

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

(11) **PI0013868-1 B1**



(22) Data de Depósito: 24/08/2000
(45) **Data da Concessão: 26/01/2010**
(RPI 2038)

(51) **Int.Cl.:**
C03C 13/00 (2010.01)

(54) Título: **FIBRAS SALINAS SOLÚVEIS RESISTENTES À ALTA TEMPERATURA.**

(30) Prioridade Unionista: 10/09/1999 GB 9921504.8, 20/10/1999 GB 9924867.6

(73) Titular(es): The Morgan Crucible Company PLC

(72) Inventor(es): Gary AnthonyJubb, Jean-Louis Martin

"FIBRAS SALINAS SOLÚVEIS RESISTENTES À ALTA TEMPERATURA"

Esta invenção se refere a fibras salinas solúveis resistentes à alta temperatura e particularmente se refere a
5 fibras de cálcio-magnésio-silicato.

As fibras de cálcio-magnésio-silicato são conhecidas, por exemplo, de WO 89/12032, WO 93/15028 e WO 94/15883.

WO 89/12032 primeiramente revelou uma ampla categoria de fibras salinas solúveis resistentes à chama.

10 WO 93/15028 mostrou que uma categoria de fibras de WO 89/12032 era utilizável em temperaturas até 1000 °C ou mais.

WO 94/15883 mostrou que algumas das fibras de WO 93/15028 tinham temperaturas de uso mais elevadas ainda, de
15 até 1260 °C ou mais, e indicou que tais fibras necessitavam de um excesso de SiO₂ (definido como a quantidade de SiO₂ restante após a cristalização de CaO, MgO e qualquer ZrO₂ como silicatos) de mais que 21,8% molar.

WO 97/16386 embora caindo na classificação geral
20 de fibras de cálcio-magnésio-silicato se pareceram com as fibras de baixo cálcio para apresentar temperaturas de uso de 1260 °C ou mais.

É evidente que existem regiões dos campos de composição de CaO-MgO-SiO₂ e de CaO-MgO-SiO₂-ZrO₂ dentro das
25 quais podem ser feitas fibras de performance a altas temperaturas e outras regiões onde elas não podem ser feitas.

Foi descoberta agora, uma nova e estreita faixa de composições que são utilizáveis em temperaturas de 1200 °C

ou mais; mesmo de 1250 °C ou 1260 °C ou mais, e que ainda ca-
em fora do escopo de WO 94/15883 e WO 97/16386. Essas compo-
sições preferivelmente possuem, pouca ou nenhuma, zircônia.

Conseqüentemente, a presente invenção proporciona
5 uma fibra possuindo uma temperatura máxima de uso de 1200 °C
ou mais, na qual a quantidade de MgO em % molar é maior que
a quantidade de CaO em % molar, e que compreende:

$\text{SiO}_2 > 64,25\%$ em peso

$\text{CaO} > 18\%$ em peso

10 $\text{MgO} < 17\%$ em peso

Todavia, as fibras da invenção não apresentam um
excesso de SiO_2 , como especificado, maior que 21,8% molar.

O excesso de forma SiO_2 é calculado mediante o
tratamento da totalidade do CaO presente como estando ligado
15 a CaO.MgO.2SiO_2 ; a totalidade do ZrO_2 estando ligado como
 $\text{ZrO}_2.\text{SiO}_2$; e o restante do MgO estando ligado como MgO.SiO_2 .
É também assumido que qualquer Al_2O_3 se cristaliza como
 $\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$. Qualquer SiO_2 é chamado de excesso de SiO_2 .

A invenção é ilustrada a título de exemplo na des-
20 crição a seguir com referência aos desenhos, nos quais:

A Fig. 1 é um gráfico mostrando o encolhimento li-
near com a temperatura para as mantas compreendendo as fi-
bras A4-2 e A4-3 da Tabela 1.

A Fig. 2 é um gráfico mostrando o encolhimento ao longo das alturas das mantas compreendendo as fibras A4-2 e A4-3 da Tabela 1.

A Fig. 3 é um gráfico mostrando o encolhimento das pré-formas produzidas a partir das fibras A4-1, A4-2 e A4-3 da Tabela 1.

A Tabela 1 mostra composições extraídas de WO 89/12032, WO 93/15028 e WO 94/15883 e WO 97/16386 juntamente com A4, uma fibra da composição-alvo possuindo a composição:

10 SiO₂ 65% em peso
 CaO 19,5% em peso
 MgO 15,5% em peso

e A4-1, A4-2, e A4-3, que são amostras de fibras analisadas.

15 As fibras extraídas a partir dos dados de WO 89/12032 (referido como fibras de Manville), WO 93/15028, WO 94/15883, e WO 97/16386 (referido como fibras Unifrax) são aquelas para as quais o excesso de SiO₂ como especificado é menor que 21,8% molar e para as quais a quantidade de MgO em % molar é maior que a quantidade de CaO em % molar.

20 A4-1 foi produzido como fibra volumosa, A4-2 foi produzida como manta costurada possuindo uma densidade de aproximadamente 96 kg.m⁻³; e A4-3 como manta costurada possuindo uma densidade de aproximadamente 128 kg.m⁻³.

25 Na Tabela 1 os encolhimentos como indicados a partir dos documentos relacionados, ou para A4-1, A4-2, e A4-3, das medições dos encolhimentos do vácuo das pré-formas formadas das fibras relacionadas.

TABELA 1																
Fibra	Retração a 1260°C	Composição % em peso							Composição % molar							Excesso SiO ₂
		CaO	MgO	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Outros	CaO	MgO	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂		
924		19,78	14,54	0,66	2,57		61,32		19,99	20,44	0,30	1,43		57,84	15,68	
SW-A1		20,50	15,20		1,10		63,70		20,16	20,79	0,00	0,59		58,46	16,92	
B5	6,00	19,90	15,10	0,10	0,20		64,20	0,40	19,71	20,80	0,05	0,11		59,34	18,68	
757		20,92	15,22	0,00	0,20		62,60		20,79	21,04	0,00	0,11		58,06	16,13	
A4-1	1,86	20,20	15,50		0,26		64,60	0,07	19,76	21,10	0,00	0,14		59,00	18,00	
A4-2	3,25	20,20	15,50		0,30		64,50	0,06	19,78	21,11	0,00	0,16		58,95	17,89	
A4-3	2,76	20,20	15,60		0,28		64,70	0,07	19,72	21,18	0,00	0,15		58,95	17,90	
A4 alvo		19,50	15,50				65,00		19,17	21,20	0,00	0,00		59,64	19,27	
SW-A2		21,40	15,40		0,80		60,80		21,40	21,42	0,00	0,44		56,74	13,49	
SW-A		20,50	15,50		3,30		59,30		20,66	21,73	0,00	1,83		55,78	11,56	
932		21,60	15,65	0,11	1,50		59,85		21,58	21,75	0,05	0,82		55,80	11,60	
Man- ville 104		17,70	16,30		1,83		64,10		17,49	22,40	0,00	0,99	0,00	59,11	18,23	
B9	5,00	18,10	17,10	0,10	0,20		64,40	0,20	17,72	23,29	0,04	0,11		58,84	17,69	
971		23,92	17,36	0,05	0,74		56,82		23,56	23,79	0,02	0,40		52,23	4,47	
B8	6,90	18,80	17,90	0,30	0,20		63,00	0,20	18,30	24,24	0,13	0,11		57,23	14,46	
B16	4,30	15,10	18,10	0,30	0,10	0,10	66,00	0,20	14,78	24,65	0,13	0,05	0,07	60,31	20,69	
A2-12		16,55	18,00	0,05	0,33		63,56		16,37	24,76	0,02	0,18		58,67	17,34	
A2-30		16,06	18,21	0,00	0,40		63,68		15,89	25,07	0,00	0,22		58,82	17,64	

TABELA 1															
Fibra	Enco- lhimen- to a 1260°C	Composição % em peso							Composição % molar						
		CaO	MgO	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Outros	CaO	MgO	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Excesso SiO ₂
A2-23		18,59	18,78	0,05	0,48		60,20		18,37	25,82	0,02	0,26		55,53	11,06
71		24,04	19,66	0,00	0,20		54,68		23,44	26,67	0,00	0,11		49,77	-0,45
A2-19		18,48	19,74	0,00	0,54		58,71		18,29	27,18	0,00	0,29		54,24	8,47
A2-21		13,74	19,98	0,13	0,34		64,16		13,51	27,34	0,06	0,18		58,90	17,81
Unifrax 13	comp 13,10	0,77	16,90	34,10	0,97		46,40		0,92	28,11	18,55	0,64		51,78	3,56
A2-24		13,62	22,74	0,08	0,31		61,38		13,25	30,79	0,04	0,17		55,76	11,51
Manville 105		9,74	23,10		2,15		65,10		9,38	30,95	0,00	1,14	0,00	58,53	17,05
Manville 79		8,67	24,00		0,02		67,20		8,27	31,86	0,00	0,01	0,00	59,86	19,71
A2-25		10,99	24,18	0,07	0,33		62,36		10,66	32,64	0,03	0,18		56,48	12,97
Unifrax 14	comp 23,40	0,89	21,70	24,10	0,90		51,90		0,98	33,18	12,05	0,54		53,24	6,49
A2-35		8,88	24,88	0,47	0,29		64,12		8,56	33,37	0,21	0,15		57,71	15,41
Manville 78		6,43	26,50				67,10		6,07	34,80	0,00	0,00	0,00	59,13	18,25
A2-34		6,63	26,20	0,80	0,23		64,85		6,37	35,01	0,35	0,12		58,15	16,29
Unifrax 15	comp 25,00	0,77	25,50	16,90	0,76		55,70		0,80	36,82	7,98	0,43		53,96	7,93
Manville 77		4,02	28,70		0,59		66,10		3,79	37,68	0,00	0,31	0,00	58,22	16,44
Unifrax 42	2,00	0,30	29,75	0,58	0,62		68,63		0,28	38,92	0,25	0,32		60,23	20,47

TABELA 1																
Fibra	Encolhi- mento 1260°C	Composição % em peso							Composição % molar							Excesso SiO ₂
		CaO	MgO	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Outros	CaO	MgO	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂		
Manville 106		2,70	29,70		1,56		65,60		2,54	38,94	0,00	0,81	0,00	57,71	15,41	
Manville 80		1,60	30,10				68,40		1,49	39,02	0,00	0,00	0,00	59,49	18,98	
Manville 71		3,12	30,10		1,15		65,40		2,92	39,26	0,00	0,59	0,00	57,23	14,45	
Manville 76		3,12	30,10		1,15		65,40		2,92	39,26	0,00	0,59	0,00	57,23	14,45	
Unifrax 47	7,70	0,25	30,26	0,01	1,86		67,53		0,23	39,56	0,00	0,96		59,24	18,48	
Unifrax 40	9,20	0,27	30,57	0,58	0,92		67,52		0,25	39,90	0,25	0,47		59,13	18,25	
765		3,90	35,07	0,00	2,12		57,78		3,62	45,26	0,00	1,08		50,04	0,07	

Pode ser notado que as fibras de acordo com a presente invenção apresentam menor retração a 1260 °C que as fibras extraídas, exceto a fibra Unifrax 42 que possui uma composição radicalmente diferente.

5 Nas Figuras 1-3, os gráficos mostram as características das fibras A4-1, A4-2, e A4-3 após 24 horas de exposição às temperaturas indicadas. Pode ser visto que as fibras estão prontas para serem reutilizadas em temperaturas de 1200 °C ou mais.

10 A Tabela 2 mostra os resultados dos testes de solubilidade das fibras em solução salina fisiológica indicando que as fibras são solúveis nos fluidos corpóreos. (Ver WO 94/15883 para uma discussão dos métodos de medição da solubilidade). Os pares de resultados estão indicados para testes separados sobre cada amostra como uma solubilidade total
15 média.

TABELA 2					
Tipo de Fibra	Solubilidade (ppm)				
	CaO	MgO	SiO ₂	Total	Média Total
A4-1	102	115	171	388	383
	105	110	162	377	
A4-2	105	116	172	393	395
	114	117	166	397	
A4-3	114	123	166	403	411
	114	128	177	419	

Uma faixa típica para as fibras da presente invenção seria:

SiO₂ 65 ± 0,5% em peso

CaO 20 ± 0,5% em peso

MgO 15 ± 0,5% em peso

Testes adicionais foram feitos sobre fibras possuindo a composição inventiva de SiO₂ 65%, CaO 19,5%, MgO 15,5% em comparação com o Superwool 607™, uma fibra possuindo a composição nominal (em peso) de SiO₂ 65%, CaO 29,5%, MgO 5,5%, e Al₂O₃ < 1%; Superwool 612™, uma fibra possuindo a composição nominal (em peso) de SiO₂ 64,5%, CaO 17%, MgO 13,5%, ZrO₂ 5%; e fibra de cerâmica refratária possuindo a composição nominal SiO₂ 56%, Al₂O₃ 44%.

O primeiro teste foi objetivado na determinação da quantidade de poeira que poderia ser liberada quando do manuseio. O teste compreendeu a determinação da quantidade de poeira presente em uma amostra de uma manta feita a partir das fibras respectivas. As amostras de manta foram vibradas em um agitador de peneira vibratória Fritch Analysette tipo 3010, o qual foi ajustado para uma frequência de 3000 Hz, e amplitude vertical de 0,5 mm. O equipamento estava equipado com uma peneira de 1,6 mm e uma bandeja. No método de teste uma amostra de manta de 135 mm x 135 mm foi colocada sobre a peneira e vibrada por 10 minutos. O material coletado na bandeja foi pesado e expresso como uma porcentagem do peso original da amostra. Os resultados são indicados abaixo.

Material da Fibra	Percentual de poeira liberado
Superwool 607™	0,16%
Material Inventivo	0,18%
Fibra cerâmica refratária	0,25%
Superwool 612™	0,36

A partir desses resultados pode ser notado que a fibra inventiva é de baixo empoeiramento comparável ao Superwool 607™.

O segundo teste feito foi para o comportamento de encolhimento da manta formada da fibra inventiva e as duas fibras Superwool™ em altas temperaturas. As amostras da manta foram expostas às temperaturas especificadas por períodos de 24 horas e seu encolhimento lineares foram medidas. Os resultados estão indicados na Tabela 3 abaixo.

TABELA 3

	Temperatura					
Amostra	1050 °C	1110 °C	1150 °C	1200 °C	1250 °C	1300 °C
Fibra Inventiva	0,8	0,6	1,0	1,0	1,5	4,2
Superwool 612™	0,7	1,0	1,1	1,7	1,8	12,1
Superwool 607™	0,4	0,4	0,5	0,6	4,8	7,8

Isso mostra que a fibra inventiva é comparável em performance com ambas as fibras de Superwool™ até 1200 °C. Em 1250 °C a fibra de Superwool 607™ mostra um encolhimento de 4,8% (que poderia ser considerado um encolhimento muito alto para a maioria das aplicações). A 1300 °C a fibra inventiva embora ainda mantendo um alto encolhimento de 4,2% é a melhor das três fibras testadas.

Uma série adicional de testes foi realizada para produzir fibras em uma escala de produção e as composições das fibras obtidas foram como as apresentadas na Tabela 4

Todas mostraram baixo encolhimento a 1250 °C (os encolhimentos foram medidos por diferentes métodos para a Tabela 1 e não são diretamente comparáveis). Em combinação com os resultados da Tabela 1, isto apresenta amostras de características utilizáveis possuindo composições consistindo essencialmente em (em % em peso).

	CaO	18,7 a 20,2
	MgO	14,47 a 15,9
	SiO ₂	64,5 a 65,1
10	Al ₂ O ₃	0 a 0,56

As fibras da presente invenção, portanto, possuem uma alta solubilidade (desejada para permitir às fibras serem limpas do corpo rapidamente); um baixo empoeiramento (desejado para reduzir a quantidade de fibra que possa ser inalada); e boas características de alta temperatura.

TABELA 4																
Fibra	% de Enco- lhimen- to Li- near a 1250°C	Composição % em peso							Composição % molar						Exces- so SiO ₂	
		CaO	MgO	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Outros	CaO	MgO	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂		
SM	0,80	20,10	15,00		0,06		65,00		19,77	20,52	0,00	0,03		59,67	19,35	
TCI	0,78	18,90	15,50		0,38		65,10		18,63	21,26	0,00	0,21		59,90	19,81	
TCUK	Não feita pré- forma	18,70	15,90		0,44		64,80		18,41	21,78	0,00	0,24		59,56	19,13	
TCUK2	2,6 (medida a 1300°C)	19,30	14,47		0,56	0,03	64,54	0,40	19,30	20,13	0,00	0,31		60,24	20,50	

onde: SM - Fábrica em Saint-Marcellin, França

TCI - Fábrica em Augusta, Geórgia, Estados Unidos da América

TCUK - Linha de produção da fábrica em Bromborough, Reino Unido

TCUK 2 - Linha de produção da fábrica em Bromborough, Reino Unido

REIVINDICAÇÕES

1. Fibras salinas solúveis resistentes à alta temperatura, possuindo uma temperatura máxima de uso de 1200°C ou maior, **CARACTERIZADAS** pelo fato de compreenderem:

5 $\text{SiO}_2 > 64,25\%$ em peso

$\text{CaO} > 18\%$ em peso

$\text{MgO} < 17\%$ em peso

 e na qual a quantidade de MgO em % molar é maior do que a quantidade de CaO em % molar e na qual o excesso de
10 SiO_2 como especificado não é maior do que 21,8% molar.

2. Fibras, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADAS** pelo fato de compreenderem $\text{CaO} < 21\%$ em peso.

3. Fibras, de acordo com a reivindicação 2, **CA-
15 RACTERIZADAS** pelo fato de compreenderem $\text{CaO} < 20,5\%$ em peso.

4. Fibras, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **CARACTERIZADAS** pelo fato de compreenderem $\text{CaO} > 19\%$ em peso.

20 5. Fibras, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADAS** pelo fato de compreenderem $\text{CaO} > 19,5\%$ em peso.

6. Fibras, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **CARACTERIZADAS** pelo fato de compreenderem
25 $\text{MgO} > 14,25\%$ em peso.

7. Fibras, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADAS** pelo fato de compreenderem $\text{MgO} > 14,75\%$ em peso.

8. Fibras, de acordo com a reivindicação 7, **CARACTERIZADAS** pelo fato de compreenderem $\text{MgO} > 15,25\%$ em peso.

5 9. Fibras, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, **CARACTERIZADAS** pelo fato de compreenderem $\text{MgO} < 16\%$ em peso.

10. Fibras, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, **CARACTERIZADAS** pelo fato de compreenderem:

SiO_2 em $65 \pm 0,5\%$ em peso

10 CaO em $20 \pm 0,5\%$ em peso

MgO em $15 \pm 0,5\%$ em peso.

11. Fibras, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, **CARACTERIZADAS** pelo fato de compreenderem:

SiO_2 em 64,5-64,7% em peso

15 CaO em 19,5-20,2% em peso

MgO em 15,5-15,6% em peso.

12. Fibras, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, **CARACTERIZADAS** pelo fato de compreenderem:

SiO_2 em cerca de 65% em peso

20 CaO em cerca de 19,5% em peso

MgO em cerca de 15,5% em peso.

13. Fibras, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, **CARACTERIZADAS** pelo fato de compreenderem:

CaO em 18,7 a 20,2% em peso

25 MgO em 14,47 a 15,9% em peso

SiO_2 em 64,5 a 65,1% em peso

Al_2O_3 em 0 a 0,56% em peso.

Fig.1.

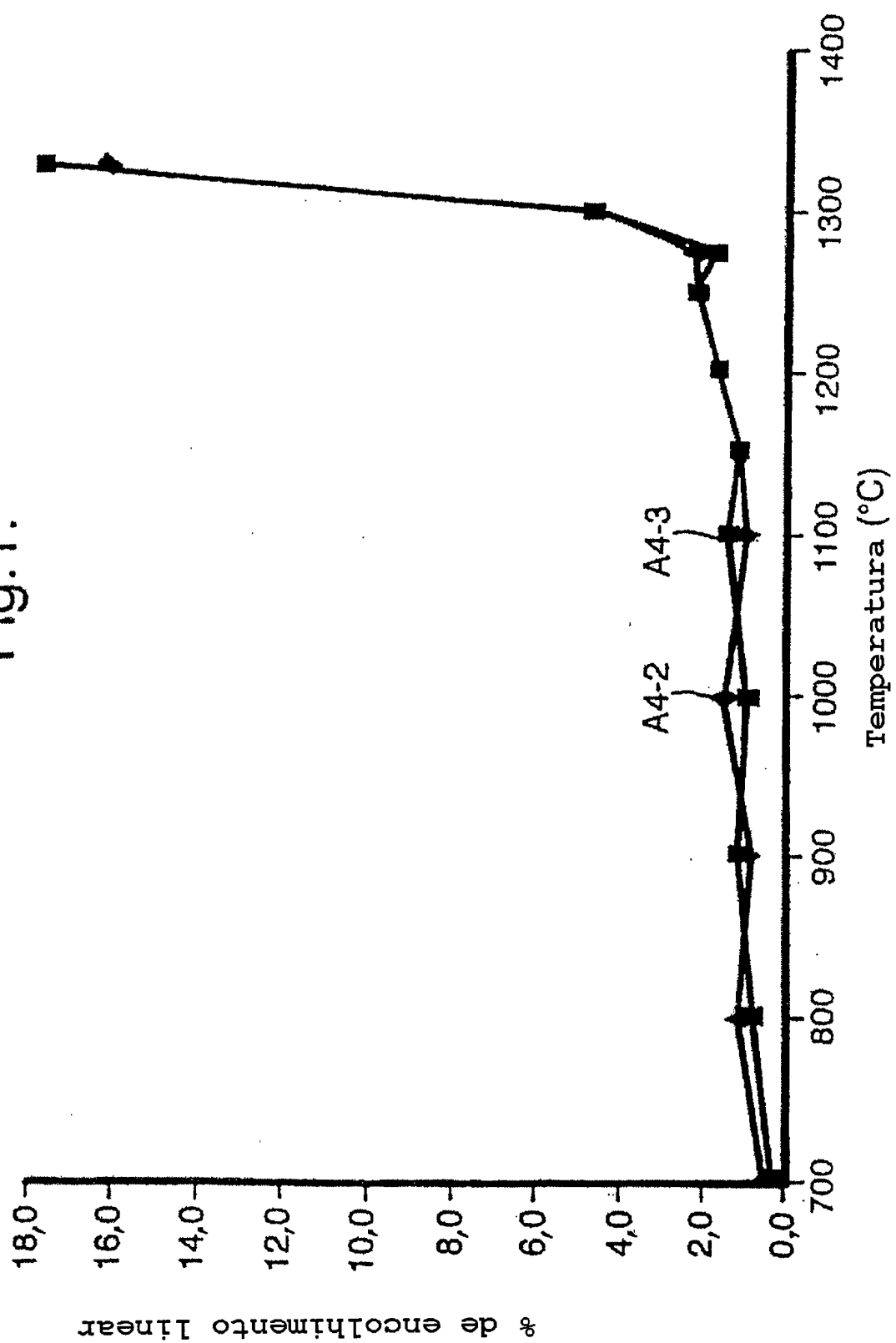
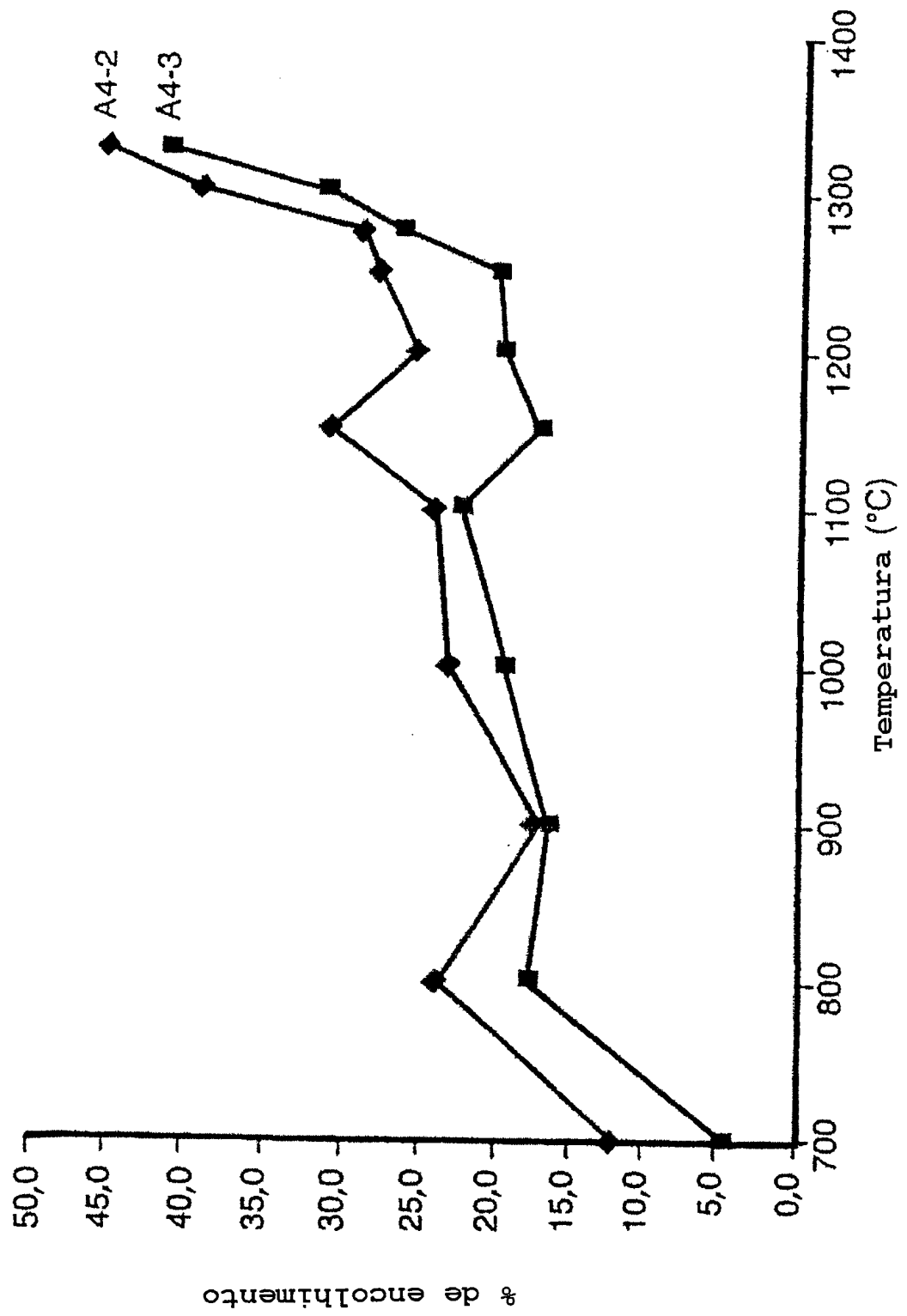
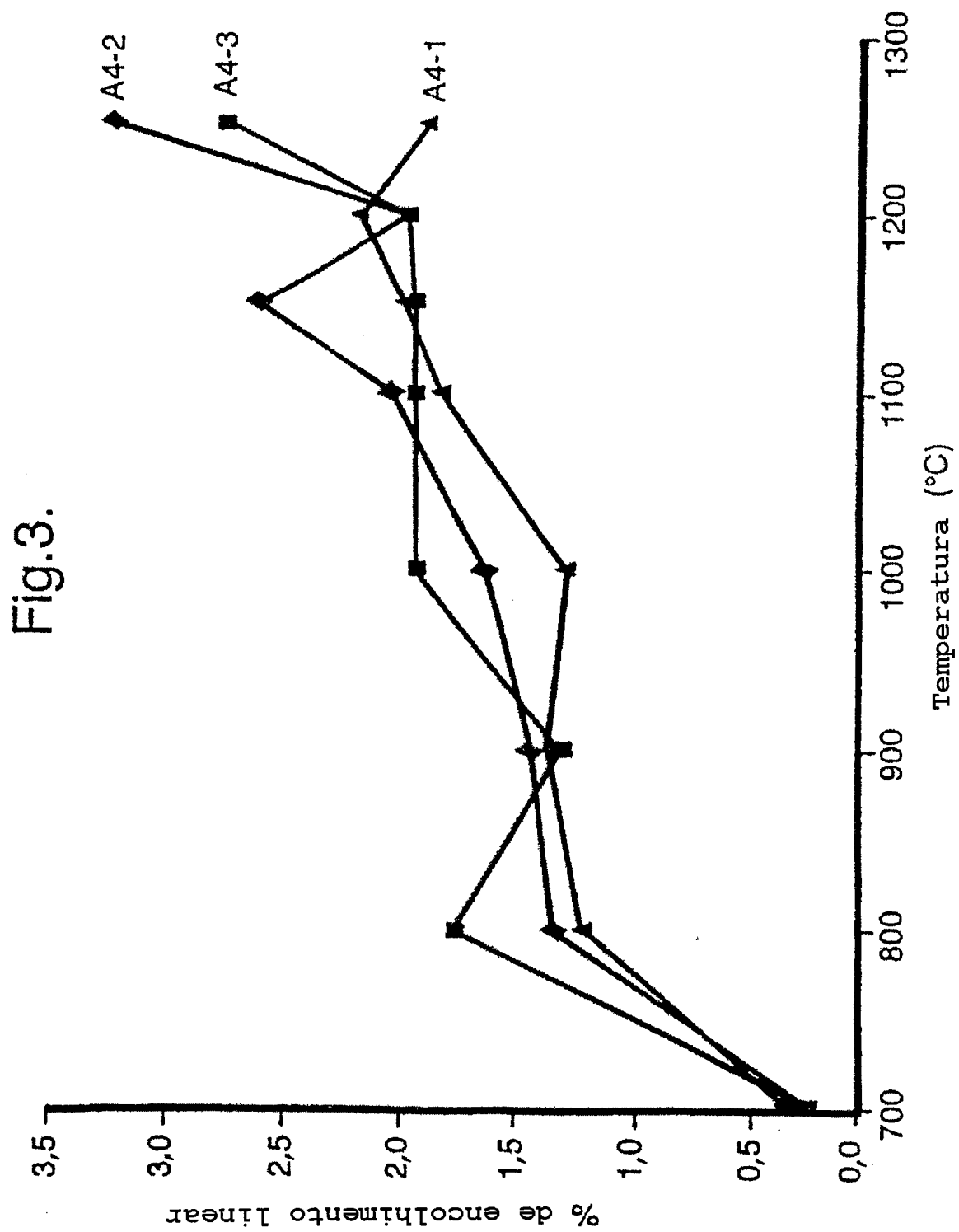


Fig.2.





RESUMO

"FIBRAS SALINAS SOLÚVEIS RESISTENTES À ALTA TEMPERATURA"

A presente invenção refere-se à uma fibra que possui uma temperatura máxima de uso de 1200°C ou maior, que compreende: $\text{SiO}_2 > 64,25\%$ em peso, $\text{CaO} > 18\%$ em peso, $\text{MgO} < 17\%$ em peso, e na qual a quantidade de MgO em % molar é maior do que a quantidade de CaO em % molar. Tais fibras possuem alta solubilidade e baixo empoeiramento.