

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 828 726**

51 Int. Cl.:

C03C 13/02 (2006.01)

C03C 3/087 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.04.2016 PCT/CN2016/078518**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.10.2016 WO16169408**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.04.2016 E 16782556 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.08.2020 EP 3287425**

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

30 Prioridad:

21.04.2015 CN 201510191134

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

27.05.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 828 726 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

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

- 5 Esta solicitud reivindica la prioridad de la Solicitud china 201510191134.0, presentada el 21 de abril de 2015 y titulada "Una composición de fibra de vidrio de alto rendimiento, fibra de vidrio y material compuesto a partir de la misma.

Campo de la invención

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

Antecedentes de la invención

- 15 La fibra de vidrio es un material de fibra inorgánica y se puede utilizar para reforzar resinas para producir materiales compuestos con buen rendimiento. Como material base de refuerzo para materiales compuestos avanzados, las fibras de vidrio de alto rendimiento se han utilizado originalmente principalmente en la industria de defensa nacional, tal como la industria aeronáutica, aeroespacial y militar. Con el progreso de la ciencia y la tecnología y el desarrollo de la economía, las fibras de vidrio de alto rendimiento se han utilizado ampliamente en campos civiles e industriales tales como motores, palas eólicas, recipientes a presión, oleoductos en alta mar, aparatos deportivos e industria automotriz.

- 25 Desde que la empresa estadounidense Owens Corning ("OC") desarrolló la fibra de vidrio S-2, diferentes países han desarrollado fibras de vidrio de alto rendimiento con diversas composiciones, p. ej. fibra de vidrio R desarrollada por la empresa francesa Saint-Gobain, la fibra de vidrio HiPer-tex por la empresa estadounidense OC y la fibra de vidrio de alta resistencia N.º 2 por el Nanjing Fiberglass Research & Design Institute, China. Las composiciones de vidrio de alto rendimiento originales estaban basadas en un sistema de $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ y una solución típica fue el vidrio S-2 de la empresa estadounidense OC. Sin embargo, la producción de vidrio S-2 es extremadamente difícil, ya que su temperatura de formación es de hasta 1571 °C y su temperatura de liquidus es de hasta 1470 °C y, por lo tanto, es difícil realizar una producción a escala industrial. Finalmente, OC detuvo la producción de fibra de vidrio S-2 y transfirió su patente a la empresa estadounidense AGY, que ha estado produciendo fibra de vidrio S y sus productos mejorados a pequeña escala.

- 35 Posteriormente, con el fin de disminuir la temperatura de fusión y la temperatura de formación del vidrio para satisfacer mejor las necesidades de la producción a gran escala en hornos con revestimiento refractario, las grandes empresas extranjeras desarrollaron sucesivamente vidrios de alto rendimiento basadas en un sistema de $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Las soluciones típicas fueron el vidrio R de la empresa francesa Saint-Gobain y el vidrio HiPer-tex de la empresa estadounidense OC, que suponían una compensación para la escala de producción al sacrificar algunas de las propiedades del vidrio. Sin embargo, como estas soluciones diseñadas eran demasiado conservadoras, especialmente el contenido de Al_2O_3 se mantuvo en más del 20 %, preferentemente el 25 %, la producción de vidrio continuó siendo extremadamente difícil. Aunque se logró una producción a pequeña escala en hornos con revestimiento refractario, la eficiencia de producción fue baja y la relación costo-rendimiento de los productos no fue alta. Por lo tanto, OC también detuvo la producción de fibra de vidrio HiPer-tex y transfirió su patente a la empresa europea 3B. Alrededor de 2007, OC adquirió el negocio de fibra de vidrio de Saint-Gobain y constituyó la empresa OCV. En consecuencia, la tecnología básica de la fibra de vidrio R se transfirió a OCV. El vidrio R tradicional es difícil de fibrizar ya que su temperatura de formación es de hasta aproximadamente 1410 °C y su temperatura de liquidus es de hasta 1330 °C, lo dificulta la atenuación del vidrio y, en consecuencia, realizar una producción industrial a gran escala.

- 50 Asimismo, existe un tipo mejorado de fibra de vidrio R, y su resistencia y módulo son mucho más altos que los de la fibra de vidrio E tradicional y sus condiciones de fusión y formación son mejores que las de la fibra de vidrio R tradicional. Sin embargo, este tipo de vidrio R tiene un alto riesgo de desvitrificación. Por otra parte, dado que se introduce demasiado Li_2O , no solo disminuye la estabilidad química del vidrio, sino que también aumenta significativamente el costo de la materia prima. Por tanto tampoco es adecuada para la producción industrial a gran escala.

- 60 La fibra de vidrio N.º 2 de alta resistencia comprende principalmente SiO_2 , Al_2O_3 y MgO , y también se introducen ciertas cantidades de Li_2O , B_2O_3 , CeO_2 y Fe_2O_3 . También tiene alta resistencia y módulo elevado y su temperatura de formación es de solo 1245 °C y su temperatura de liquidus es de 1320 °C. Ambas temperaturas son mucho más bajas que las de la fibra de vidrio S. Sin embargo, dado que su temperatura de formación es más baja que su temperatura de liquidus, lo cual es desfavorable para el control de la atenuación de la fibra de vidrio, la temperatura de formación debe aumentarse y deben usarse puntas de forma especial para evitar que ocurra un fenómeno de cristalización del vidrio en el proceso de atenuación de la fibra. Esto provoca dificultades en el control de la temperatura y también dificulta la realización de una producción industrial a gran escala.

Debido a la restricción en las condiciones de producción, es decir, la inadecuación para la producción industrial a gran escala, las fibras de vidrio de alto rendimiento disponibles en la actualidad son muy caras tanto por sus altos costos de producción como por sus precios de venta, lo que ha conducido a una producción muy pequeña de estas fibras. Se utilizan solo en campos de aplicación limitados, tales como el aeroespacial y el militar, y no pueden satisfacer las grandes demandas de los nuevos campos, tales como palas eólicas de alta potencia, conductos a alta presión y recipientes a presión.

Descripción detallada de la invención

La presente invención tiene como objetivo resolver el problema descrito anteriormente. El propósito de la presente invención es proporcionar una composición de fibra de vidrio de alto rendimiento que no solo pueda aumentar significativamente las propiedades mecánicas del vidrio respecto a las del vidrio R tradicional, sino que también reduzca en gran medida la viscosidad del vidrio y los riesgos de cristalización al lograr una menor temperatura de liquidus y temperatura de formación y una cantidad reducida de burbujas en comparación con el vidrio R tradicional, haciéndola más adecuada para la producción a gran escala en hornos con revestimiento refractario.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de fibra de vidrio que comprende los siguientes componentes expresados en porcentaje en peso:

SiO ₂	58,5-62,5 %
Al ₂ O ₃	14,5-17 %
CaO	11,8-14,5 %
MgO	8-10 %
Li ₂ O	>0,5 %, y ≤ 1 %
Na ₂ O	0,05-1 %
K ₂ O	0,05-1 %
Fe ₂ O ₃	0,05-1 %
TiO ₂	0,15-1,5 %

en donde, el intervalo de la relación en porcentaje molar C1 = Li₂O/Al₂O₃ es 0,105-0,22, el intervalo de la relación en porcentaje molar C2 = MgO/(CaO+MgO) es 0,435-0,55, el intervalo de la relación en porcentaje en peso C3 = (MgO+SrO)/CaO es 0,58-0,9, y en donde la dicha composición de fibra de vidrio comprende SrO en un contenido de 0,2-1,5 % expresado en porcentaje en peso;

En donde, el intervalo de la relación en porcentaje molar C2 = MgO/(CaO+MgO) es 0,44-0,53;

En donde, la composición comprende los siguientes componentes expresados en porcentaje en peso:

SiO ₂	59-62 %
Al ₂ O ₃	15-16,5 %
CaO	11,8-14,5 %
MgO	8-10 %
Li ₂ O	>0,6 %, y ≤ 1 %
Na ₂ O	0,05-1 %
K ₂ O	0,05-1 %
Fe ₂ O ₃	0,05-1 %
TiO ₂	0,15-1,5 %
SrO	0,2-1,5 %

en donde, el intervalo de la relación en porcentaje molar C1 = Li₂O/Al₂O₃ es 0,125-0,21, el intervalo de la relación en porcentaje molar C2 = MgO/(CaO+MgO) es 0,44-0,53, y el intervalo de la relación en porcentaje en peso C3 = (MgO+SrO)/CaO es 0,58-0,9.

En donde, la composición comprende los siguientes componentes expresados en porcentaje en peso:

SiO ₂	59-62 %
Al ₂ O ₃	15-16,5 %
CaO	11,8-14,5 %

MgO	8-10 %
Li ₂ O	>0,75 %, y ≤ 1 %
Na ₂ O	0,05-1 %
K ₂ O	0,05-1 %
Fe ₂ O ₃	0,05-1 %
TiO ₂	0,2-1,5 %
SrO	0,2-1,5 %

5 en donde, el intervalo de la relación en porcentaje molar $C1 = Li_2O/Al_2O_3$ es 0,155-0,21, el intervalo de la relación en porcentaje molar $C2 = MgO/(CaO+MgO)$ es 0,44-0,53, y el intervalo de la relación en porcentaje en peso $C3 = (MgO+SrO)/CaO$ es 0,58-0,9;

En donde, la composición comprende los siguientes componentes expresados en porcentaje en peso:

SiO ₂	59-62 %
Al ₂ O ₃	15-16,5 %
CaO	11,8-14,5 %
MgO	8-10 %
Li ₂ O	>0,5 %, y ≤ 1 %
Na ₂ O	0,05-1 %
K ₂ O	0,05-1 %
Fe ₂ O ₃	0,05-1 %
TiO ₂	0,15-1,5 %
SrO	0,2-1,5 %

10

en donde, el intervalo de la relación en porcentaje molar $C1 = Li_2O/Al_2O_3$ es 0,105-0,22, y el intervalo de la relación en porcentaje molar $C2 = MgO/(CaO+MgO)$ es 0,435-0,55, y el intervalo de la relación en porcentaje en peso $C3 = (MgO+SrO)/CaO$ es 0,58-0,9.

15

De acuerdo con otro aspecto de la invención, se proporciona una fibra de vidrio producida con dicha composición de fibra de vidrio.

20

De acuerdo con otro aspecto más de la invención, se proporciona un material compuesto que incorpora dicha fibra de vidrio.

25

Al introducir un contenido relativamente alto de Li₂O, configurando razonablemente la relación en porcentaje en peso entre CaO y MgO y las relaciones en porcentaje molar de $MgO/(CaO+MgO)$ y Li_2O/Al_2O_3 , y utilizando los efectos sinérgicos de Li₂O y Al₂O₃, Li₂O y MgO, así como de CaO y MgO, la composición de fibra de vidrio de la presente invención no solo puede aumentar significativamente las propiedades mecánicas del vidrio respecto a las del vidrio R tradicional, sino que también reduce en gran medida la viscosidad del vidrio y los riesgos de cristalización al lograr una menor temperatura de liquidus y temperatura de formación y una cantidad reducida de burbujas en comparación con el vidrio R tradicional, haciéndola más adecuada para la producción a gran escala en hornos con revestimiento refractario. Asimismo, los efectos técnicos favorables mencionados anteriormente se refuerzan aún más por la

30

composición de fibra de vidrio de la presente invención con una introducción selectiva de SrO en una cantidad apropiada y una utilización del efecto alcalinotérreo mixto ternario del CaO, MgO y SrO.

35

Específicamente, la composición de fibra de vidrio de acuerdo con la presente invención comprende los siguientes componentes expresados en porcentaje en peso:

SiO ₂	58,5-62,5 %
Al ₂ O ₃	14,5-17 %
CaO	11,8-14,5 %
MgO	8-10 %
Li ₂ O	>0,5 %, y ≤ 1 %
Na ₂ O	0,05-1 %
K ₂ O	0,05-1 %
Fe ₂ O ₃	0,05-1 %
TiO ₂	0,15-1,5 %

y SrO está presente en el intervalo de 0,2-1,5 %

- 5 en donde, el intervalo de la relación en porcentaje molar $C1 = \text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ es 0,105-0,22, el intervalo de la relación en porcentaje molar $C2 = \text{MgO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$ es 0,435-0,55, y el intervalo de la relación en porcentaje en peso $C3 = (\text{MgO}+\text{SrO})/\text{CaO}$ es 0,58-0,9.

El efecto y el contenido de cada componente en dicha fibra de vidrio se describe a continuación:

- 10 El SiO₂ es un óxido principal que forma la red de vidrio y tiene el efecto de estabilizar todos los componentes. En la composición de fibra de vidrio de la presente invención, el intervalo de contenido restringido de SiO₂ es 58,5-62,5 %. Un contenido demasiado bajo afectará a las propiedades mecánicas del vidrio; un contenido demasiado alto hará que la viscosidad del vidrio sea excesivamente alta, lo que dará como resultado problemas de fusión y clarificación. Preferentemente, el intervalo de contenido de SiO₂ puede ser de 59-62 %.

- 15 El Al₂O₃ es un óxido intermedio de la red de vidrio y un formador de vidrio condicional. Está presente en dos estados de coordinación, es decir, estado de coordinación cuatro (tetraédrico) y estado de coordinación seis (octaédrico). En un sistema de vidrio de alto rendimiento, existe típicamente un alto contenido de Al₂O₃, y la proporción entre [AlO₆] octaédrico aumentará a medida que crezca el contenido de Al₂O₃, provocando así un riesgo creciente de cristalización o separación de fases del vidrio. Los inventores descubren en una gran cantidad de experimentos e investigaciones que, en un sistema de vidrio de alto rendimiento, cuando hay suficiente oxígeno libre y muchos iones metálicos con alta intensidad de campo iónico, el Al₂O₃ puede tener un mejor efecto fluidificante en la etapa de fusión a alta temperatura y, en la etapa de formación de la fibra a temperatura más baja, puede entrar más Al₂O₃ en la red de vidrio en forma de [AlO₄] tetraédrico; al mismo tiempo, debido al efecto de acumulación de iones metálicos de alta resistencia, el Al₂O₃ puede reforzar la estructura reticular más eficazmente, reduciendo así los riesgos de cristalización a la vez que aumentan las propiedades mecánicas del vidrio. Las condiciones anteriores se pueden proporcionar mediante un contenido relativamente alto de Li₂O. De acuerdo con los hallazgos de los inventores, el Li₂O no solo puede proporcionar una cantidad considerable de oxígeno libre, sino también una fuerza de campo iónico alta que conduce a la formación de la estructura tetraédrica con más iones de aluminio, reforzando así la estructura reticular del vidrio. Por lo tanto, es muy importante determinar las cantidades apropiadas de Al₂O₃ y Li₂O y la relación entre las mismas.

- 35 Por lo tanto, en la composición de vidrio de acuerdo con la presente invención, el intervalo de contenido restringido de Al₂O₃ es 14,5-17 %, y el intervalo de contenido restringido de Li₂O es más de 0,5 % pero no más del 1 %, y el intervalo de la relación en porcentaje molar $C1 = \text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ es 0,105-0,22. Preferentemente, el intervalo de contenido de Al₂O₃ es 15-16,5 %, y el intervalo de contenido de Li₂O es más de 0,6 % pero no más de 1 %, y el intervalo de la relación en porcentaje molar $C1 = \text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ es 0,125-0,21. Más preferentemente, el intervalo de contenido de Li₂O es más de 0,75 % pero no más de 1 %, y el intervalo de la relación en porcentaje molar $C1 = \text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ es 0,155-0,21.

- 40 El CaO es un óxido modificador de la red de vidrio que está presente solo en el estado de coordinación seis. Esto tiene el efecto de regular la viscosidad del vidrio y controlar la cristalización del vidrio, y también puede mejorar la resistencia del vidrio, producir una tasa moderada de endurecimiento del vidrio fundido y acelerar la tasa de fibrización del vidrio. El MgO también es un óxido modificador de la red de vidrio presente tanto en el estado de coordinación cuatro (tetraédrico) como en el estado de coordinación seis (octaédrico). Esto también tiene el efecto de regular la viscosidad del vidrio y controlar la cristalización del vidrio, ayuda a aumentar el módulo del vidrio y, cuando el CaO se reemplaza parcialmente con MgO, puede producir una tasa moderada de endurecimiento del vidrio fundido.

- 50 Para un vidrio de alto rendimiento basado en un sistema de MgO-CaO-Al₂O₃-SiO₂, las fases cristalinas que contiene después de la cristalización del vidrio incluyen principalmente diópsido (CaMgSi₂O₆) y anortita (CaAl₂Si₂O₇). La relación molar de Ca²⁺/Mg²⁺ en la fórmula molecular del diópsido es 1. Se necesitan cantidades suficientes de Ca²⁺ y Mg²⁺ para que los cristales de diópsido crezcan de forma completa y rápida. De manera similar, los cristales de anortita necesitan un entorno rico en Ca²⁺ para poder crecer rápidamente. En la presente invención, la relación en

porcentaje en peso $C2 = \text{MgO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$ se introduce para medir y controlar la relación molar $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ con el fin de inhibir el crecimiento de estas dos fases de cristal simultáneamente. Los inventores han descubierto que, en un sistema de vidrio de alto rendimiento tradicional, la cantidad de los iones de Ca^{2+} frecuentemente es relativamente alta, por consiguiente una relación molar relativamente baja de $\text{MgO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$ es frecuentemente inferior a 0,43 e incluso inferior a 0,41. En tal caso, dado que la cantidad de iones de Ca^{2+} es suficiente para completar y conseguir un rápido crecimiento de las fases cristalinas, el crecimiento de las dos fases cristalinas no se puede inhibir simultáneamente, aunque haya un cambio en la relación de las dos fases cristalinas en los productos de cristalización finales.

En investigación posteriores, los inventores han descubierto inesperadamente que, en la composición de fibra de vidrio de la presente invención, cuando el intervalo de la relación molar de $C2 = \text{MgO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$ esta controlada para que sea 0,435-0,55, la temperatura de liquidus del vidrio y el grado de cristalización disminuyen significativamente. La disminución significativa del grado de cristalización de las fases cristalinas se manifiesta por una disminución notable en la intensidad de los picos de difracción de rayos X. Al mismo tiempo, las imágenes SEM muestran que los granos de cristal de dióxido cambian de una forma columnar o de barra a una forma de aguja larga y delgada y los granos de cristal se vuelven más pequeños y su integridad disminuye. Los inventores creen que esto se debe principalmente a que, con el aumento de la relación molar de $\text{MgO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$ y una cantidad creciente de iones de Mg^{2+} , habrá una escasez de iones de Ca^{2+} para una cristalización completa y rápida, y los procesos de cristalización del dióxido y de la anortita se verán entonces significativamente afectados, logrando así el efecto de inhibir simultáneamente la tendencia a la cristalización de las dos fases cristalinas. Al mismo tiempo, con el aumento de la relación molar de $\text{MgO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$, dado que el peso molecular del MgO es menor que el del CaO, cuando se utiliza MgO para reemplazar el CaO de la misma masa, el oxígeno proporcionado por el MgO es mucho más que el del CaO, lo que ayuda a que más iones de aluminio formen una coordinación tetraédrica, fortaleciendo así la red del sistema de vidrio y reduciendo aún más la tendencia a la cristalización. Sin embargo, la relación molar $\text{MgO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$ no debería ser demasiado alta, de lo contrario habrá un gran excedente de iones magnesio, lo que aumentará en cierta medida la tendencia a la cristalización de una nueva fase cristalina: forsterita ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$).

Por lo tanto, en la composición de fibra de vidrio de la presente invención, el intervalo de contenido restringido de CaO es 10,5-14,5 %, y el intervalo de contenido restringido de MgO es 8-10 %, y el intervalo de la relación molar $C2 = \text{MgO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$ es 0,435-0,55. Preferentemente, el intervalo de contenido del CaO es 11,8-14,5 %, y la relación molar $C2 = \text{MgO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$ es 0,44-0,53.

Tanto el K_2O como el Na_2O pueden reducir la viscosidad vítrea y son buenos agentes fluidificantes. La sustitución de Na_2O por K_2O manteniendo inalterada la cantidad total de óxidos de metales alcalinos, puede reducir la tendencia a la cristalización del vidrio, mejorar el rendimiento de la fibrización y también reducir la tensión superficial del vidrio fundido y mejorar el rendimiento de fusión del vidrio. Por lo tanto, en la composición de vidrio de la presente invención, los intervalos de contenido restringidos del Na_2O y del K_2O son 0,05-1 % respectivamente, para obtener un buen resultado.

La introducción de Fe_2O_3 facilita la fusión del vidrio y también puede mejorar el rendimiento de cristalización del vidrio. Sin embargo, dado que los iones férricos y los iones ferrosos tienen un efecto colorante, la cantidad introducida debe ser limitada. Por lo tanto, en la composición de fibra de vidrio de la presente invención, el intervalo de contenido restringido de Fe_2O_3 es 0,05-1 %.

El TiO_2 no solo puede reducir la viscosidad del vidrio a alta temperatura, sino que también tiene un cierto efecto fluidificante. Por lo tanto, en la composición de fibra de vidrio de la presente invención, el intervalo de contenido restringido de TiO_2 es 0,15-1,5 %.

Asimismo, se introduce una cantidad apropiada de SrO en la composición de fibra de vidrio de esta invención para fortalecer aún más los efectos técnicos beneficiosos mencionados anteriormente con el efecto alcalinotérreo mixto ternario del CaO, MgO y SrO. Los inventores han concluido a partir de una gran cantidad de investigaciones que, cuando sus relaciones son racionales, el efecto técnico del efecto alcalinotérreo mixto ternario del CaO, MgO y SrO es notablemente mejor que el efecto alcalinotérreo mixto binario del CaO y MgO. Esto se debe a que, a medida que participan más iones de metales alcalinotérreos con diferentes radios en el proceso de sustitución, más fácilmente se forma una estructura de apilamiento compacta y, por lo tanto, el vidrio tiene mejores propiedades mecánicas y de cristalización. Al mismo tiempo, considerando la correspondencia entre iones de diferentes tamaños, es apropiado controlar la relación entre la suma de SrO y MgO y CaO. Dado que los radios iónicos del Mg^{2+} , Ca^{2+} y Sr^{2+} secuencialmente se vuelven más grandes y sus intensidades de campo iónico se vuelven secuencialmente más bajas, para lograr una estructura de apilamiento compacta, la coincidencia entre los números de tres tipos de iones se vuelve muy importante. Lo que es particularmente digno de mención es que, se introduce una cantidad apropiada de SrO en la composición de fibra de vidrio de la presente invención y, mediante una relación racionalmente ajustada de $(\text{MgO}+\text{SrO})/\text{CaO}$, la tendencia y el grado de cristalización del vidrio. se puede controlar de forma eficaz.

En principio, la cristalización es un proceso de formación y crecimiento continuo de núcleos cristalinos, es decir, un proceso de movimiento y reestructuración de varios átomos en el vidrio. El sistema alcalinotérreo ternario diseñado

en la presente invención facilita la consecución de una estructura compacta de apilamiento del vidrio. Al mismo tiempo, dado que el radio iónico del Sr^{2+} es más grande, no solo es difícil que se muevan los propios iones de Sr^{2+} , sino que también pueden impedir efectivamente el movimiento y reestructuración de los iones de Mg^{2+} y Ca^{2+} en las mismas condiciones, logrando así el objetivo de inhibir la tendencia a la cristalización y reducir la velocidad de cristalización. Por lo tanto, a partir de la composición de fibra de vidrio de la presente invención se puede obtener un rendimiento de cristalización aún mejor.

La presente invención considera ampliamente el efecto alcalinotérreo mixto ternario del CaO , MgO y SrO y selecciona un contenido de SrO apropiado para poder lograr una temperatura liquidus más baja, un grado más bajo de cristalización y propiedades mecánicas superiores. Sin embargo, como el peso molecular del óxido de estroncio es relativamente alto, una adición excesiva de óxido de estroncio conducirá a un aumento de la densidad del vidrio, lo que tendrá un impacto negativo en la resistencia específica y el módulo específico de la fibra de vidrio. Por lo tanto, en la presente invención, el intervalo de contenido de SrO restringido es 0,2-1,5 %, y el intervalo de la relación en porcentaje en peso $\text{C3} = (\text{MgO} + \text{SrO}) / \text{CaO}$ es 0,58-0,9.

Asimismo, la composición de fibra de vidrio de la presente invención permite la existencia de una pequeña cantidad de flúor (F_2). Sin embargo, considerando el gran impacto negativo del flúor sobre el medio ambiente, normalmente no se agrega intencionalmente.

En la composición de fibra de vidrio de la presente invención, los efectos beneficiosos producidos por los intervalos seleccionados de los componentes mencionados anteriormente se explicarán mediante los datos experimentales específicos dados en los ejemplos proporcionados a continuación.

Los siguientes son ejemplos de intervalos de contenido preferidos de los componentes contenidos en la composición de fibra de vidrio de acuerdo con la presente invención.

Ejemplo preferido 1

La composición de fibra de vidrio de acuerdo con la presente invención comprende los siguientes componentes expresados en porcentaje en peso:

SiO_2	59-62 %
Al_2O_3	15-16,5 %
CaO	11,8-14,5 %
MgO	8-10 %
Li_2O	>0,6 %, $y \leq 1$ %
Na_2O	0,05-1 %
K_2O	0,05-1 %
Fe_2O_3	0,05-1 %
TiO_2	0,15-1,5 %
SrO	0,2-1,5 %

en donde, el intervalo de la relación en porcentaje molar $\text{C1} = \text{Li}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$ es 0,125-0,21, el intervalo de la relación en porcentaje molar $\text{C2} = \text{MgO} / (\text{CaO} + \text{MgO})$ es 0,44-0,53, y el intervalo de la relación en porcentaje en peso $\text{C3} = (\text{MgO} + \text{SrO}) / \text{CaO}$ es 0,58-0,9.

Ejemplo preferido 2

La composición de fibra de vidrio de acuerdo con la presente invención comprende los siguientes componentes expresados en porcentaje en peso:

SiO_2	59-62 %
Al_2O_3	15-16,5 %
CaO	11,8-14,5 %
MgO	8-10 %
Li_2O	>0,75 %, $y \leq 1$ %
Na_2O	0,05-1 %
K_2O	0,05-1 %
Fe_2O_3	0,05-1 %
TiO_2	0,2-1,5 %
SrO	0,2-1,5 %

en donde, el intervalo de la relación en porcentaje molar $C1 = \text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ es 0,155-0,21, el intervalo de la relación en porcentaje molar $C2 = \text{MgO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$ es 0,44-0,53, y el intervalo de la relación en porcentaje en peso $C3 = (\text{MgO}+\text{SrO})/\text{CaO}$ es 0,58-0,9.

5

Ejemplo preferido 3

La composición de fibra de vidrio de acuerdo con la presente invención comprende los siguientes componentes expresados en porcentaje en peso:

10

SiO_2	59-62 %
Al_2O_3	15-16,5 %
CaO	11,8-14,5 %
MgO	8-10 %
Li_2O	>0,5 %, y ≤ 1 %
Na_2O	0,05-1 %
K_2O	0,05-1 %
Fe_2O_3	0,05-1 %
TiO_2	0,15-1,5 %
SrO	0,2-1,5 %

en donde, el intervalo de la relación en porcentaje molar $C1 = \text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ es 0,105-0,22, y el intervalo de la relación en porcentaje molar $C2 = \text{MgO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$ es 0,435-0,55, y el intervalo de la relación en porcentaje en peso $C3 = (\text{MgO}+\text{SrO})/\text{CaO}$ es 0,58-0,9.

15

Realizaciones de la invención

Para aclarar mejor los propósitos, las soluciones técnicas y las ventajas de los ejemplos de la presente invención, las soluciones técnicas en los ejemplos de la presente invención se describen clara y completamente a continuación. Evidentemente, los ejemplos descritos en el presente documento son solo parte de los ejemplos de la presente invención y no son todos los ejemplos. Todos los demás ejemplos de realizaciones obtenidos por un experto en la materia basándose en los ejemplos de la presente invención sin realizar un trabajo creativo entrarán todos dentro del alcance de protección de la presente invención. Lo que debe quedar claro es que, siempre que no haya conflicto, los ejemplos y las características de los ejemplos de la presente solicitud se pueden combinar arbitrariamente entre sí.

25

El concepto básico de la presente invención es que los componentes de la composición de fibra de vidrio expresados en porcentaje en peso son: 58,5-62,5 % SiO_2 , 14,5-17 % Al_2O_3 , 11,8-14,5 % CaO , 8-10 % MgO , 0,5 % Li_2O ≤ 1 %, 0,05-1 % Na_2O , 0,05-1 % K_2O , 0,05-1 % Fe_2O_3 , 0,15-1,5 % TiO_2 y 0,2-1,5 % SrO ; en donde, el intervalo de la relación en porcentaje molar $C1 = \text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ es 0,105-0,22, el intervalo de la relación en porcentaje molar $C2 = \text{MgO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$ es 0,435-0,55, y el intervalo de la relación en porcentaje en peso $C3 = (\text{MgO}+\text{SrO})/\text{CaO}$ es 0,58-0,9. La composición de fibra de vidrio de acuerdo con los intervalos precedentes de la presente invención no solo pueda aumentar significativamente las propiedades mecánicas del vidrio respecto a las del vidrio R tradicional, sino que también reduce en gran medida la viscosidad del vidrio y los riesgos de cristalización al lograr una menor temperatura de liquidus y temperatura de formación y una cantidad reducida de burbujas en comparación con el vidrio R tradicional, haciéndola más adecuada para la producción a gran escala en hornos con revestimiento refractario.

30

35

Los valores del contenido específico del SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Li_2O , Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 , TiO_2 y SrO en la composición de fibra de vidrio de la presente invención se seleccionan para ser usados en los ejemplos, que se comparan con las propiedades de los vidrios E y R tradicionales en términos de los siguientes seis parámetros de propiedades,

40

- (1) Temperatura de formación, la temperatura a la cual se funde el vidrio tiene una viscosidad de 10^3 poise.
- (2) Temperatura de liquidus, la temperatura a la que los núcleos cristalinos comienzan a formarse cuando el vidrio fundido se enfría, es decir, la temperatura límite superior para la cristalización del vidrio.
- (3) Valor ΔT , que es la diferencia entre la temperatura de formación y la temperatura de liquidus e indica el intervalo de temperatura al cual se puede realizar el estirado de la fibra.
- (4) Resistencia a la tracción, la resistencia a la tracción máxima que la fibra de vidrio puede soportar sin romperse, que se mide según la norma ASTM2343.
- (5) Módulo de Young, el módulo elástico longitudinal que define la capacidad del vidrio para resistir la deformación elástica, que se mide según la norma ASTM2343.
- (6) Cantidad de burbujas, que se determinará aproximadamente en un procedimiento establecido de la siguiente

45

50

manera: Utilizar moldes específicos para comprimir los materiales del lote en cada ejemplo en muestras de la misma dimensión, los cuales se colocarán en la plataforma de muestras de un microscopio de alta temperatura. Calentar las muestras de vidrio de acuerdo con los procedimientos estándar hasta la temperatura espacial preestablecida de 1500 °C y luego enfriarlas directamente en la platina de enfriamiento del microscopio a la temperatura ambiente sin conservación del calor. Finalmente, examinar cada una de las muestras de vidrio bajo un microscopio de luz polarizada para determinar la cantidad de burbujas en cada muestra. Una burbuja se identifica de acuerdo con una amplificación específica del microscopio.

Los seis parámetros mencionados anteriormente y los métodos para medirlos son bien conocidos por los expertos en la materia. Por lo tanto, los parámetros mencionados anteriormente se pueden usar de manera efectiva para explicar las propiedades de la composición de fibra de vidrio de la presente invención.

Los procedimientos específicos para los experimentos son los siguientes: Cada componente puede adquirirse de las materias primas adecuadas; las materias primas se mezclan en las proporciones adecuadas para que cada componente alcance el porcentaje en peso final esperado; el lote mezclado se funde y clarifica; a continuación el vidrio fundido se extrae a través de las puntas de los cojinetes, formando así la fibra de vidrio; la fibra de vidrio se atenúa sobre la pinza giratoria de una bobinadora para formar tortas o paquetes. Obviamente, se pueden usar métodos convencionales para procesar aún más estas fibras de vidrio para cumplir con los requisitos esperados.

Las comparaciones de los parámetros de las propiedades de los ejemplos mencionados anteriormente y otros ejemplos de la composición de fibra de vidrio de la presente invención con los del vidrio E tradicional, el vidrio R tradicional y el vidrio R mejorado se presentan a continuación a modo de tabla, en donde los contenidos de los componentes de la composición de fibra de vidrio se expresan en porcentaje en peso. Lo que debe quedar claro es que la cantidad total de los componentes en los ejemplos es ligeramente inferior al 100 %, y debe entenderse que la cantidad restante son trazas de impurezas o una pequeña cantidad de componentes que no se pueden analizar.

Tabla 1

		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	Vidrio E tradicional	Vidrio R tradicional	Vidrio R mejorado
Componente	SiO ₂	61,2	60,6	61,0	60,2	61,6	61,0	60,5	54,16	60	58
	Al ₂ O ₃	15,7	15,7	15,8	16,1	15,7	15,4	15,4	14,32	25	17,9
	CaO	12,0	11,8	12,0	13,4	12,2	13,2	13,8	22,12	9	14,4
	MgO	8,7	9,1	8,7	8,3	8,5	8,4	8,3	0,41	6	8,5
	SrO	0,5	1,0	1,5	0	0	0	0	0	0	0
	B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	7,6	0	0
	Na ₂ O	0,21	0,21	0,21	0,26	0,21	0,21	0,21	0,45	cantidad traza	0,1
	K ₂ O	0,13	0,13	0,13	0,08	0,13	0,13	0,13	0,25	cantidad traza	0,6
	Li ₂ O	0,61	0,51	0,71	0,84	0,91	0,81	0,76	0	0	0
	Fe ₂ O ₃	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,35	cantidad traza	cantidad traza
	TiO ₂	0,42	0,42	0,42	0,34	0,37	0,37	0,42	0,34	cantidad traza	0,2
Relación	C1	0,132	0,110	0,153	0,177	0,197	0,179	0,168	0	0	0
	C2	0,504	0,519	0,504	0,464	0,494	0,471	0,457	0,025	0,483	0,453
	C3	0,76	0,85	0,85	0,62	0,70	0,63	0,60	0,02	0,67	0,59
Parámetro	Temperatura de formación/°C	1280	1282	1278	1277	1276	1279	1278	1175	1430	1289
	Temperatura de liquidus/°C	1198	1200	1197	1196	1196	1198	1200	1075	1350	1280
	ΔT/°C	82	82	81	81	80	81	78	100	80	9
	Resistencia a la tracción/MPa	2610	2560	2670	2620	2650	2630	2580	1790	2490	2410
	Módulo de Young/GPa	89,1	89,0	89,3	89,7	89,6	89,5	89,3	74,0	88,7	87,5
	Cantidad de burbujas/pcs	10	12	9	6	4	6	9	3	30	25

Se puede ver en los valores de la tabla anterior que, en comparación con el vidrio R tradicional y el vidrio R mejorado, la composición de fibra de vidrio de la presente invención tiene las siguientes ventajas: (1) temperatura de liquidus mucho más baja, lo que ayuda a reducir el riesgo de cristalización y aumenta la eficacia del estiramiento de las fibras; (2) propiedades mecánicas significativamente mejoradas; (3) una cantidad mucho menor de burbujas, lo que indica una mejora significativa de la calidad del vidrio fundido de acuerdo con la presente invención. Específicamente, en comparación con el vidrio R, la composición de fibra de vidrio de la presente invención ha logrado un gran avance en términos de control del riesgo de cristalización y mejora de las propiedades mecánicas con una cantidad significativamente reducida de burbujas en las mismas condiciones. Por lo tanto, en comparación con el vidrio R tradicional y el vidrio R mejorado, la solución técnica general de la presente invención permite lograr más fácilmente la producción industrial a gran escala.

Al introducir un contenido relativamente alto de Li_2O , configurando razonablemente la relación en porcentaje en peso entre CaO y MgO y las relaciones en porcentaje molar de $\text{MgO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$ y $\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, y utilizando los efectos sinérgicos de Li_2O y Al_2O_3 , Li_2O y MgO , así como de CaO y MgO , la composición de fibra de vidrio de la presente invención no solo puede aumentar significativamente las propiedades mecánicas del vidrio respecto a las del vidrio R tradicional, sino que también reduce en gran medida la viscosidad del vidrio y los riesgos de cristalización al lograr una menor temperatura de liquidus y temperatura de formación y una cantidad reducida de burbujas en comparación con el vidrio R tradicional, haciéndola más adecuada para la producción a gran escala en hornos con revestimiento refractario.

La composición de fibra de vidrio de acuerdo con la presente invención puede usarse para fabricar fibras de vidrio que tengan las excelentes propiedades mencionadas anteriormente.

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

Finalmente, lo que debe quedar claro es que, en este texto, el término “contiene”, “comprende” o cualquier otra variante pretenden significar “incluir no exclusivamente” de manera que cualquier proceso, método, artículo o equipo que contenga una serie de factores debe incluir no solo dichos factores, sino también otros factores que no se enumeran explícitamente, o que también incluyen factores intrínsecos de dicho proceso, método, objeto o equipo. Sin más limitaciones, los factores definidos por la frase “contienen un/una...” no descartan que existan otros mismos factores en el proceso, método, artículo o equipo que incluyan dichos factores.

Los ejemplos anteriores se proporcionan únicamente con el propósito de ilustrar en lugar de limitar las soluciones técnicas de la presente invención. Aunque la presente invención se describe en detalle por medio de los ejemplos mencionados anteriormente, el experto en la materia entenderá que también se pueden realizar modificaciones a las soluciones técnicas incorporadas por todos los ejemplos mencionados anteriormente o hacer una sustitución equivalente a algunas de las características técnicas. Sin embargo, tales modificaciones o sustituciones no harán que las soluciones técnicas resultantes se desvíen sustancialmente de los intervalos de las soluciones técnicas incorporadas respectivamente en todos los ejemplos de la presente invención.

Aplicabilidad industrial de la invención

La composición de fibra de vidrio de acuerdo con la presente invención no solo puede aumentar significativamente las propiedades mecánicas del vidrio respecto a las del vidrio R tradicional, sino que también reduce en gran medida la viscosidad del vidrio y los riesgos de cristalización al lograr una menor temperatura de liquidus y temperatura de formación y una cantidad reducida de burbujas en comparación con el vidrio R tradicional, haciéndola más adecuada para la producción a gran escala en hornos con revestimiento refractario. En comparación con los vidrios de alto rendimiento actuales, la composición de fibra de vidrio de la presente invención ha logrado un gran avance en términos de resistencia a la tracción, rendimiento de cristalización y módulo de Young con propiedades mecánicas significativamente mejoradas y cantidad reducida de burbujas en las mismas condiciones. Por lo tanto, la solución técnica general de la presente invención permite lograr más fácilmente la producción industrial a gran escala de fibra de vidrio de alto rendimiento.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de fibra de vidrio, caracterizada por que, comprende los siguientes componentes expresados en porcentaje en peso:

5

SiO ₂	58,5-62,5 %
Al ₂ O ₃	14,5-17 %
CaO	11,8-14,5 %
MgO	8-10 %
Li ₂ O	>0,5 %, y ≤1 %
Na ₂ O	0,05-1 %
K ₂ O	0,05-1 %
Fe ₂ O ₃	0,05-1 %
TiO ₂	0,15-1,5 %
SrO	0,2-1,5 %

en donde, el intervalo de la relación en porcentaje molar C1 = Li₂O/Al₂O₃ es 0,105-0,22, y el intervalo de la relación en porcentaje molar C2 = MgO/(CaO+MgO) es 0,435-0,55, y el intervalo de la relación en porcentaje en peso C3 = (MgO+SrO)/CaO es 0,58-0,9.

10

2. La composición de fibra de vidrio de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que, el intervalo de la relación en porcentaje molar C2 = MgO/(CaO+MgO) es 0,44-0,53.

15

3. La composición de fibra de vidrio de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que, comprende los siguientes componentes expresados en porcentaje en peso:

SiO ₂	59-62 %
Al ₂ O ₃	15-16,5 %
CaO	11,8-14,5 %
MgO	8-10 %
Li ₂ O	>0,6 %, y ≤1 %
Na ₂ O	0,05-1 %
K ₂ O	0,05-1 %
Fe ₂ O ₃	0,05-1 %
TiO ₂	0,15-1,5 %
SrO	0,2-1,5 %

20

en donde, el intervalo de la relación en porcentaje molar C1 = Li₂O/Al₂O₃ es 0,125-0,21, y el intervalo de la relación en porcentaje molar C2 = MgO/(CaO+MgO) es 0,44-0,53.

4. La composición de fibra de vidrio de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que, comprende los siguientes componentes expresados en porcentaje en peso:

25

SiO ₂	59-62 %
Al ₂ O ₃	15-16,5 %
CaO	11,8-14,5 %
MgO	8-10 %
Li ₂ O	>0,75 %, y ≤1 %
Na ₂ O	0,05-1 %
K ₂ O	0,05-1 %
Fe ₂ O ₃	0,05-1 %
TiO ₂	0,2-1,5 %
SrO	0,2-1,5 %

en donde, el intervalo de la relación en porcentaje molar C1 = Li₂O/Al₂O₃ es 0,155-0,21, y el intervalo de la relación en porcentaje molar C2 = MgO/(CaO+MgO) es 0,44-0,53.

5. La composición de fibra de vidrio de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que, comprende los siguientes componentes expresados en porcentaje en peso:

SiO ₂	59-62 %
Al ₂ O ₃	15-16,5 %
CaO	11,8-14,5 %
MgO	8-10 %
Li ₂ O	>0,5 %, y ≤1 %
Na ₂ O	0,05-1 %
K ₂ O	0,05-1 %
Fe ₂ O ₃	0,05-1 %
TiO ₂	0,15-1,5 %
SrO	0,2-1,5 %

5 en donde, el intervalo de la relación en porcentaje molar $C1 = Li_2O/Al_2O_3$ es 0,105-0,22, y el intervalo de la relación en porcentaje molar $C2 = MgO/(CaO+MgO)$ es 0,435-0,55, y el intervalo de la relación en porcentaje en peso $C3 = (MgO+SrO)/CaO$ es 0,58-0,9.

10 6. Una fibra de vidrio, caracterizada por que, se produce a partir de cualquiera de las composiciones de fibra de vidrio descritas en las reivindicaciones 1 a 5.

7. Un material compuesto, caracterizado por que, incorpora la fibra de vidrio descrita en la reivindicación 6.