M}_2\text{O} > 0,2\% \text{ e } < 1,5\%,$$

em que M é metal alcalino, do qual pelo menos 90% em mol é potássio.

23. Fibras, de acordo com a reivindicação 22, **CARACTERIZADAS** pelo fato de que SiO_2 mais $\text{CaO} > 95\%$.

24. Fibras, de acordo com a reivindicação 23, **CARACTERIZADAS** por terem a composição, em porcentagem em peso:

$$72\% < \text{SiO}_2 < 75\%$$

$$\text{MgO} < 2,5\%$$

$$24\% < \text{CaO} < 26\%$$

$$0,5\% < \text{Al}_2\text{O}_3 < 1,5\%$$

$$\text{ZrO}_2 < 1\%$$

$$\text{B}_2\text{O}_3 < 1\%$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 < 1\%$$

$$\text{M}_2\text{O} > 0,2\% \text{ e } < 1,5\%,$$

em que M é metal alcalino, do qual pelo menos 90% em mol é potássio.

25. Fibras, de acordo com a reivindicação 22 ou 23, **CARACTERIZADAS** por terem a composição, em porcentagem em peso:

$$\text{SiO}_2 = 74 \pm 2\%$$

$$\text{MgO} < 1\%$$

$$\text{CaO} = 25 \pm 2\%$$

$$\text{K}_2\text{O} = 1 \pm 0,5\%$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 < 1,5\%$$

$$98\% < \text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}.$$

26. Fibras, de acordo com qualquer uma das reivindicações 22 a 25, **CARACTERIZADAS** por compreenderem adicionalmen-

te $R_2O_3 < 0,5\%$ em peso, em que R é selecionado do grupo Sc, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y ou misturas destes.

27. Fibras, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADAS** por terem a composição, em porcentagem em peso:

$$SiO_2 = 67,8-70\%$$

$$CaO = 27,2-29\%$$

$$MgO = 1-1,8\%$$

$$Al_2O_3 \leq 0,25\%$$

$$La_2O_3 = 0,81-1,08\%$$

$$K_2O = 0,47-0,63\%.$$

28. Fibras, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 27, **CARACTERIZADAS** por estarem na forma de uma man-
ta de fibras.

Fig. 1

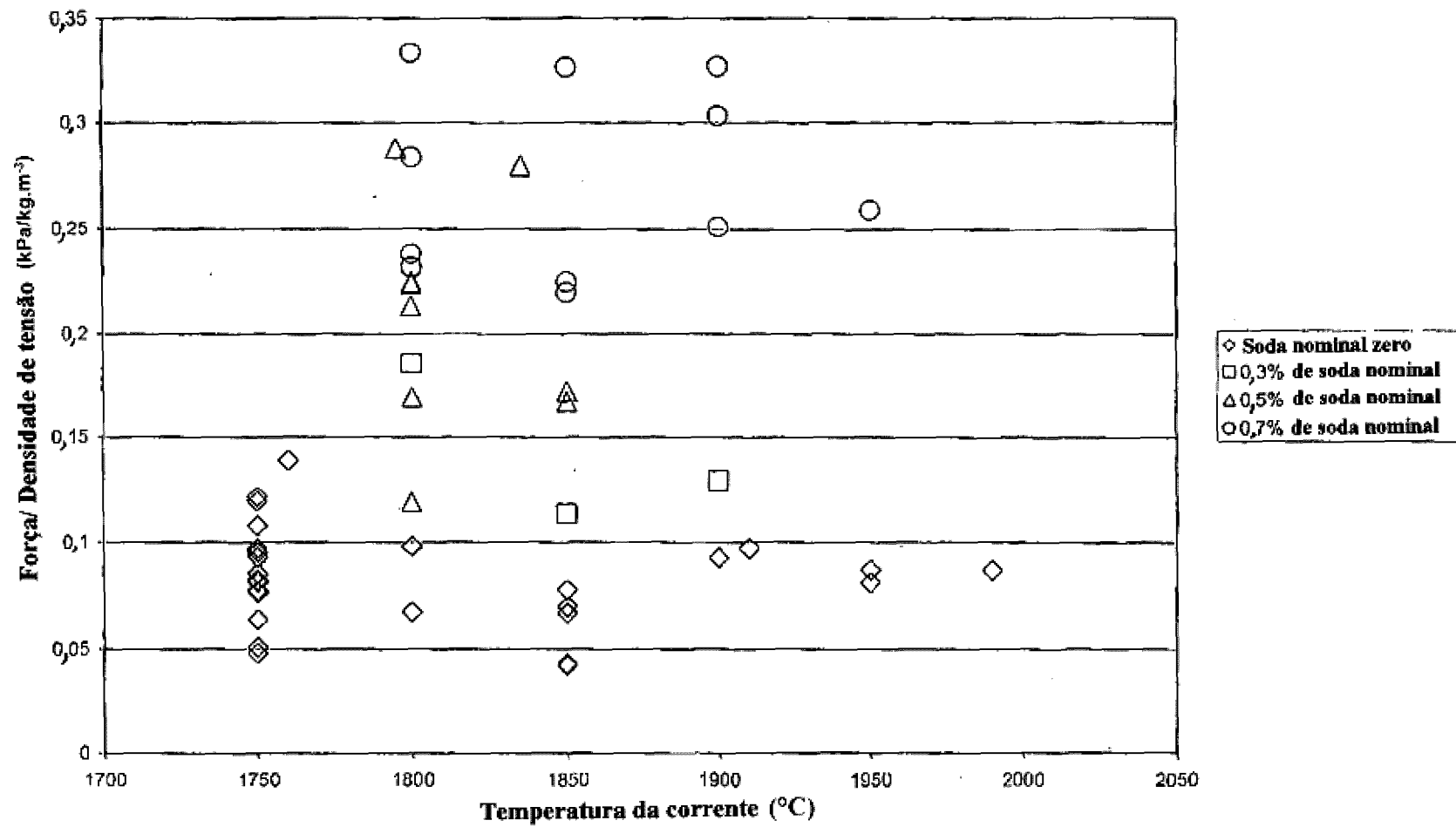


Fig. 2

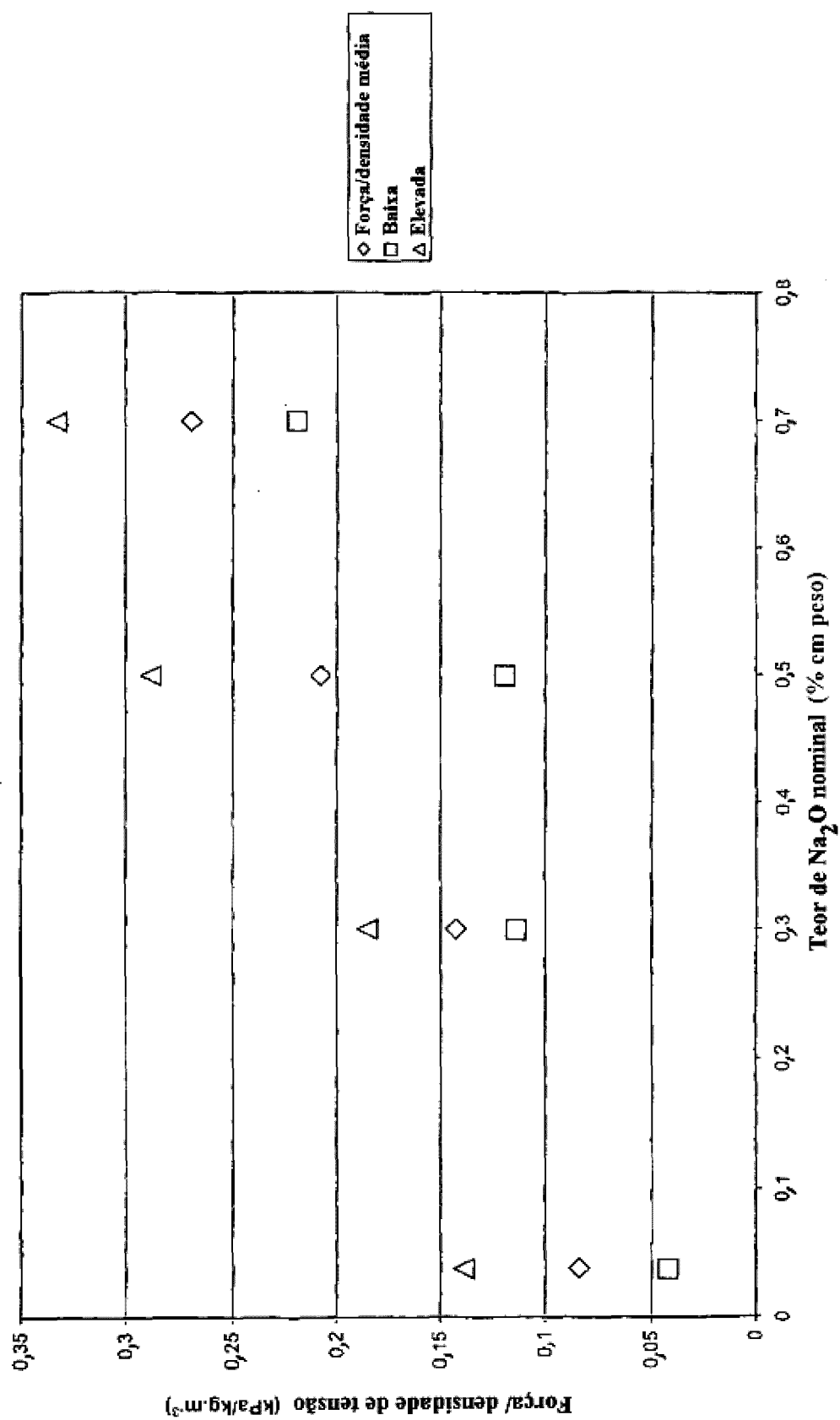


Fig. 3

Curvas de viscosidade

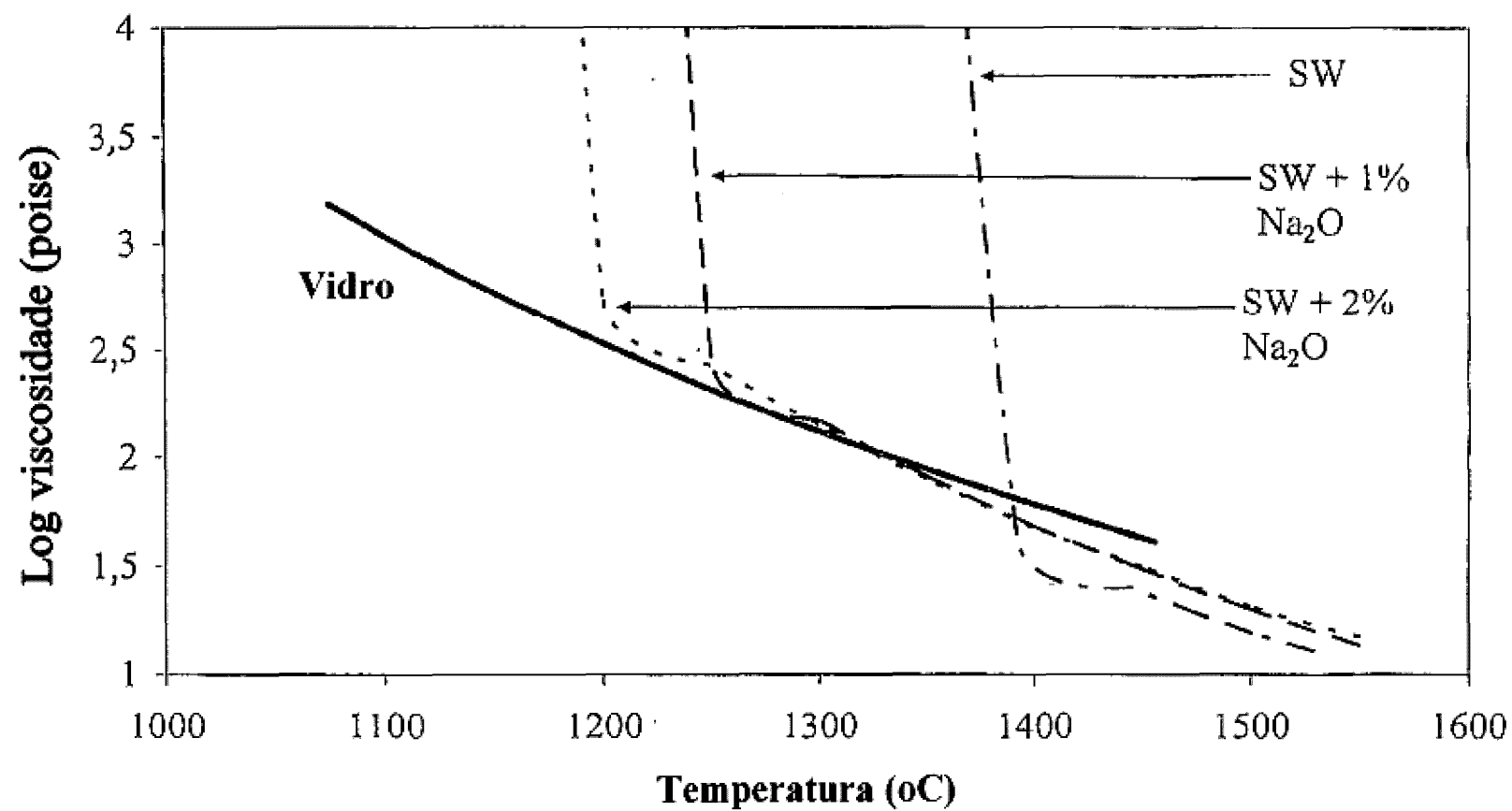


Fig. 4

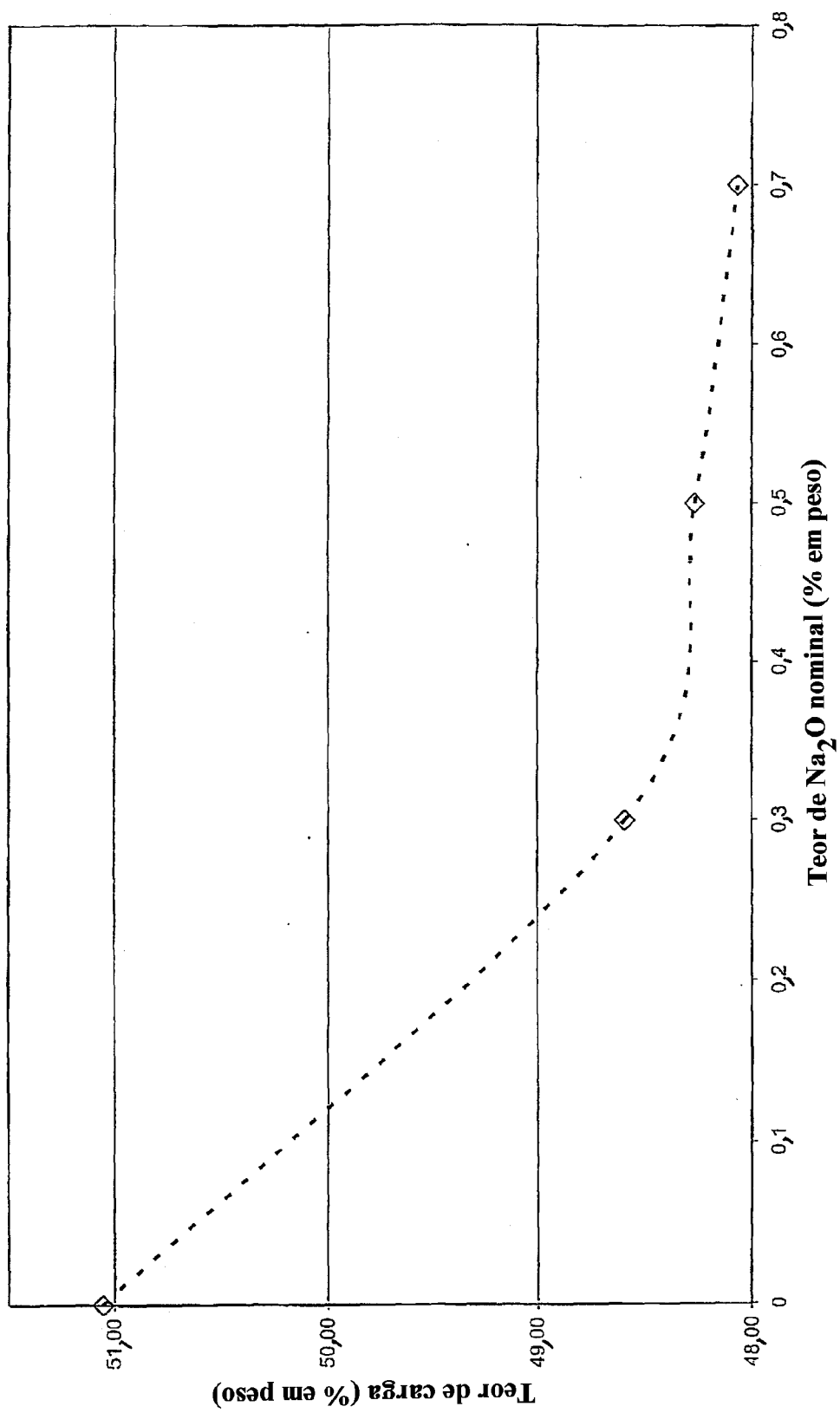


Fig. 5

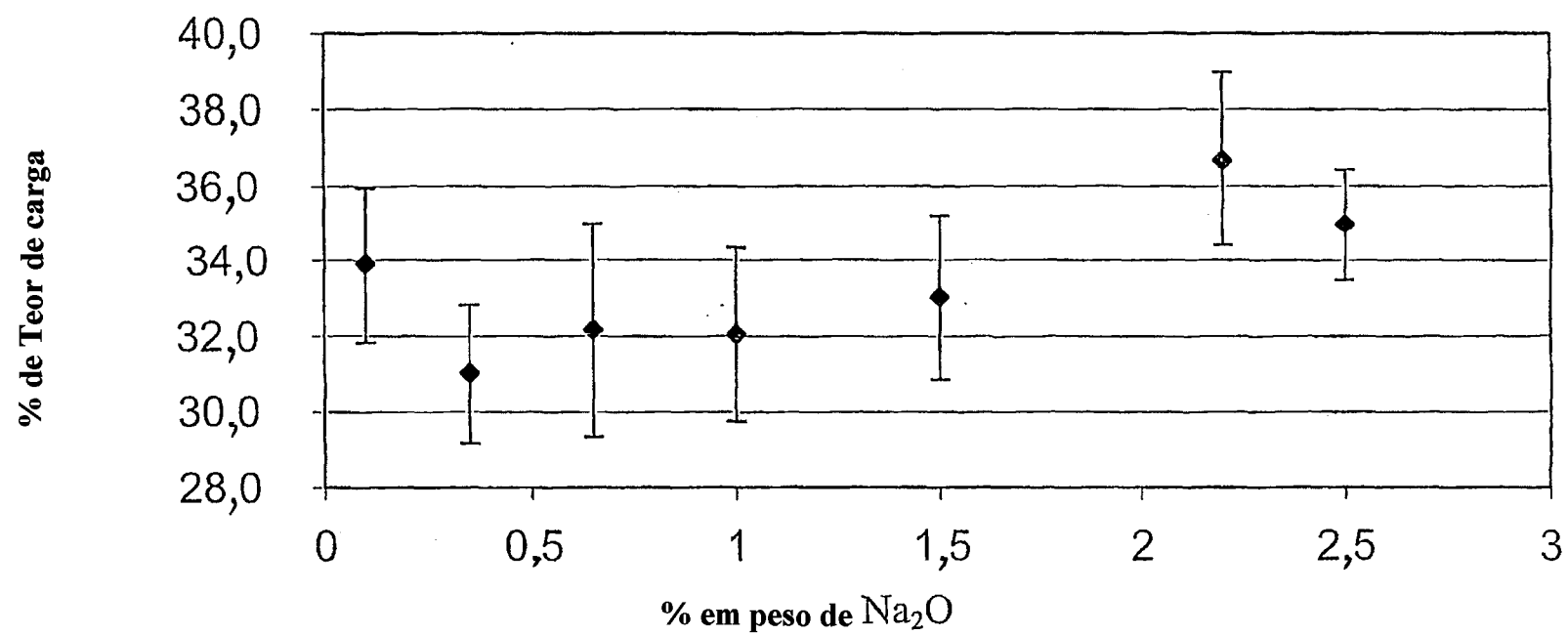


Fig. 6

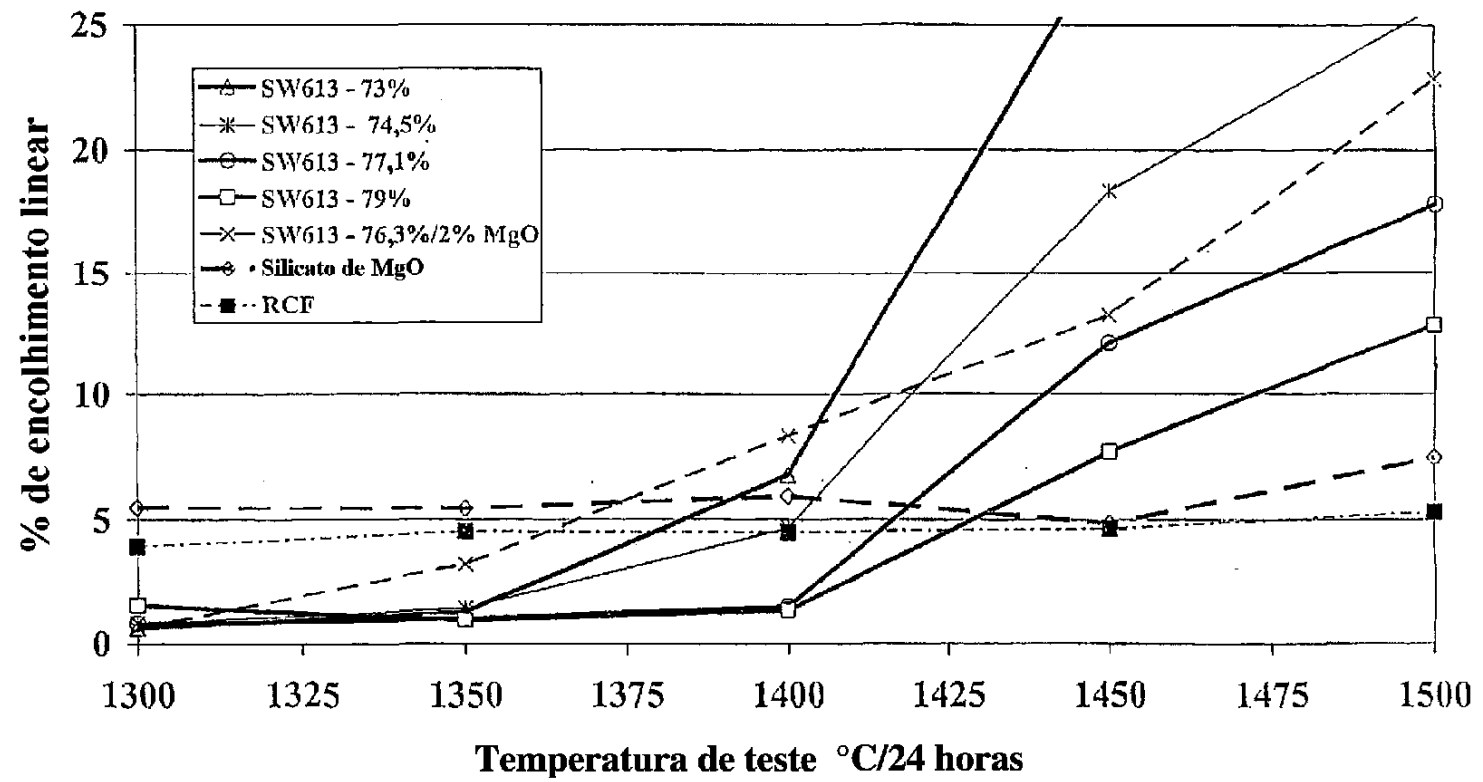
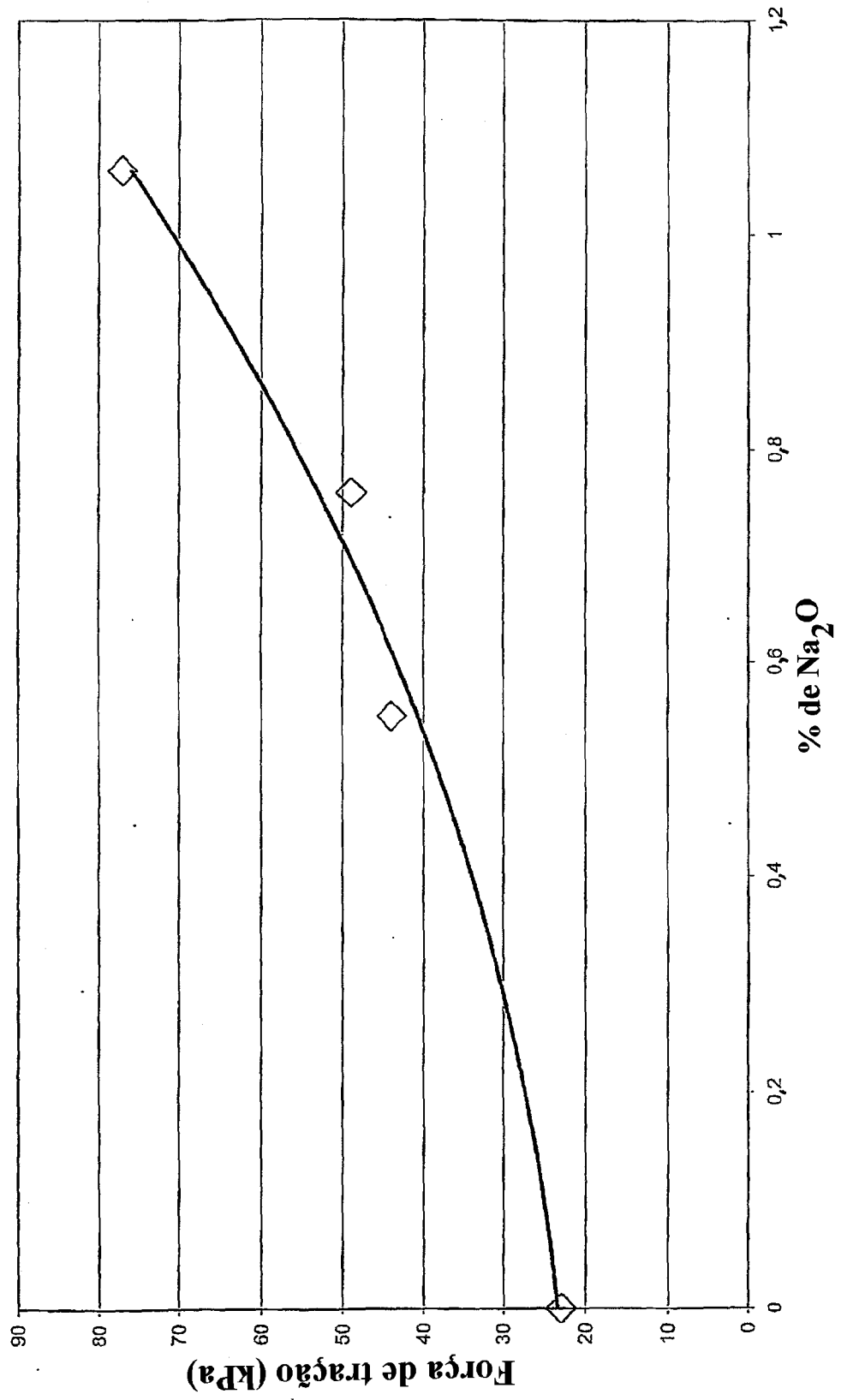


Fig. 7



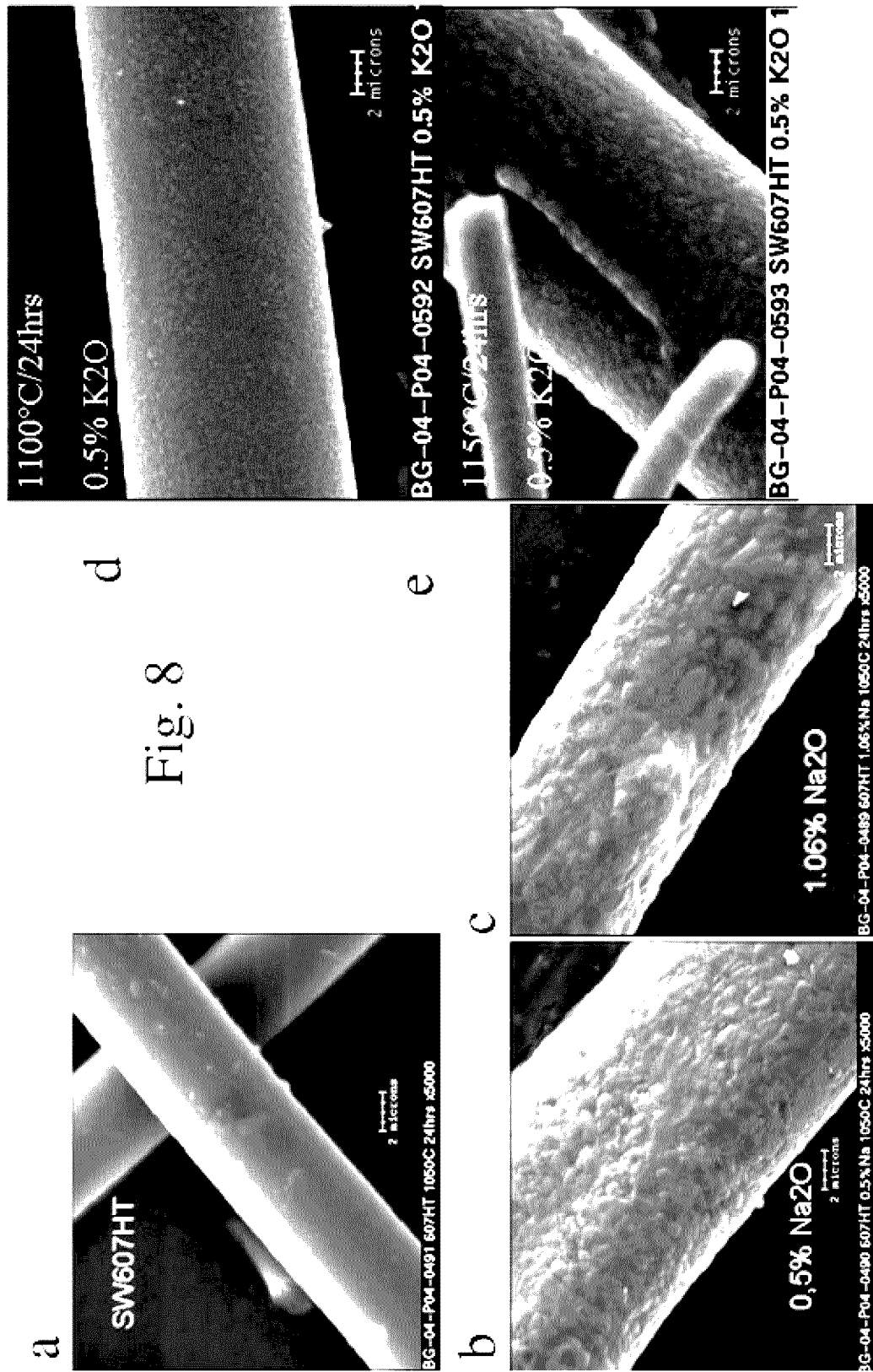


Fig. 9

