



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 335 811**

51 Int. Cl.:
C03C 13/02 (2006.01)
C03C 3/087 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06831280 .0**
96 Fecha de presentación : **23.10.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1940749**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.07.2008**

54 Título: **Composición de vidrio resistente a los álcalis y a los ácidos para la fabricación de hilos de vidrio.**

30 Prioridad: **28.10.2005 FR 05 53288**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.04.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.04.2010

73 Titular/es: **OCV Intellectual Capital, L.L.C.**
One Owens Corning Parkway
Toledo, Ohio 43659, US

72 Inventor/es: **Lecomte, Emmanuel;**
Dallies, Eric y
Berthereau, Anne

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

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).

ES 2 335 811 T3

DESCRIPCIÓN

Composición de vidrio resistente a los álcalis y a los ácidos para la fabricación de hilos de vidrio.

5 La presente invención se refiere a una composición de vidrio resistente a los álcalis y a los ácidos para la realización de hilos de vidrio destinados al refuerzo de materiales inorgánicos u orgánicos, conteniendo los hilos de vidrio obtenidos y los productos reforzados (o compuestos) dichos hilos.

10 Es conocido desde hace mucho tiempo utilizar unos hilos de vidrio alcalirresistentes para reforzar unos materiales muy básicos, por ejemplo a base de cemento. Sin embargo, cuando los hilos de vidrio se mezclan con el cemento, éstos se degradan progresivamente y llegan a romperse. Así degradados, los hilos de vidrio ya no aseguran correctamente su función de refuerzo: las propiedades mecánicas del material reforzado, en particular la resistencia en tracción y la resistencia en flexión disminuyen, lo que afecta a su solidez.

15 Clásicamente, la resistencia a los álcalis se obtiene añadiendo óxido de zirconio ZrO_2 en la composición de vidrio. Sin embargo, la adición ZrO_2 aumenta sustancialmente la viscosidad del vidrio y eleva la temperatura de conformado (es decir la temperatura a la cual el vidrio tiene una viscosidad igual a 10^3 poises, anotada $T_{Log \eta=3}$) lo que tiene como consecuencia deteriorar la hilera a partir de la cual se obtienen y se estiran los filamentos de vidrio mecánicamente antes de ser reunidos en hilo(s).

20 Además, la introducción ZrO_2 en la composición de vidrio tiene por efecto aumentar la temperatura de liquidus del vidrio (es decir la temperatura a la cual aparecen los primeros cristales cuando el vidrio en fusión se enfría lentamente, anotada T_{liq}) y por lo tanto incrementar el riesgo de desvitrificación del vidrio cuando tiene lugar la fusión y el conformado de los hilos provocando en este caso la rotura de los filamentos.

25 Por estas razones, las composiciones de vidrio alcalirresistentes conocidas contienen en general una cantidad relativamente baja de ZrO_2 y otros compuestos para permitir la formación de los hilos de vidrio en unas condiciones aceptables.

30 Por ejemplo, unas composiciones de vidrio que contienen 8 a 25% en peso de ZrO_2 se describen en los documentos SU-A-151298, DD-A-293105 y US-B-6 627 569.

Otras composiciones de vidrio basadas en la adición de TiO_2 para mejorar las condiciones de fibrado se describen en los documentos WO-A-92/06931, US-B-5 064 785, CN-A-1 500 763 y CN-A-1 046 147.

35 El documento US-B-4.345.037 describe unas fibras de vidrio resistentes a los álcalis para el refuerzo del cemento que contienen 0,1 a 1% en peso de Cr_2O_3 y 0,5 a 16% en peso de por lo menos un óxido de tierra rara y de TiO_2 . La resistencia a los álcalis se obtiene en este caso por medio de una fusión en unas condiciones no oxidantes, de manera que una proporción sustancial del cromo está en forma de cromo trivalente. Estas fibras son sin embargo susceptibles de contener cromo hexavalente conocido por su carácter tóxico para los seres vivos.

40 Por otra parte, es conocido utilizar unos hilos de vidrio que contienen ZrO_2 para reforzar unos materiales plásticos del tipo poliéster.

45 En el documento GB-A-96 5018, se describe la fabricación de hilos de vidrio de alta transmisión luminosa basada en la combinación de 3 a 10% de ZrO_2 , 4 a 12% de Al_2O_3 y 3 a 10% de CaO . Los hilos de vidrio poseen además una buena resistencia hidrolítica y a los ácidos.

50 El objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de vidrio que permita la realización de hilos de vidrio que se puedan utilizar indiferentemente para reforzar unos materiales básicos, en particular a base de cemento, y unos materiales plásticos destinados a entrar en contacto con unos ácidos, pudiendo la composición ser utilizada en las condiciones usuales de las instalaciones de fibrado existentes y con bajo coste.

55 Este objetivo se alcanza gracias a la composición de vidrio resistente a las bases y a los ácidos para la fabricación de hilos de vidrio, estando esta composición caracterizada porque comprende los constituyentes siguientes en los límites definidos a continuación expresados en porcentajes ponderales:

	SiO_2	$\geq 58\%$, preferentemente $< 65\%$
60	ZrO_2	15-20%
	R_2O (R=Na, K ó Li)	$\geq 14\%$
	K_2O	$\leq 0,1\%$, preferentemente $\leq 0,05\%$
65	RO (R=Mg, Ca ó Sr)	2,5-6%

ES 2 335 811 T3

MgO $\leq 4\%$

TiO₂ >1 y $\leq 4\%$

estando la composición además exenta de F, conteniendo menos de 1% de impurezas (Al₂O₃, Fe₂O₃ y Cr₂O₃) y satisfaciendo las relaciones siguientes:

$$\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2 \geq 17\%$$

$$\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2 \geq 6$$

Según una característica de la invención, la composición de vidrio está caracterizada porque la diferencia entre la temperatura de conformado de los hilos ($T_{\text{Log } \eta=3}$) y la temperatura de liquidus (T_{liq}) es por lo menos igual a 60°C, lo que es suficiente para que el fibrado del vidrio se efectúe en buenas condiciones. Preferentemente, esta diferencia es por lo menos igual a 80°C.

Además, la temperatura de conformado es como máximo igual a 1.320°C, preferentemente es inferior o igual a 1.310°C, que corresponde a una temperatura totalmente aceptable puesto que no es necesario calentar el vidrio de forma demasiado intensa y que permite reducir al mínimo el desgaste de la hilera.

Según otra característica de la invención, la composición de vidrio satisface la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZrO}_2 \geq 0,75$.

SiO₂ es el óxido que forma la red de los vidrios según la invención y desempeña una función esencial para su estabilidad. En el marco de la invención, cuando el porcentaje de SiO₂ es inferior a 58%, la viscosidad del vidrio resulta demasiado baja y los riesgos de desvitrificación del vidrio cuando tiene lugar el fibrado aumentan. En general, el porcentaje de SiO₂ es mantenido inferior o igual a 65%, puesto que más allá de este valor el vidrio se vuelve muy viscoso y difícil de fundir. Preferentemente, el porcentaje de SiO₂ varía de 59 a 63%.

El ZrO₂ es esencial para conferir al vidrio la resistencia a los álcalis y su porcentaje debe por consiguiente ser por lo menos igual a 15%. Además, el ZrO₂ contribuye a la mejora de la resistencia a los ácidos. Preferentemente, cuando el porcentaje de ZrO₂ sobrepasa 18%, el porcentaje de TiO₂ es por lo menos igual a 1% de manera que se obtenga una temperatura de liquidus satisfactoria. Un porcentaje de ZrO₂ superior a 20% aumenta el riesgo de desvitrificación cuando tiene lugar el fibrado.

El Na₂O y el Li₂O se utilizan ambos como fundentes para mejorar la fusión del vidrio permitiendo en particular disminuir la viscosidad y obtener una mejor solubilización del ZrO₂ en el vidrio. Preferentemente, el contenido de Li₂O es inferior a 0,5% de manera que no aumente demasiado el precio del vidrio (la materia prima del Li₂O tiene un coste elevado) y preferentemente es nulo.

La presencia de K₂O como fundente no se desea en la composición de vidrio, esencialmente por razones ligadas al coste elevado de la materia prima que lo contiene que representa una parte importante del precio del vidrio final. El K₂O puede estar presente como impureza en las materias primas vitrificables, con un porcentaje inferior o igual a 0,1%, preferentemente inferior o igual a 0,05%. De manera particularmente preferida, la composición de vidrio está exenta de K₂O.

De acuerdo con la invención, el porcentaje de R₂O es superior o igual a 14%, preferentemente es inferior a 18% para evitar degradar la resistencia hidrolítica del vidrio.

El MgO, CaO y SrO permiten ajustar la viscosidad del vidrio y controlar la desvitrificación. El porcentaje de MgO es mantenido inferior a 4% con el fin de conservar una temperatura de liquidus aceptable, por regla general inferior a 1.220°C, y preferentemente este porcentaje es nulo. Por regla general, la composición de vidrio está desprovista de SrO.

El porcentaje de RO está comprendido entre 2,5 y 6%. Un porcentaje inferior a 2,5% disminuye la resistencia hidrolítica del vidrio. Más allá de 6%, la solubilidad de ZrO₂ en el vidrio disminuye.

El TiO₂ desempeña una función de fluidificante y contribuye a aumentar la resistencia a los álcalis y a los ácidos. El porcentaje de TiO₂ es superior a 1%. Más allá de 4%, el riesgo de desvitrificación se eleva y el vidrio presenta una coloración amarilla muy pronunciada.

La composición de vidrio está exenta de F, elemento indeseable que genera unas emisiones contaminantes durante la fusión y corroe los elementos refractarios del horno.

ES 2 335 811 T3

La composición de vidrio según la invención puede contener hasta 1% de impurezas inevitables aportadas por las materias primas que sirven para la elaboración del vidrio y/o que proceden de los refractarios del horno. Las impurezas están constituidas por Al_2O_3 , por óxidos de hierro (expresados en la forma de Fe_2O_3) y por Cr_2O_3 . El porcentaje de Al_2O_3 es generalmente inferior a 0,5%. Preferentemente, el porcentaje de Fe_2O_3 no excede de 0,5% para no perjudicar de forma redhibitoria el color de los hilos de vidrio y la conducción de la instalación de fibrado, en particular las transferencias de calor en el horno. Preferentemente también, el porcentaje de Cr_2O_3 es inferior a 0,05%, y mejor aún es nulo.

A partir de la composición de vidrio descrita anteriormente, los hilos de vidrio se obtienen según el procedimiento siguiente: se estira una pluralidad de hilillos de vidrio fundido, que fluyen de una pluralidad de orificios dispuestos en la base de una o varias hileras, en forma de una o varias capas de hilos continuos, y después se reúnen los filamentos en uno o varios hilos que se recogen sobre un soporte en movimiento. Puede tratarse de un soporte en rotación cuando los hilos son recogidos en forma de arrollamientos o de un soporte en traslación cuando los hilos son cortados por un órgano que sirve asimismo para estirarlos o cuando los hilos son proyectados por un órgano que sirve para estirarlos de manera que forman un mat.

Los hilos obtenidos, eventualmente después de otras operaciones de transformación, pueden presentarse así en diferentes formas: hilos continuos o cortados, tejidos, tricotados, trenzados, cintas o mat, estando estos hilos compuestos por filamentos de un diámetro que puede estar comprendido entre 5 y 30 micrómetros aproximadamente.

El vidrio fundido que alimenta las hileras se obtiene a partir de materias primas puras o muy a menudo naturales (es decir que pueden contener unas impurezas en estado de trazas), siendo estas materias mezcladas en unas proporciones apropiadas, y siendo después fundidas. La temperatura del vidrio fundido se regula de forma tradicional de manera que permita el fibrado y evite los problemas de desvitrificación. Antes de su reunión en forma de hilos, los filamentos son revestidos generalmente con una composición de ensimado que prevé protegerlos de la abrasión y que facilita su asociación ulterior con los materiales a reforzar. La composición de ensimado puede ser una composición acuosa o anhidra (que contiene menos de 5% en peso de solvente), por ejemplo descrita en los documentos WO-A-01/90017 y FR-A-2 837 818. En caso necesario, antes y/o después de la recogida, los hilos pueden sufrir un tratamiento térmico con el fin de secarlos y/o polimerizar el ensimado.

Los hilos de vidrio obtenidos se pueden utilizar así para reforzar unos materiales inorgánicos, en particular muy básicos tales como los materiales cementosos, y unos materiales orgánicos, en particular plásticos.

Los materiales inorgánicos apropiados para ser reforzados son en particular los materiales cementosos tales como el cemento, el hormigón, el mortero, el yeso, la escoria, los compuestos formados por reacción de cal, de sílice y de agua, y las mezclas de estos materiales con otros materiales, por ejemplo las mezclas de cemento, de materiales polímeros y de cargas (recubiertos).

El refuerzo se puede realizar directamente mediante la incorporación de los hilos de vidrio en el material cementoso, o indirectamente a partir de hilos de vidrio previamente combinados con un material orgánico, por ejemplo para formar unos elementos compuestos que se pueden utilizar como armadura para el hormigón armado ("rebars" en inglés).

Los materiales orgánicos apropiados para ser reforzados por los hilos de vidrio según la invención son unos materiales plásticos termoplásticos o termoendurecibles, preferentemente termoendurecibles.

A título de ejemplos de materiales termoplásticos, se pueden citar las poliolefinas tales como el polietileno, el polipropileno y el polibutileno, los poliésteres tales como el polietilentereftalato y el polibutilentereftalato, las poliamidas, los poliuretanos y las mezclas de estos compuestos.

A título de ejemplos de materiales termoendurecibles, se pueden citar los poliésteres, por ejemplo las resinas viniléster, las resinas fenolicas, las resinas epoxi, las poliacrílicas y las mezclas de estos compuestos. Se prefieren las resinas viniléster, en particular de tipo isoftálico, que resisten mejor a la corrosión.

Tal como ya se ha indicado anteriormente, es posible utilizar los hilos de vidrio en forma de hilos continuos (por ejemplo en forma de tortas o de estratífil, de rejillas, de tejidos, ...), o cortados (por ejemplo en forma de no tejidos tales como unos velos o unos mat), y su presentación depende de la naturaleza del material a reforzar y del procedimiento utilizado.

Los hilos de vidrio continuos según la invención pueden ser utilizados así para la fabricación de cuerpos huecos tales como unos tubos o unas cisternas por la técnica conocida que opera por arrollado filamentoso que consiste en depositar un refuerzo, por ejemplo una napa de estratífil, impregnada de material orgánico sobre un mandril en rotación alrededor de su eje. Dichos cuerpos huecos están en particular destinados a la recogida y a la evacuación de las aguas residuales (tubos), y al almacenado o al transporte de productos químicos (cisternas y contenedores). Los hilos cortados en cuanto convienen a su vez para el refuerzo de pinturas o de masillas, y la realización de compuestos por moldeo en contacto.

ES 2 335 811 T3

Los arrollamientos de hilos se pueden utilizar para realizar unas rejillas o unos tejidos utilizados como elementos antifisuración o antisísmicos en los materiales cementosos, o para la renovación de las obras de ingeniería civil (puente, túnel, carretera,...). Los arrollamientos pueden ser utilizados también para fabricar unos perfiles compuestos por pultrusión, es decir mediante el paso de un refuerzo impregnado de material orgánico a través de una hilera calentada. Estos perfiles compuestos se utilizan en particular como elementos de construcción en las industrias en las que los materiales deben tener una resistencia elevada a los álcalis y a los ácidos, por ejemplo las industrias químicas, petroleras y portuarias.

Los hilos de vidrio se incorporan generalmente en el material inorgánico u orgánico a reforzar en una proporción tal que el vidrio representa 15 a 80% en volumen del material final, preferentemente 20 a 60% en volumen.

En el compuesto final, los hilos de vidrio pueden ser los únicos elementos de refuerzo del material inorgánico u orgánico, o pueden estar asociados a otros elementos, tales como unos hilos metálicos y/o minerales, en particular de cerámica.

La composición de vidrio de acuerdo con la invención permite la realización de los hilos de vidrio cuya resistencia a los álcalis es comparable con la de los hilos de vidrio utilizados para el refuerzo de materiales básicos y la resistencia a los ácidos está mejorada, puede ser fibrada en las instalaciones convencionales sin modificación de las condiciones operativas, y es económica.

Los compuestos obtenidos a partir de estos hilos de refuerzo presentan buenas propiedades mecánicas en medio corrosivo, básico, ácido y húmedo, incluso cuando éste es susceptible de evolucionar en el tiempo, siendo la mejora visible en las condiciones de corrosión ácida.

Los ejemplos siguientes permiten ilustrar la invención sin limitarla por ello.

Unos hilos compuestos por filamentos de vidrio de 17 μm de diámetro se obtienen por estirado de hilillos de vidrio fundido que tienen la composición que figura en la tabla 1, expresada en porcentajes ponderales.

En su trayecto, los filamentos son revestidos de un ensimado acuoso antes de ser reunidos en hilos que son recogidos a continuación en forma de arrollamientos.

Para la producción de hilos de vidrio de refuerzo de materiales cementosos, se utiliza un ensimado convencional apropiado para prevenir el fisurado del hormigón (ensimado anti-crack HD[®] de Saint-Gobain). Los hilos obtenidos son recogidos en forma de tortas.

Para la realización de hilos de vidrio de refuerzo de materiales plásticos, se utiliza un ensimado tal como el descrito en el ejemplo 1 de la patente FR 2 809 389. Los hilos son recogidos en forma de stratifils.

Los hilos son secados a 130°C durante 12 horas antes de ser incorporados en los materiales cementosos o plásticos para formar unos compuestos.

La utilización del hilo y los tests mecánicos sobre los compuestos se describen a continuación.

A- Refuerzo de materiales cementosos

Se forma un compuesto que comprende un hilo de vidrio cuya parte central está empotrada en un bloque de cemento. El hilo es colocado en el centro de un molde de dimensiones interiores: L= 30 mm; H= 10 mm; P= 10 mm, y después es llenado de cemento de composición (en partes en peso): 75 partes de cemento Portland; 25 partes de arena y 32 partes de agua. El compuesto es tratado en las condiciones siguientes: 20-25°C a 90-100% de humedad relativa durante 24 horas.

El compuesto es sometido a continuación a un test de envejecimiento por inmersión en agua a 80°C durante 4 días. Sobre el compuesto, se mide la resistencia a la rotura del hilo por tracción, en MPa, convencionalmente denominado "resistencia SIC" (Strand In Cement). La resistencia SIC es representativa de la sensibilidad al ataque alcalino del vidrio por el cemento.

Los valores de resistencia SIC y la ganancia (en %) con respecto al ejemplo 11 (Referencia) se proporcionan en la tabla 1

B- Refuerzo de materiales plásticos

Los hilos de vidrio se utilizan para formar unas placas compuestas con hilos paralelos de acuerdo con la norma ISO 1268-5. La resina reforzada es una resina poliéster isoftálica comercializada bajo la referencia "Synolite 1717" por la sociedad DSM a la cual se añaden 1,5 partes de endurecedor (referencia TRIGONOX HM comercializado por AKZO) para 100 partes en peso de resina.

ES 2 335 811 T3

Cada placa contiene 50% en volumen de vidrio y tiene un espesor de 3 mm. Las placas son tratadas a continuación a 80°C durante 2 horas y después a 120°C durante 4 horas para realizar la reticulación completa de la resina. Las placas son separadas en dos series sometidas a los tests siguientes:

a) Resistencia a la flexión

Sobre la primera serie, se mide la resistencia a la rotura de las placas por flexión a 3 puntos según la norma ISO 14125, en MPa, antes y después de tratamiento en agua hirviendo durante 24 horas. El valor de la resistencia a la rotura por flexión, normalizada para 100% de vidrio, se indica en la tabla 1.

La resistencia a la rotura por flexión es representativa de la resistencia de los hilos de vidrio al ataque por el agua en unas condiciones de envejecimiento acelerado.

b) Resistencia a los ácidos

Las placas de la segunda serie son protegidas a nivel de los bordes por una capa de una resina epoxi de 1 a 2 mm de espesor, y después cada placa es colocada bajo una esfuerzo dado, constante, en flexión a tres puntos en una solución ácida (HCl 1N; 25°C). Se mide el tiempo de rotura del compuesto en las condiciones de resistencia por flexión (norma ISO 14125) y se traza la curva de la resistencia a la rotura por flexión en función del tiempo. Sobre esta curva, se determina el valor de la resistencia por flexión ("resistencia CSC"-Corrosion Sous Contrainte), en MPa, necesario para obtener la rotura del compuesto después de 1.000 horas de envejecimiento.

La medición de la resistencia CSC se indica en la tabla 1.

Los ejemplos 1 a 6 son unos ejemplos según la invención y los ejemplos 7 a 11 son unos ejemplos comparativos.

Los ejemplos 7 a 9 corresponden a unas composiciones de vidrio que presentan una relación ponderal ZrA_2/TiO_2 inferior a 6.

El ejemplo 10 corresponde a una composición de vidrio para la realización de hilos alcalirresistentes para el refuerzo de los materiales cementosos (Cem-FIL® comercializado por Saint-Gobain Vetrotex).

El ejemplo 11 corresponde a otra composición a base de K_2O que permite la realización de hilos de vidrio alcalirresistentes para el refuerzo de los materiales cementosos.

Los hilos según la invención combinan buenas propiedades de resistencia a los álcalis, en particular una resistencia SIC mejorada con respecto al ejemplo 10 y comparable con el ejemplo 11, y una mejor resistencia a los ácidos.

La diferencia de temperatura $T_{Log \eta=3} - T_{liq}$ es además muy superior a los valores de los ejemplos comparativos 7 a 9, del mismo orden de magnitud que el ejemplo 10.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 335 811 T3

TABLA 1

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO ₂ (%)	61,10	60,10	61,60	60,60	59,85	59,85	59,10	59,10	61,10	61,80	60,25
ZrO ₂ (%)	17,50	17,05	17,05	18,05	19,00	18,00	18,05	18,05	17,05	16,70	19,20
Al ₂ O ₃	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,25
Na ₂ O(%)	14,00	14,45	14,45	14,45	16,00	16,05	13,45	14,45	13,45	14,80	13,95
CaO(%)	5,00	5,75	4,25	4,25	3,00	3,00	5,75	4,75	4,75	5,80	0,60
TiO ₂ (%)	2,00	2,25	2,25	2,25	1,75	2,25	3,25	3,25	3,25	0,10	1,90
K ₂ O(%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,35
Li ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,1
ZrO ₂ +TiO ₂ (%)	19,50	19,30	19,30	20,30	20,75	20,25	21,30	21,30	20,30	17,00	21,00
ZrO ₂ /TiO ₂ (%)	9,00	8,00	8,00	8,00	11,00	8,00	5,6	5,6	5,00	167,00	10,00
T _{Log η=3} (°C)	1300	1281	1300	1302	1303	1283	1299	1293	1280	1290	1287
T _{liq} (°C)	1200	1190	1170	1190	1210	n.d	1300	1270	1250	1180	1140
T _{Log η=3} - T _{liq} (°C)	100	91	130	112	93	n.d	-1	23	30	110	147
Resistencia a los álcalis	n.d	n.d	n.d	425 (+21%)	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	350	430
Resistencia SIC (MPa)											
Envejecimiento húmedo											
Antes (Mpa)	n.d	n.d	n.d	2160	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	2350	n.d
Después (Mpa)	n.d	n.d	n.d	960	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	1110	n.d
Resistencia a la flexión residual (%)	n.d	n.d	n.d	45	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	47	n.d
Resistencia a los ácidos	n.d	n.d	n.d	950	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	700	n.d
Resistencia CSC (Mpa)											

REIVINDICACIONES

1. Composición de vidrio resistente a los álcalis y a los ácidos, en particular para la realización de hilos de vidrio de refuerzo, **caracterizada** porque comprende los constituyentes siguientes en los límites definidos a continuación, en porcentajes ponderales:

	SiO ₂	≥ 58%, preferentemente ≤ 65%
10	ZrO ₂	15-20%
	R ₂ O (R=Na,K ó Li)	≥ 14%
	K ₂ O	≤ 0,1%, preferentemente ≤ 0,05%
15	RO (R=Mg,Ca ó Sr)	2,5-6%
	MgO	≤ 4%
20	TiO ₂	>1 y ≤ 4%

estando la composición además exenta de F, y conteniendo menos de 1% de impurezas (Al₂O₃, Fe₂O₃ y Cr₂O₃) y satisfaciendo las relaciones siguientes:

$$\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2 \geq 17\%$$

$$\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2 \geq 6$$

2. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada** porque satisface la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZrO}_2 \geq 0,75$.

3. Composición según una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizada** porque el contenido de Li₂O es inferior a 0,5% y preferentemente es nulo.

4. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque el porcentaje de R₂O es inferior a 18%.

5. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** porque está desprovista de SrO.

6. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** porque presenta una diferencia entre la temperatura de conformado de los hilos ($T_{\text{Log } \eta=3}$) y la temperatura de liquidus (T_{liq}) por lo menos igual a 60°C, preferentemente por lo menos igual a 80°C.

7. Composición según la reivindicación 6, **caracterizada** porque la temperatura de conformado es como máximo igual a 1.320°C, preferentemente es inferior o igual a 1.310°C.

8. Hilo de vidrio destinado al refuerzo de materiales inorgánicos u orgánicos, **caracterizado** porque se obtiene a partir de una composición de vidrio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

9. Utilización de los hilos de vidrio según la reivindicación 8 para el refuerzo de materiales inorgánicos, en particular muy básicos tales como los materiales cementosos, y de materiales orgánicos, en particular plásticos.

10. Compuesto de hilos de vidrio y de material inorgánico u orgánico, **caracterizado** porque comprende unos hilos de vidrio según la reivindicación 8.

11. Compuesto según la reivindicación 10, **caracterizado** porque el material inorgánico se selecciona de entre los materiales cementosos tales como cemento, el hormigón, el mortero, el yeso, la escoria, los compuestos formados por reacción de cal, de sílice y de agua.

12. Compuesto según la reivindicación 10, **caracterizado** porque el material orgánico se selecciona de entre los materiales plásticos termoplásticos o termoendurecibles.

13. Compuesto según la reivindicación 12, **caracterizado** porque el material termoplástico se selecciona de entre las poliolefinas, los poliésteres, las poliamidas, los poliuretanos y las mezclas de estos compuestos.

14. Compuesto según la reivindicación 12, **caracterizado** porque el material termoendurecible se selecciona de entre los poliésteres, las resinas fenólicas, las resinas epoxi, los poliacrílicos y las mezclas de estos compuestos.