

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 988 665**

51 Int. Cl.:

C03C 3/091 (2006.01)

C03C 13/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.01.2020** **PCT/FR2020/050024**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.07.2020** **WO20144434**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.01.2020** **E 20705411 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2024** **EP 3908557**

54 Título: **Fibras minerales**

30 Prioridad:

08.01.2019 FR 1900147

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

21.11.2024

73 Titular/es:

SAINT-GOBAIN ISOVER (100.0%)
Tour Saint-Gobain12 Place de l'Iris
92400 Courbevoie, FR

72 Inventor/es:

CLAIREAUX, CORINNE

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 988 665 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

Fibras minerales

5 La presente invención se refiere al campo de las fibras minerales artificiales. Más concretamente, se refiere a fibras minerales destinadas a la fabricación de materiales de aislamiento térmico. Se refiere en particular a las fibras minerales vítreas para aplicaciones de protección contra incendios.

10 La resistencia al fuego de un elemento de construcción corresponde al periodo de tiempo durante el cual el elemento conserva su función portante, garantiza la ignifugación y conserva su función de aislamiento térmico. La prueba de fuego estándar consiste generalmente en un aumento de temperatura según la norma ISO 834, basada en la curva de temperatura de un fuego de celulosa. Sin embargo, esta curva no es representativa de los incendios con hidrocarburos. Para simular incendios relacionados con productos petrolíferos como los que pueden producirse en plataformas marinas, en la industria petroquímica o en túneles de carretera, se aplica la curva de hidrocarburos descrita en la norma EN 1363-1. Se diferencia de la curva de la celulosa por un aumento de temperatura mucho más brusco y una temperatura final más elevada. El documento WO 97/49.643 A1 divulga composiciones de fibras de vidrio.

15 El objeto de la presente invención consiste pues en proponer una composición de fibras minerales vítreas que se basa en el sistema cuaternario $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-B}_2\text{O}_3$, con una resistencia al fuego mejorada.

20 Esta composición también se debe poder convertir en fibras mediante los procesos empleados convencionalmente, como el proceso de estirado por chorro o el proceso de formación de fibras sobre rotores. La progresión de la formación de fibras mediante estos procesos es óptima cuando el material fundido tiene una viscosidad de 1,5 poises. Además, la temperatura ideal de formación de fibras, a la que debe alcanzarse esta viscosidad ($T_{\text{fib}} \approx T_{\log 1,5}$), se sitúa entre 1320 y 1420 °C. Como la temperatura no es ni perfectamente constante en el tiempo ni perfectamente uniforme durante la formación de fibras, es necesaria una diferencia suficiente entre la temperatura de formación de fibras (T_{fib}) y la temperatura de liquidus (T_{liq}) para evitar cualquier problema de desvitrificación durante la formación de fibras. Esta diferencia, denominada intervalo de formación de fibras, debe ser de al menos 30 °C.

25 Además, la naturaleza biosoluble es, como para todas las fibras minerales artificiales, un criterio importante para las fibras minerales según la invención. Las fibras minerales deben poder disolverse rápidamente en un medio fisiológico para evitar cualquier riesgo patógeno potencial vinculado a la posible acumulación de las fibras más finas en el organismo por inhalación. Para ello, la composición según la invención debe satisfacer en particular un índice de carcinogenicidad (KI), definido en la norma técnica TRGS 905, superior o igual a 40.

30 Por consiguiente, la presente invención se refiere a fibras minerales como se definen en la reivindicación independiente 1.

35 A lo largo del presente texto, el contenido se expresa como porcentaje en peso, a menos que se indique otra cosa.

40 Dichas composiciones permiten satisfacer simultáneamente los criterios exigidos de biosolubilidad, de resistencia mejorada al fuego (en particular al fuego de hidrocarburos) y de procesabilidad ($T_{\text{fib}} \approx T_{\log 1,5}$ entre 1320 y 1420 °C y $T_{\text{fib}} - T_{\text{liq}}$ superior a 30 °C). Estas propiedades se han podido obtener, en particular, gracias a una optimización de las proporciones entre los distintos óxidos.

45 Las fibras minerales según la invención son fibras vítreas, es decir que tienen una fase vítrea predominante (al menos 50 %), en general superior al 90 %, incluso superior al 99 % en peso, o incluso al 100 %, a diferencia de las fibras cerámicas, que son cristalinas. La proporción de fases vítreas y cristalinas en las fibras minerales puede determinarse mediante difracción de rayos X (XRD).

50 Las composiciones de fibras minerales según la invención se basan en el sistema cuaternario $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-B}_2\text{O}_3$, es decir que la suma de los contenidos de SiO_2 , CaO , MgO y B_2O_3 representa al menos el 92 %, en particular al menos el 95 %, de la composición. Preferiblemente, la suma de los contenidos de SiO_2 , CaO , MgO , B_2O_3 y R_2O representa al menos el 95 %, en particular al menos el 97 %, incluso al menos el 98 %, de la composición de fibras minerales.

55 El contenido de sílice (SiO_2) está comprendido entre el 55 %, en particular el 56 %, incluso el 56,6 %, y el 60 %, en particular el 59,5 %, incluso el 59 %. Un contenido superior al 60 % puede reducir la biosolubilidad de las fibras minerales. Un contenido inferior al 55 % puede afectar desfavorablemente a la viscosidad de la composición a las temperaturas de formación de fibras.

60 El contenido de cal (CaO) se sitúa en un intervalo que abarca del 25 %, en particular del 25,5 %, al 29,0 %, en particular al 28,5 %, incluso al 28 %. Un contenido inferior al 25 % puede aumentar la temperatura del liquidus.

65 La magnesia (MgO) contribuye a la resistencia al fuego de las fibras minerales. El contenido de MgO se sitúa en un intervalo que abarca del 1 % (o 1,0 %), en particular del 2 %, incluso del 3 %, al 10 % (o 10,0 %), incluso al 9,5 % o 9,0 %.

La relación molar $\text{CaO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$ es de 0,70 a 0,75. Fuera de este intervalo, la resistencia al fuego puede resultar insuficiente.

5 El óxido de boro (B_2O_3) contribuye a la resistencia al fuego de las fibras minerales. El contenido de B_2O_3 es del 1 % (o el 1,0 %), en particular el 1,5 %, incluso el 2 %, y el 6 %, en particular el 5,5 %, incluso el 5 %. Por encima del 6 %, la viscosidad a las temperaturas de formación de fibras puede reducirse.

10 La relación molar $\text{CaO}/(\text{CaO}+\text{B}_2\text{O}_3)$ es preferiblemente de 0,75 a 0,95, en particular de 0,78 a 0,91, con el fin de disminuir la temperatura del liquidus y ampliar aún más el intervalo de formación de fibras.

15 El contenido total de óxidos de metales alcalinos (R_2O), en particular óxido de sodio (Na_2O) y óxido de potasio (K_2O), se encuentra dentro de un intervalo de hasta el 2,5 %, en particular hasta el 2,0 %. El contenido de Na_2O es ventajosamente del 0,1 %, en particular del 0,5 %, o 0,6 %, al 2,0 %. El contenido de K_2O por su parte es ventajosamente como máximo del 1,0, incluso del 0,5 %, o incluso del 0,1 %. Preferiblemente, la lana mineral no contiene óxidos de metales alcalinos distintos del Na_2O y el K_2O . No obstante, puede contener pequeñas cantidades de Li_2O , a veces presente como impureza en ciertos materiales de partida.

20 La relación molar $\text{R}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ es de 0,20 a 0,60, en particular de 0,23 a 0,54. Sin querer ceñirse a ninguna teoría, se supone que, en el ámbito de las composiciones según la invención, el boro actúa principalmente como formador de redes cuando la relación molar $\text{R}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ es de 0,20 a 0,60. Esto tiene el efecto de aumentar la viscosidad a las temperaturas de formación de fibras de las composiciones según la invención, conservando al mismo tiempo un contenido significativo de óxido de boro que mejora la resistencia al fuego.

25 El contenido de alúmina (Al_2O_3) es inferior o igual al 2,5 %, en particular del 0,1 %, incluso el 0,4 % o el 0,5 %, al 2,4 %, incluso el 2,3 %. Un contenido superior al 2,5 % puede afectar a la biosolubilidad de las fibras.

30 La relación molar $(\text{B}_2\text{O}_3-\text{R}_2\text{O})/(\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3)$ es superior a 0,050, preferiblemente superior a 0,055. Esta proporción permite garantizar una buena resistencia al fuego, en particular en caso de presencia no despreciable de alúmina en la composición.

35 La composición de fibra mineral según la invención también puede contener P_2O_5 , en particular en contenidos que posiblemente se extiendan hasta el 3 %, de hecho incluso hasta el 1,2 %, con el fin de aumentar la biosolubilidad a pH neutro.

40 La composición según la invención también puede comprender otros elementos presentes en particular como impurezas inevitables. Puede contener óxido de titanio (TiO_2) en una proporción que puede llegar al 3 %, en particular del 0,1 al 2,0 %, e incluso al 1,0 %. Del mismo modo, el óxido de hierro (expresado en forma de Fe_2O_3) puede estar presente con un contenido de hasta el 3 %, en particular del 0,1 al 2,0 %, e incluso del 1,0 %.

Huelga decir que los diferentes intervalos preferidos descritos anteriormente en el presente documento pueden combinarse libremente entre sí, por lo que por motivos de concisión, no se pueden listar todas las diferentes combinaciones.

45 A continuación en el presente documento se describen algunas combinaciones preferidas.

Según una realización preferida, las fibras minerales según la invención presentan una composición química que comprende los siguientes constituyentes, en porcentajes en peso:

50 SiO_2 del 56 al 59,5 %, en particular del 56,6 al 59 %,

CaO del 25 al 28,5 %, en particular del 25,5 al 28 %,

55 MgO del 2 al 9,5 %, en particular del 3 al 9 %,

B_2O_3 del 1,5 al 5,5 %, en particular del 2 al 5 %,

R_2O hasta el 2,0 %,

60 Al_2O_3 del 0,1 al 2,5 %, en particular del 0,5 al 2,5 %,

una relación molar $\text{CaO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$ de 0,70 a 0,75,

una relación molar $(\text{B}_2\text{O}_3-\text{R}_2\text{O})/(\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3)$ superior a 0,050.

65

Otro objeto de la invención es un proceso para obtener fibras minerales según la invención, que comprende una etapa de fundir una mezcla vitrificable que posee sustancialmente la misma composición química que la de dichas fibras minerales; y, a continuación, una etapa de formación de fibras, en particular mediante un proceso de estirado por chorro o un proceso de formación de fibras sobre rotores.

5 La etapa de fusión permite obtener un baño de material fundido a partir de una mezcla vitrificable. La mezcla vitrificable comprende diversos materiales de partida naturales y/o artificiales, por ejemplo, arena de sílice, fonolita, dolomita, carbonato de sodio, etc.

10 La etapa de fusión puede realizarse de diversas maneras conocidas, en particular mediante fusión en un horno de combustible o mediante fusión eléctrica.

El horno de combustible comprende al menos un quemador superior (las llamas se colocan por encima del baño de material fundido y calientan el mismo mediante radiación) o sumergido (las llamas se crean directamente dentro del baño de material fundido). El quemador, o cada quemador, puede abastecerse con diversos combustibles, tales como gas natural o fuel-oil.

Por "fusión eléctrica" se entiende que la mezcla vitrificable se funde por efecto Joule usando electrodos sumergidos en el baño de material fundido, excluyendo cualquier uso de otros medios de calentamiento, tales como llamas. La mezcla vitrificable normalmente se distribuye de manera homogénea sobre la superficie del baño de material fundido con la ayuda de un dispositivo mecánico y por tanto, constituye un blindaje térmico que limita la temperatura por encima del baño de material fundido, de manera que no siempre es necesaria la presencia de una superestructura. Los electrodos pueden suspenderse de manera que se introduzcan en el baño de material fundido desde arriba, instalarse en el fondo o instalarse en las paredes laterales del tanque. Normalmente se prefieren las dos primeras opciones para los tanques de gran tamaño para distribuir de manera óptima el calentamiento del baño de material fundido. Preferiblemente, los electrodos son de molibdeno, o incluso opcionalmente de óxido de estaño. El paso del electrodo de molibdeno por el fondo se realiza preferiblemente mediante un portaelectrodos de acero refrigerado por agua.

30 La etapa de fusión también puede emplear tanto la fusión por combustible como la fusión eléctrica, por ejemplo empleando un horno alimentado por combustible que también esté equipado con electrodos en las paredes laterales utilizados para acelerar la fusión de la mezcla vitrificable.

La etapa de formación de fibras se realiza preferiblemente mediante el proceso de estirado por chorro o mediante el proceso de formación de fibras sobre rotores. El proceso de estirado por chorro, también conocido como proceso Sillan, descrito por ejemplo en el documento CA 1.281.188, consiste en transportar el material fundido a través de una o más boquillas para formar un filamento primario. A continuación, los filamentos primarios se atenúan con ayuda de una corriente de gas de alta velocidad para obtener las fibras minerales.

40 El proceso de formación de fibras sobre rotores, también denominado formación de fibras en cascada y descrito, por ejemplo, en el documento WO 92/06.047, consiste en verter el material fundido sobre un conjunto de rotores montados de forma que giren alrededor de diferentes ejes, sustancialmente horizontales. Los rotores están dispuestos de tal manera que, cuando están girando, el material fundido vertido sobre la periferia del rotor superior del conjunto de rotores se proyecta sobre la periferia del rotor siguiente, y luego sucesivamente sobre la periferia de cada rotor siguiente. Las fibras minerales se proyectan por la fuerza centrífuga desde el rotor o cada rotor y se recogen.

Las fibras obtenidas pueden unirse entre sí mediante un compuesto aglutinante pulverizado en su superficie, antes de recibirse y moldearse para obtener diversos productos de lana mineral, como rollos o paneles. Los productos de lana mineral unidos de este modo comprenden preferiblemente como máximo un 10 % en peso seco de aglutinante, con respecto al total del peso del aglutinante y de las fibras minerales.

50 Para obtener una resistencia térmica aún mayor, la lana mineral comprende ventajosamente un compuesto de fósforo, preferiblemente pulverizado al mismo tiempo que el compuesto aglutinante. El compuesto de fósforo puede ser inorgánico, como se describe en la solicitud WO 01/68546, o parcialmente orgánico, por ejemplo un oligómero o polímero del tipo poli(ácido fosfónico o fosfórico o éster), como se enseña en la solicitud WO 2006/103.375.

Otro objeto de la invención es un producto de aislamiento térmico que comprende fibras minerales según la invención. Dicho producto se suministra, en particular, en forma de rollos o paneles. También puede suministrarse en forma de fibras sueltas no unidas. Puede emplearse, por ejemplo, en edificios, en la industria o en medios de transporte, en particular ferroviarios o marítimos. Está especialmente indicado para aplicaciones en las que puede verse sometido a temperaturas elevadas, ya sea de forma continua (aislamiento de estufas u hornos domésticos o industriales, o de tuberías de transporte de fluidos) o involuntaria en una función de protección contra incendios (puertas cortafuegos, aislamiento de embarcaciones, de túneles o de plataformas marinas, etc.). De forma más general, el producto según la invención puede emplearse para aislar térmicamente edificios terciarios o residenciales (comunitarios o individuales) de cualquier tipo. Puede utilizarse, por ejemplo, en sistemas de aislamiento exterior, para el aislamiento de casas con estructura de madera, en paneles de tipo sándwich, en conductos de ventilación, etc.

Los ejemplos a continuación proporcionan una ilustración no limitante de la invención.

Se prepararon ejemplos de vidrios (ejemplo 1 según la invención y ejemplos comparativos 2 a 6), cuyas composiciones en peso se presentan en la tabla 1. En esta tabla, los constituyentes se expresan en porcentaje en peso, y las relaciones $\text{CaO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$ y $(\text{B}_2\text{O}_3-\text{R}_2\text{O})/(\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3)$ se expresan en moles.

El intervalo de formación de fibras corresponde a la diferencia entre la temperatura de formación de fibras, a la que la composición tiene que presentar una viscosidad de aproximadamente 1,5 poises, y la temperatura de liquidus ($T_{\text{fib}}-T_{\text{liq}} \approx T_{\log 1,5}-T_{\text{liq}}$).

El pandeo se determina mediante un análisis termomecánico. Los vidrios obtenidos se reducen a polvo de vidrio, cuyo tamaño de partícula es inferior a 40 μm . Cada polvo de vidrio se compacta en forma de gránulos cilíndricos con un diámetro de 5 mm y una altura de aproximadamente 1 cm y con una densidad igual al 64 % de la del vidrio. El pandeo, expresado en porcentaje, corresponde a la variación de la altura de un granulado de polvo de vidrio sometido a un gradiente de 10 K/min desde la temperatura ambiente hasta 1100 °C, con respecto a la altura inicial del granulado. La medición de la altura de la muestra se realiza mediante una sonda situada en la parte superior del cilindro. Las pruebas de repetibilidad permiten definir una desviación típica inferior al 1 %. Se considera que las fibras presentan una resistencia al fuego satisfactoria según la norma EN 1363-1 cuando el pandeo es inferior al 10 %.

[Tabla 1]

Vidrio	1	2	3	4	5	6
SiO_2	58,4	60,0	57,6	57,7	58,0	58,7
CaO	25,8	24,7	27,2	24,6	30,5	28,3
MgO	7,7	7,3	7,6	9,3	5,0	8,9
B_2O_3	4,1	4,9	3,6	4,5	4,5	3,0
Al_2O_3	2,1	2,1	2,1	2,1	1,0	-
Na_2O	1,8	0,9	1,8	1,8	1,0	0,9
CaO $/(\text{CaO}+\text{MgO})$	0,71	0,71	0,72	0,65	0,81	0,69
$(\text{B}_2\text{O}_3-\text{R}_2\text{O})/(\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3)$	0,061	0,120	0,044	0,077	0,087	0,056
$T_{\log 1,5}$ (°C)	1335	1365	n. m.	1330	n. m.	1310
Intervalo de formación de fibras (°C)	>90	-15	n. m.	>30	n. m.	-10
Pandeo (%)	<10	<10	22	14	13	13

n. m.: no medido

La composición del ejemplo 1 según la invención presenta simultáneamente un bajo pandeo, lo que indica una buena resistencia al fuego, y también una temperatura $T_{\log 1,5}$ entre 1320 y 1420 °C y un intervalo de formación de fibras superior a 30 °C, lo que permite la formación de fibras dentro de este intervalo de temperaturas sin riesgo de desvitrificación. Por el contrario, las composiciones de los ejemplos comparativos 2 a 6 no permiten satisfacer todos estos criterios: los ejemplos 2 a 6 presentan un intervalo de formación de fibras negativo ($T_{\text{fib}} < T_{\text{liq}}$); los ejemplos 3 a 6 no cumplen el criterio de resistencia al fuego.

REIVINDICACIONES

1. Fibras minerales que muestran una composición química que comprende los siguientes constituyentes, como porcentajes en peso:

SiO ₂	del 55 al 60 %,
CaO	del 25 al 29,0 %,
MgO	del 1 al 10 %,
B ₂ O ₃	del 1 al 6 %,
R ₂ O (contenido total de óxidos de metales alcalinos)	hasta el 2,5 %,
Al ₂ O ₃	del 0 al 2,5 %,

una relación molar CaO/(CaO+MgO) de 0,70 a 0,75,
 una relación molar R₂O/B₂O₃ de 0,20 a 0,60
 y una relación molar (B₂O₃-R₂O)/(CaO+Al₂O₃) superior a 0,050.

2. Las fibras minerales según la reivindicación 1, **caracterizadas por que** la relación molar R₂O/B₂O₃ es de 0,23 a 0,54
3. Las fibras minerales según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizadas por que** la relación molar CaO/(CaO+B₂O₃) es de 0,75 a 0,95, preferiblemente de 0,78 a 0,91.
4. Las fibras minerales según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas por que** la suma del contenido de SiO₂ + CaO + MgO + B₂O₃ + R₂O representa al menos el 95 %, preferiblemente al menos el 97 %, más preferiblemente al menos el 98 %, en peso de la composición química de dichas fibras minerales.
5. Las fibras minerales según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizadas por que** dichas fibras minerales comprenden un contenido de SiO₂ del 55 al 59,5 %, preferiblemente del 55 al 59 %.
6. Las fibras minerales según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizadas por que** dichas fibras minerales comprenden un contenido de SiO₂ del 56 al 59,5 %, preferiblemente del 56,6 al 59 %.
7. Las fibras minerales según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizadas por que** dichas fibras minerales comprenden un contenido de CaO del 25 al 28,5 %, preferiblemente del 25,5 al 28,5 %, más preferiblemente del 25,5 al 28 %.
8. Las fibras minerales según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizadas por que** dichas fibras minerales comprenden un contenido de MgO del 2 al 9,5 %, preferiblemente del 3 al 9,0 %.
9. Las fibras minerales según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizadas por que** dichas fibras minerales comprenden un contenido de Al₂O₃ del 0,1 al 2,5 %, preferiblemente del 0,5 al 2,5 %, más preferiblemente del 1 al 2,5 %.
10. Las fibras minerales según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizadas por que** dichas fibras minerales no comprenden ningún óxido de metal alcalino distinto de Na₂O y K₂O.
11. Las fibras minerales según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizadas por que** dichas fibras minerales comprenden un contenido de Na₂O del 0,1 al 2,0 %, preferiblemente del 0,6 al 2,0 %.
12. Las fibras minerales según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizadas por que** dichas fibras minerales comprenden un contenido de K₂O de como máximo el 1,0 %, preferiblemente de como máximo el 0,5 %.
13. Un proceso de fabricación de fibras minerales según una de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende una etapa de fundir una mezcla vitrificable adaptada a la composición química de dichas fibras minerales y después una etapa de formación de fibras.
14. Un producto de aislamiento térmico que comprende fibras minerales como se definen en las reivindicaciones 1 a 12.