



283 743

283 743

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE

UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS, EN ESPAÑA,
A FAVOR DE COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN, DE NACIONALIDAD
FRANCESA, RESIDENTE EN NEUILLY-SUR-SEINE (FRANCIA)
Boulevard Victor Hugo, nº 62

sobre:

"PERFECCIONAMIENTOS EN LOS PROCEDIMIENTOS DE FABRICACION DE
FIBRAS DE VIDRIO".

283743



La presente invención, en la que han colaborado los señores Stéphane de La jarte y Jean Asolo, tiene por objeto la fabricación de fibras de vidrio que puedan ser utilizadas sin peligro de alteración física o química hasta temperaturas del orden de 1200° C.

5 Es aplicable particularmente a los productos obtenidos por los procedimientos de fabricación con gran caudal en los que el vidrio fundido es proyectado bajo forma de hilillos a través de orificios previstos en la periferia de un cuerpo giratorio, siendo estos hilillos seguidamente estirados en fibras cuyo diámetro medio está comprendido
10 entre 1 y 10 micras aproximadamente. Estos productos, por ejemplo filtros de fibras de vidrio entrecruzadas destinados en particular a aislamiento, tratados por el procedimiento de la invención, pueden ser utilizados en un campo de temperaturas inaccesible a las fibras de vidrio corrientes cuyo límite de utilización práctico no sobrepasa 750°C.

15 Es conocido que ciertos vidrios, y en particular los vidrios constituidos por combinaciones de sílice y óxidos alcalinos, pueden perder una parte más o menos grande de sus componentes alcalinos cuando se les somete a un lavado efectuado en soluciones ácidas relativamente concentradas o en las soluciones de ciertas sales. Es igualmente conocido que
20 cuando estos vidrios se presentan bajo la forma de fibras de muy pequeño diámetro, de 0,01 a 1 micra, la desalcalinización puede ser casi total y obtenida en un tiempo que no exceda de algunos minutos.

Por el contrario, cuando se desea aplicar estos tratamientos a fibras de diámetro comprendido entre 1 y 10 micras, y partiendo de
25 estas composiciones de vidrio, se comprueba que el tiempo necesario para obtener una desalcalinización suficiente es mucho más largo. Los tratamientos conocidos aplicados a tales fibras se hacen, pues, inaplicables a fabricaciones industriales, en particular en continuo. Conducirían en efecto, a emplear depósitos de tratamiento de dimensiones prohibitivas y cantidades considerables de reactivos.
30

283743²



La presente invención permite, por medio de un tratamiento de lavado rápido de 1 a 3 minutos aproximadamente, obtener fibras de vidrio que puedan contener más del 98% de sílice y menos del 0,5% de álcalis resistiendo estas fibras a temperaturas elevadas que pueden alcanzar 1.200°C.

5 El procedimiento según la invención consiste en utilizar vidrios cuyos componentes esenciales son el sílice y uno o varios óxidos alcalinos y que contienen menos del 5% de óxidos de metales en los grupos bi- y trivalentes comúnmente designados bajo el nombre de óxidos estabilizantes, en someter las fibras obtenidas a partir de estos vidrios a un tratamiento en caliente por un baño ácido cuya concentración es próxima a la normal o inferior a ella hasta 0,2 N, y en lavar seguidamente las fibras, pudiendo el lavado ser seguido de una calcinación, preferentemente a una temperatura comprendida entre 600 y 800° C, para eliminar el agua fijada por las fibras en el curso del tratamiento.

10
15 Ventajosamente, la temperatura del baño de tratamiento está comprendida entre valores del orden de 75 a 100° C o más si se opera bajo presión.

La solicitante ha comprobado, y ello constituye una característica importante de la invención, que es particularmente ventajoso utilizar vidrios que contengan del 25 al 34% de Na₂O y del 66 al 75% de SiO₂ y preferentemente del 29 al 31% de Na₂O y del 69 al 71% de SiO₂.

20 Conforme a la invención, se han obtenido resultados particularmente interesantes con vidrios para los que la proporción molecular $\frac{SiO_2}{Na_2O}$ está comprendida entre 2 y 3 y preferentemente entre 2,3 y 2,5.

25 Aunque los vidrios cuyos componentes principales son SiO₂ y Na₂O convienen perfectamente para el procedimiento de la invención, y son muy indicados, puesto que se refieren a las materias primas más económicas, debe entenderse que otros óxidos alcalinos y en particular el K₂O pueden sustituir molecularmente, en todo o en parte, al óxido de sodio sin salir del cuadro de la invención.

30

283743 27



El baño de desalcalinización puede estar constituido por so-
luciones acuosas de ácido clorhídrico o por otras soluciones acuosas
ácidas, en particular soluciones de ácido sulfúrico, permaneciendo, bien
entendido, las concentraciones en los límites característicos de la
invención.

5

La elección de las composiciones y las condiciones del tra-
tamiento responden a las exigencias de los procedimientos utilizados
para la fabricación de las fibras, a la velocidad de la desalcaliniza-
ción, a la velocidad y a la resistencia mecánica de las fibras.

10

En efecto, los procedimientos de fabricación de fibras por cen-
trifugación, y en particular cuando se utilizan para esta centrifugación
cuerpos giratorios metálicos, es interesante, para obtener la longevidad
máxima de estos dispositivos, operar a la temperatura más baja posible
compatible con la ausencia de formación de vidrio desvitrificado que
tendría por consecuencia taponar rápidamente los orificios de proyección
de los hilillos de vidrio. Si se admite por otra parte que la viscosidad
del vidrio en el momento de la formación de fibras debe ser del orden de
1000 poises o ligeramente superior, se observa que cuanto más elevada sea
la separación entre la temperatura correspondiente a esta viscosidad de
1000 poises y la temperatura superior de desvitrificación del vidrio, más
elevado será el margen de seguridad para la formación de fibras.

15

20

Se han representado sobre la Fig. 1 las curvas de las tempe-
raturas del líquido (curva A) y de viscosidad a 1000 poises (Curva B)
para diferentes porcentajes de Na_2O . Esta figura muestra que el margen
de seguridad para la formación de fibras es máximo cuando el contenido
en Na_2O es próximo al 26%, pero que permanece todavía satisfactorio has-
ta un contenido de Na_2O del 34%.

25

La Fig. 2 pone en evidencia el efecto de la concentración de
una solución acuosa de ácido clorhídrico sobre el grado de desalcalini-
zación obtenido, es decir el porcentaje de Na_2O que queda en las fibras

30

283743²



después de un período de inmersión de duración determinada en el baño de tratamiento a la temperatura de 75°C.

La curva C de esta figura ha sido trazada a continuación de ensayos efectuados sobre fibras de vidrio de un diámetro de 10 micras cuya composición inicial era del 71% de SiO₂ y el 29% de Na₂O y sometiendo estas fibras al tratamiento durante un período de 30 segundos.

Esta curva muestra el efecto de desalcalinización sorprendente obtenido cuando la concentración de ácido clorhídrico se encuentra comprendida entre 0,2 N y 1 N aproximadamente.

La Fig. 3, relativa a ensayos efectuados sobre fibras de 10 micras, obtenidas con el mismo vidrio, muestra la influencia de la temperatura del baño sobre el porcentaje de Na₂O que queda, siendo efectuado el tratamiento de desalcalinización durante 30 segundos. La curva D es relativa a una concentración de ácido clorhídrico decinormal y la curva E a una concentración de ácido clorhídrico normal. Sobre esta misma figura, se han representado los porcentajes que quedan de Na₂O para un tratamiento con una solución de ClH a 0,01 N (curva F), con agua (curva G) y con una solución de KOH a 0,01 N (curva H). Estas curvas resaltan la rapidez de la desalcalinización con las concentraciones de ClH próximas a la normal. Se observó además que la desalcalinización por el agua es extremadamente pequeña.

Las Figs. 4 y 5 ponen en evidencia la influencia de la composición del vidrio sobre el tiempo de desalcalinización de las fibras de un diámetro de 20 micras.

Las curvas de la Fig. 4 han sido obtenidas con una solución acuosa normal hirviente de ácido clorhídrico y son relativas respectivamente:

Curva I	a fibras de vidrio que tienen un porcentaje inicial de Na ₂ O del	20,6%
" J	" " " " " "	22,4%
" K	" " " " " "	22,9%



283743 27

Curva L	a	fibras de vidrio que tienen un porcentaje inicial de Na ₂ O del	24,4%
"	M	" " " " " "	25,7%
"	N	" " " " " "	27,9%

5 Se observa que la velocidad de desalcalinización crece muy rápidamente con el porcentaje de Na₂O.

Las curvas de la Fig. 5 han sido a su vez obtenidas con una solución acuosa normal de ácido clorhídrico a 75°C y son relativas respectivamente:

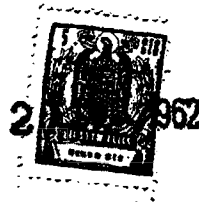
Curva O	a	fibras de vidrio que tienen un porcentaje inicial de Na ₂ O del	27%
10	Curva P	" " " " " "	29%
	Curva Q	" " " " " "	31%

15 Los resultados de los ensayos consignados sobre las figuras precedentes muestran claramente que las condiciones más favorables y más económicas para obtener una desalcalinización rápida de las fibras de vidrio obtenidas a partir de composiciones de vidrio indicadas y que contienen en particular del 29 al 31% de Na₂O, consisten en utilizar una concentración de ácido de alrededor de 1 N y que puede ser inferior sin descender sin embargo por bajo de 0,2 N, siendo efectuada este tratamiento por el ácido a una temperatura del orden de 75 a 20 100°C.

Además de la posibilidad de obtener una desalcalinización casi completa al cabo de un período de tratamiento muy reducido, que puede ser del orden de un minuto, el procedimiento según la invención es igualmente ventajoso en el sentido de que permite poner en juego cantidades de ácido con relación a la cantidad de fibras a tratar, teniendo 25 en cuenta que la masa de las fibras es muy pequeña frente a la cantidad de líquido necesario para asegurar para asegurar la inmersión de un volumen dado de fibras.

30 En el caso particular de una fabricación en continuo, conviene velar porqué, a consecuencia del paso a solución de los consti-

285743



5 tuyentes alcalinos del vidrio, el baño de lavado no se haga neutro o débilmente alcalino, lo que tendría por efecto retardar fuertemente la velocidad de desalcalinización. Para evitar este peligro, un procedimiento particularmente eficaz, aplicable a una desalcalinización industrial de fibras en continuo, consiste en hacer pasar, en sentido inverso al movimiento del fieltro de fibras, una corriente acuosa en la que se introduce, en puntos diferentes, la cantidad de ácido necesaria para mantener el baño de tratamiento a una concentración al menos igual a 0,2 N y que puede llegar hasta un valor del orden de la normalidad. En esta gama de concentraciones, será naturalmente, ventajoso mantener las más débiles, puesto que son las más económicas.

15 Las curvas de la Fig. 6 muestran como la resistencia a la tracción varía en función del porcentaje en Na_2O . La curva R es relativa a las fibras iniciales, es decir antes del tratamiento, la curva S es relativa a las fibras desalcalinizadas por tratamiento por medio de una solución decinormal de ácido clorhídrico, y la curva T es relativa a las fibras desalcalinizadas y calcinadas a 800°C .

20 Se observa que el tratamiento ácido disminuye la resistencia de las fibras, pero que esta resistencia permanece sensiblemente constante y suficiente en tanto que el porcentaje en Na_2O no excede del 34%. Limitando este porcentaje inicial de Na_2O al 31%, se está seguro de conservar una resistencia mecánica suficiente habiendo realizado una desalcalinización casi total en un tiempo muy corto por medio de un vidrio que puede ser transformado en fibras en buenas condiciones. Se observará igualmente que el tratamiento final de calcinación permite obtener una elevación apreciable de la resistencia a la tracción.

25 La Fig. 7 representa a título de ejemplo una instalación para la puesta en práctica del procedimiento de la invención.

30 Sobre esta figura, se ha representado un aparato de producción de fibras que comprende un cuerpo giratorio 1 que lleva una banda

285743

270



periférica 2 provista de orificios a través de los cuales e-1 vidrio fundido es proyectado bajo la acción de la fuerza centrífuga en finos hilillos. Estos hilillos son estirados en fibras finas por medio de chorros gaseosos que escapan de los orificios 3 de una corona de soplado 4. Estas fibras son recogidas sobre un transportador 5 que pasa por encima de una tolva de aspiración 6.

El fieltro 7 de fibras entrecruzadas así formado es llevado por el transportador 5 a un depósito 8 en que es sumergido en el baño de ácido que asegura la desalcalinización de las fibras. Este depósito es calentado a la temperatura conveniente comprendida en particular entre 75 y 100°C.

Después de este lavado, e-1 fieltro de fibras pasa al recipiente de enjugado 9, de donde sale para ser introducido en la estufa 10 en que es secado y sometido a un tratamiento térmico que asegura la calcinación de las fibras.

La producción de fibras puede ser obtenida por cualesquiera aparatos convenientes. Se puede por ejemplo utilizar un aparato como el representado esquemáticamente en la Fig. 8 y que lleva una hilera 11 que produce hilillos 12, que son estirados por rodillos 13 y luego transformados en fibras por los órganos 14. Se puede igualmente utilizar un aparato tal que el representado esquemáticamente en la Fig. 9 en el que los hilillos que salen de una hilera 15 son estirados en fibras por corrientes gaseosas que operan a la salida de la hilera.

NOTA

En resumen, es-ta patente de invención se contrae a las reivindicaciones siguientes:

1^a.- Perfeccionamiento en los procedimientos de fabricación de fibras de vidrio, caracterizados, porque, consisten en que, a partir de vidrios cuyos componentes esenciales son la sílice y uno, eventualmente varios óxidos alcalinos, y que contienen menos del cinco por ciento de



27

283743

los óxidos de metales de los grupos bi- y trivalentes, es decir óxi-
dos estabilizadores, se someten las fibras obtenidas a partir de es-
tos vidrios a un tratamiento en caliente por un baño ácido cuya con-
centración es próxima a la normal, eventualmente inferior a ella has-
5 ta 0,2 N y se lavan seguidamente estas fibras, siendo eventualmente se-
guido este lavado de una calcinación que elimina el agua absorbida por
las fibras en el curso de dicho tratamiento.

2ª.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1ª, caracte-
rizados porque la temperatura del baño ácido de que se ha hecho mérito
10 está comprendida entre valores del orden de 75 a 100 grados centígrados,
eventualmente más, si se opera bajo presión.

3ª.- Perfeccionamientos, según las reivindicaciones 1ª y 2ª,
caracterizados porque se utilizan vidrios que contienen del 25 al 35%
de Na₂O y del 66 al 75% de SiO₂ y preferentemente del 29 al 31% de Na₂O
15 y del 69 al 71 por ciento de SiO₂.

4ª.- Perfeccionamientos, según las reivindicaciones 1ª a 3ª,
caracterizados porque se utilizan vidrios en los que la proporción mo-
lecular SiO₂/Na₂O está comprendida entre 2 y 3 y preferentemente entre
2,3 y 2,5.

20 5ª.- Perfeccionamientos, según las reivindicaciones 1ª a 4ª,
caracterizados porque los vidrios utilizados según estos perfecciona-
mientos contienen otros óxidos alcalinos además del de sodio y en par-
ticular óxido de potasio, sustituyendo estos óxidos molecularmente en
su totalidad y en parte al óxido de sodio.

25 6ª.- Perfeccionamientos, según las reivindicaciones 1ª a 5ª,
caracterizados porque el citado baño de desalcalinización está consti-
tuido por soluciones acuosas de ácidos tales como el clorhídrico, even-
tualmente el sulfúrico, que se renovan de modo que se mantenga la con-
centración en los límites convenientes.

30 7ª.- Perfeccionamientos, según las reivindicaciones 1ª a 6ª,

2837437



5 caracterizados porque, en el caso de la desalcalinización de fibras de vidrio en continuo, se hace pasar, en sentido inverso al movimiento del fieltro de fibras, una corriente acuosa en la que se introduce, en diferentes puntos, la cantidad de ácido necesaria para mantener el baño de tratamiento a la concentración apropiada.

8ª.- Perfeccionamientos, según las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizados porque el indicado tratamiento de calcinación es efectuado a una temperatura comprendida entre 600 y 800 grados centígrados.

10 9ª.- Perfeccionamientos, según las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizados porque las fibras de vidrio tratadas según los mismos son obtenidas por proyección de hilillos de vidrio a través de orificios previstos sobre la periferia de un cuerpo giratorio, siendo estos hilillos seguidamente estirados en fibras.

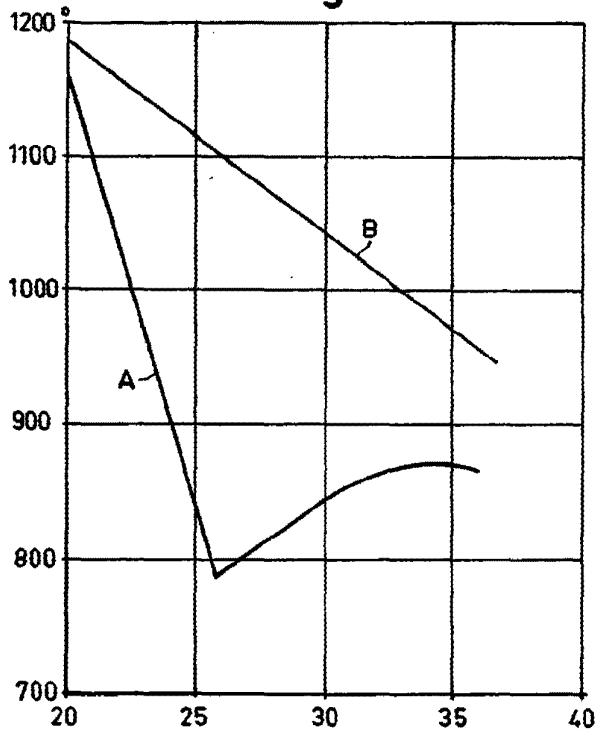
15 10ª.- Perfeccionamientos, según las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizados porque dichas fibras de vidrio son obtenidas por hilado del vidrio a través de orificios de hileras, siendo los hilillos así obtenidos estirados mecánicamente, eventualmente por la acción de chorros gaseosos.

20 11ª.- "PERFECCIONAMIENTOS EN LOS PROCEDIMIENTOS DE FABRICACION DE FIBRAS DE VIDRIO", según quedan descritos y reivindicados en la precedente memoria y nota reivindicatoria, que constan de 10 páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 27 DIC. 1962

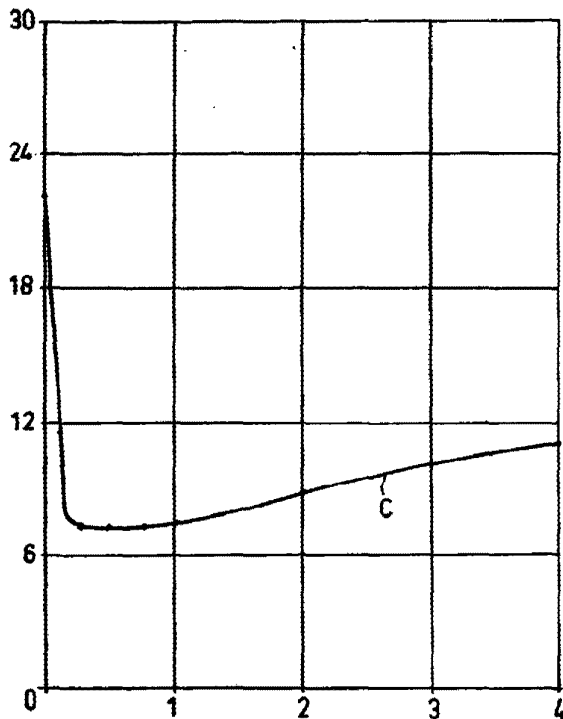
COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN,

Fig.1.



283743

Fig.2.



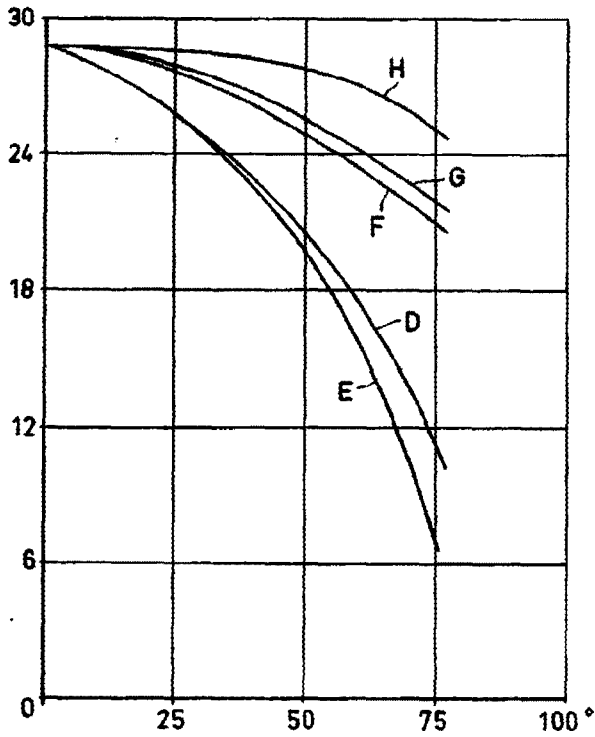
27 DIC. 1962

Escala variable

COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN,

[Handwritten signature]

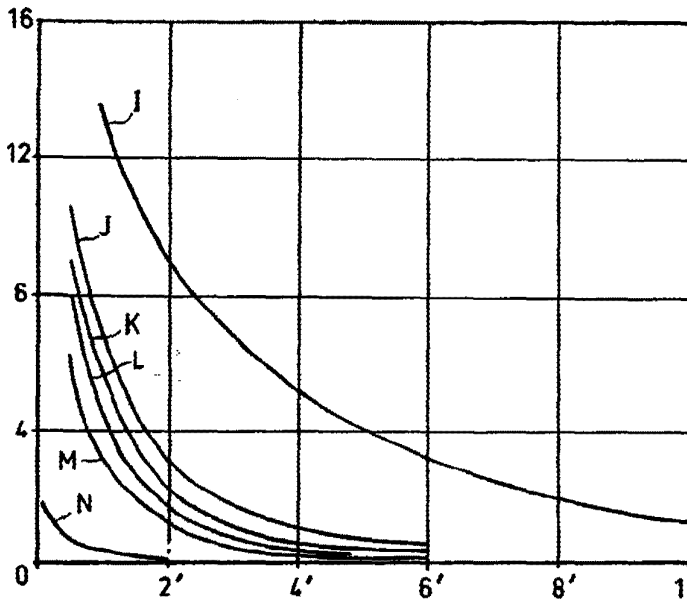
Fig.3.



162

283748

Fig.4.



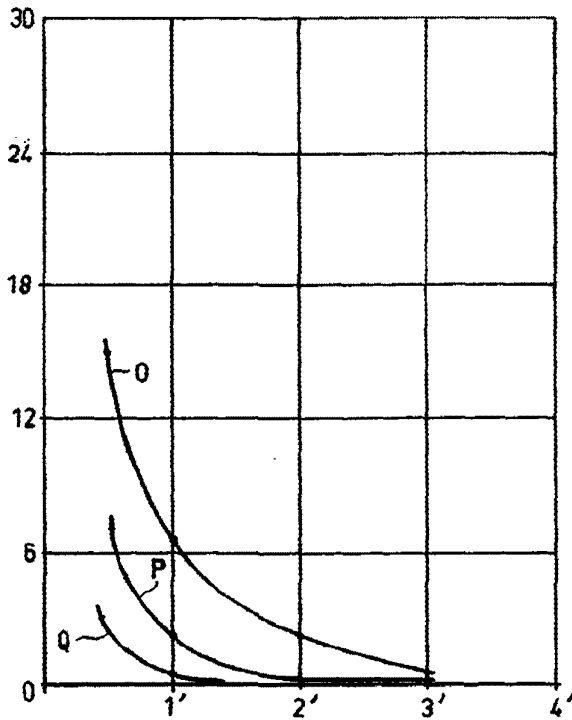
10 7 DIC. 1952

COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN.

Escola variable

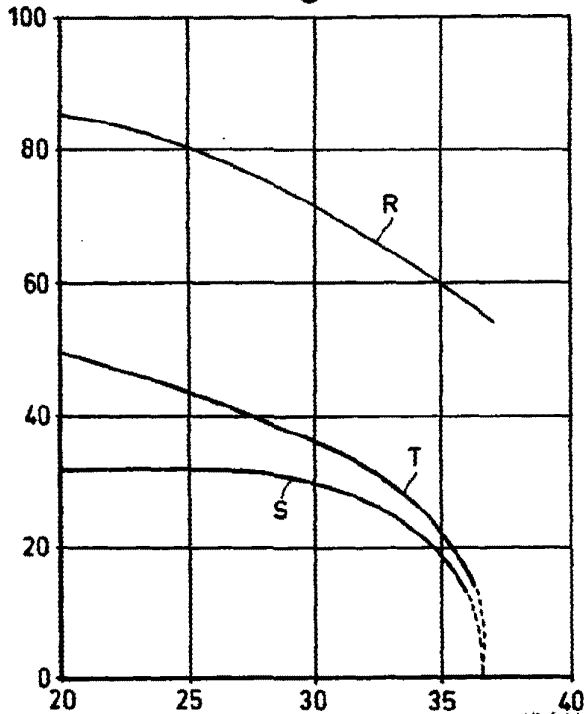
Handwritten signature or initials

Fig.5.



283743

Fig.6.



27 DIC. 1962

Escala variable

COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN.

[Handwritten signature]

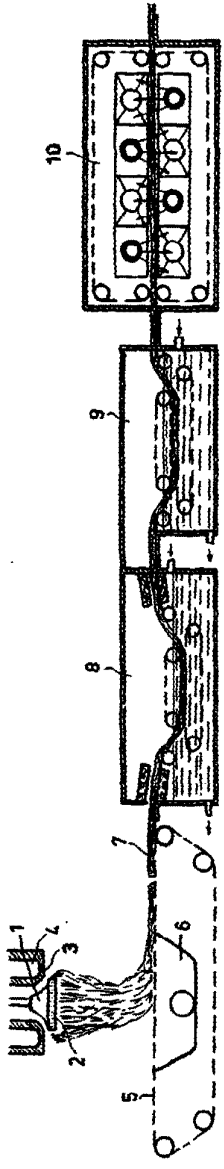


Fig. 7.

283743

Fig. 8.

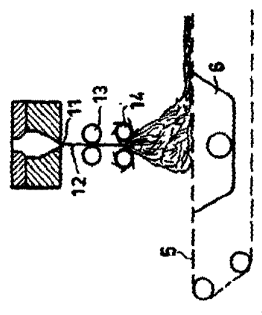
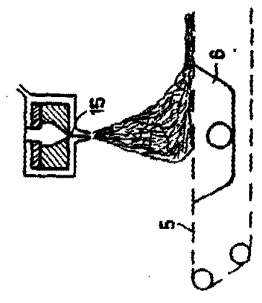


Fig. 9.



Escala variable

27 DIC. 1902
COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN.