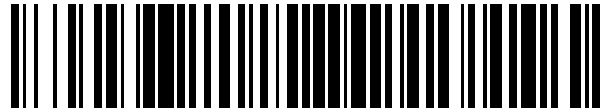


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 820 533**

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: **12.07.2017 PCT/FR2017/000143**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.01.2018 WO18011478**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.07.2017 E 17751791 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2020 EP 3484827**

54 Título: **Fibras de vidrio**

30 Prioridad:

13.07.2016 FR 1656757

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

21.04.2021

73 Titular/es:

**SAINT-GOBAIN ISOVER (100.0%)
Tour Saint-Gobain, 12 place de l'Iris
92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es:

**LECOMTE, EMMANUEL y
ELLISON, CHRISTOPHER**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 820 533 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 de vidrio

5 La invención se refiere al campo de las fibras de vidrio. Más particularmente, se refiere a fibras destinadas a incorporarse en filtros o separadores de batería u otros artículos técnicos, en general en aplicaciones en las que las fibras están presentes como constituyentes de hojas de papel. Dentro del significado de la presente invención, se entiende que el papel son bandas formadas por el enmarañamiento de fibras de vidrio obtenidas mediante un proceso de fabricación de papel.

10 Usualmente, estos procesos consisten en colocar fibras de vidrio que tengan las dimensiones requeridas en una suspensión o dispersión acuosa con aditivos adecuados, recubrir esta preparación líquida sobre una cinta de filtro, aspirar, mediante medios de succión, una parte en exceso de la fase líquida, en su caso, repetir la etapa de deposición de la preparación acuosa y filtración para introducir una cantidad de fibras adicionales, opcionalmente realizar una operación de prensado para reducir el espesor de la capa y extraer una cantidad adicional de agua y acabar con una fase de secado de la hoja fibrosa formada de este modo.

15 Las aplicaciones mencionadas anteriormente requieren que las fibras de vidrio tengan una alta resistencia química, en particular, a ácidos. Esta propiedad es en particular deseable dentro del contexto de la fabricación de papeles. La resistencia al envejecimiento en húmedo también debe ser adecuada, en particular cuando los filtros se usan para filtrar aire de salas asépticas. Sin embargo, es importante que las fibras puedan eliminarse rápidamente en los fluidos fisiológicos del entorno pulmonar para evitar que su inhalación provoque enfermedades respiratorias.

20 Otras propiedades ventajosas de las fibras también comprenden la resistencia mecánica, en particular la resistencia a la tracción, para facilitar la conformación y la posterior manipulación de las hojas de papel (desenrollado, plegado, corte, etc.). La composición química del vidrio también debe ser adecuada para fundir y después conformar fibras finas, en particular mediante el proceso de fibrado por atenuación en llama, que conlleva requisitos en términos de viscosidad del vidrio y temperatura del líquido. Los documentos US 2003/0000254 y US 6.261.335 describen fibras de vidrio.

25 El objetivo de la invención es proponer composiciones de vidrio que cumplan estos diversos requisitos.

Para este fin, un objeto de la invención son fibras de vidrio, cuya composición química comprende los siguientes constituyentes, en un contenido en peso que varía dentro de los límites que se definen a continuación:

SiO ₂	50-70 %
Al ₂ O ₃	0-5 %
CaO+MgO	0-7 %
Na ₂ O	5-15 %
K ₂ O	0-10 %
BaO	2-10 %
SrO	2-10 %
ZnO	< 2 %
B ₂ O ₃	5-15 %.

35 A lo largo de todo el presente texto, los contenidos se expresan como porcentajes en peso.

40 El contenido de SiO₂ está preferentemente dentro de un intervalo que se extiende del 55 % al 68 %, en particular del 60 % al 67 %. Los contenidos que son demasiado altos conducen a viscosidades demasiado altas, lo que será perjudicial para la fusión del vidrio y también para su capacidad de fibrarse adecuadamente.

45 El contenido de Al₂O₃ está preferentemente dentro de un intervalo que se extiende del 1 % al 4 %, en particular del 1,5 % al 2,5 %. Su presencia da como resultado el aumento de la resistencia al envejecimiento en húmedo del vidrio y de la resistencia a la tracción. Sin embargo, los contenidos demasiado altos pueden aumentar la biopersistencia de las fibras en los pulmones.

50 La suma de los contenidos de CaO y MgO (indicada CaO+MgO) está preferentemente dentro de un intervalo que se extiende del 2 % al 6 %, en particular del 2,5 % al 5 %. El contenido de CaO está preferentemente dentro de un intervalo que se extiende del 1 % al 4 %, en particular del 1,5 % al 3 %. El contenido de MgO está preferentemente dentro de un intervalo que se extiende del 1 % al 3 %, en particular del 1 % al 2 %. La presencia de estos dos óxidos alcalinotérreos facilita la fusión del vidrio, pero un alto contenido puede aumentar la temperatura del líquido y, por lo tanto, afectar negativamente al fibrado del vidrio.

55 El contenido de Na₂O está preferentemente dentro de un intervalo que se extiende del 6 % al 12 %, en particular del 7 % al 10 %. El contenido de K₂O está preferentemente dentro de un intervalo que se extiende del 1 % al 7 %, en

ES 2 820 533 T3

particular del 2 % al 5 %. La presencia de estos óxidos alcalinos también facilita la fusión del vidrio, pero los contenidos altos conducen a una degradación de la resistencia en húmedo.

5 El contenido de BaO está preferentemente dentro de un intervalo que se extiende del 3 % al 8 %, en particular del 3 % al 6 %.

10 El contenido de SrO está preferentemente dentro de un intervalo que se extiende del 2 % al 5 %, en particular del 2 % al 4 %. Este óxido ha resultado ser especialmente beneficioso porque contribuye a reducir la biopersistencia de las fibras sin afectar negativamente a la resistencia al envejecimiento en húmedo y al ácido.

De forma ventajosa, el contenido de ZnO es como máximo del 1 %, en particular cero, con la excepción de impurezas no deseables.

15 El contenido de B₂O₃ está preferentemente dentro de un intervalo que se extiende del 8 % al 13 %, en particular del 9 % al 12 %. Este óxido tiene un efecto positivo en cuanto a la biopersistencia de las fibras.

Huelga decir que los diversos intervalos preferidos descritos anteriormente pueden combinarse libremente entre sí, no siendo posible enumerar las diversas combinaciones por motivos de concisión.

20 Preferentemente, el contenido total de SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, BaO, SrO y B₂O₃ es de al menos el 95 %, en particular del 97 % e incluso del 98 % o del 99 %.

25 Puede haber presentes otros componentes en la composición química de la fibra según la invención, ya sea intencionadamente, o como impurezas presentes en las materias primas o formadas a partir de los materiales refractarios del horno. Pueden ser, en particular, SO₃, formado a partir de la adición de sulfato de calcio o sodio como agente de refinado del vidrio. También pueden ser óxidos de hierro o titanio, presentes como impurezas de muchas materias primas. También pueden ser flúor (F₂), que facilita la fusión del vidrio, u óxido de circonio (ZrO₂), que mejora la resistencia mecánica de las fibras.

30 A continuación se describen algunas combinaciones preferidas.

Según una realización preferida, las fibras de vidrio tienen una composición química que comprende los siguientes constituyentes, en un contenido en peso que varía dentro de los límites que se definen a continuación:

SiO ₂	55-68 %
Al ₂ O ₃	1-4 %
CaO	1-4 %
MgO	1-3 %
Na ₂ O	6-12 %
K ₂ O	1-7 %
BaO	3-8 %
SrO	2-5 %
ZnO	< 1 %
B ₂ O ₃	8-13 %.

35 Según una realización especialmente preferida, las fibras de vidrio tienen una composición química que comprende los siguientes constituyentes, en un contenido en peso que varía dentro de los límites que se definen a continuación:

SiO ₂	60-67 %
Al ₂ O ₃	1,5-2,5 %
CaO	1,5-3 %
MgO	1-2 %
Na ₂ O	7-10 %
K ₂ O	2-5 %
BaO	3-6 %
SrO	2-4 %
ZnO	0
B ₂ O ₃	9-12 %.

40 La composición química de las fibras de vidrio según la invención es preferentemente tal que la temperatura a la que el vidrio tiene una viscosidad de 1000 poise (1 poise = 0,1 Pa.s) es como máximo 1200 °C, preferentemente como máximo 1150 °C e incluso como máximo 1100 °C. De esta manera, la composición de las fibras es perfectamente adecuada para el fibrado por atenuación en llama.

El diámetro medio de las fibras según la invención está preferentemente dentro de un intervalo que se extiende de 0,1 a 3 μm , en particular de 0,2 a 2 μm .

5 Otro objeto de la invención es un proceso para fabricar fibras de vidrio según la invención, que comprende una etapa de fundir un vidrio que tiene sustancialmente la misma composición química que la de dichas fibras, y después una etapa de fibrado.

La etapa de fusión hace posible obtener un baño de vidrio fundido a partir de una mezcla discontinua.

10 La mezcla discontinua comprende diversas materias primas naturales y/o artificiales, por ejemplo, arena de sílice, feldespatos, carbonato de sodio, bórax, carbonato de estroncio, etc.

15 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 ubican encima del baño de vidrio y lo calientan a través de radiación) o quemador sumergido (las llamas se crean directamente dentro del baño de vidrio). El quemador, o cada quemador, puede abastecerse con diversos combustibles, tales como gas natural o fuel-oil.

20 Se entiende que "fusión eléctrica" significa que el vidrio se funde por el efecto Joule, por medio de electrodos sumergidos en el baño de vidrio, excluyendo cualquier uso de otros medios de calentamiento, tales como llamas. La mezcla en lotes normalmente se distribuye uniformemente sobre la superficie del baño de vidrio con la ayuda de un dispositivo mecánico y, por lo tanto, constituye un blindaje térmico que limita la temperatura por encima del baño de vidrio, de manera que no siempre es necesaria la presencia de una superestructura. Los electrodos se sumergen en el vidrio fundido. Pueden suspenderse de manera que caigan dentro del baño de vidrio desde arriba, pueden instalarse en la solera o si no pueden instalarse en las paredes laterales del tanque. Generalmente, se prefieren las primeras dos opciones para tanques de gran tamaño para distribuir el calentamiento del baño de vidrio lo mejor posible. Preferentemente, los electrodos están hechos de molibdeno o incluso opcionalmente de óxido de estaño. El electrodo de molibdeno preferentemente pasa a través de la solera por medio de un soporte de electrodo de acero refrigerado con agua.

El fibrado se realiza preferentemente por atenuación en llama.

35 El fibrado por atenuación en llama consiste en someter hilos de vidrio a una llama de alta velocidad. Los hilos se estiran mecánicamente desde una cubeta que contiene el vidrio fundido, después son recogidos por la llama de un quemador, desarrollándose dicha llama, preferentemente, perpendicularmente a la dirección del hilo. La cubeta está preferentemente equipada en su parte inferior con una multiplicidad de orificios a través de los cuales se forman filamentos primarios que después se recogen para formar los hilos de vidrio.

40 Según una realización, la etapa de fibrado puede realizarse directamente usando el vidrio fundido obtenido mediante la etapa de fusión. Según otra realización, el vidrio fundido se conforma en primer lugar en forma de perlas, que después se vuelven a fundir en la cubeta para formar el vidrio fundido, que después se somete a la etapa de fibrado.

El fibrado también puede realizarse mediante otros procesos, en particular, mediante centrifugación interna.

45 El fibrado por centrifugación interna consiste en introducir una corriente de vidrio fundido en un centrifugador, también denominado centrifugador de fibrado, que gira a alta velocidad y está perforado alrededor de su periferia por una gran cantidad de orificios a través de los cuales el vidrio se eyecta en forma de filamentos bajo el efecto de la fuerza centrífuga. Después, estos filamentos se someten a la acción de una corriente anular de atenuación de alta velocidad y alta temperatura, que es producida por un quemador que abraza la pared del centrifugador, cuya corriente atenúa los filamentos y los convierte en fibras. Las fibras formadas son arrastradas por esta corriente de gas de atenuación a un dispositivo receptor.

Otro objeto de la presente invención es una banda o una hoja de papel que comprende fibras según la invención.

55 Esta hoja de papel puede producirse mediante cualquier proceso conocido, en particular mediante el proceso de "fabricación de papel", que consiste en dispersar las fibras en un medio acuoso, que es generalmente ácido, depositar las fibras sobre una mesa mediante el efecto de vacío y, después, secar la hoja obtenida.

60 Típicamente, la banda es una banda no tejida de fibras de vidrio obtenida mediante la técnica de tendido en seco, en la que fibras originadas por fibrado aerodinámico, fibrado por atenuación en llama o fibrado centrífugo se recogen en un miembro receptor y se conforman en una hoja delgada. Las hojas no tejidas se distinguen de los sustratos de tipo papel en que comprenden fibras relativamente largas, mientras que las fibras utilizadas para papel son más cortas, típicamente con una longitud de menos de 5 mm.

65

Otro objeto de la invención es también un filtro o un separador de baterías que comprende al menos una hoja de papel según la invención. En particular, el filtro es un filtro de tipo HEPA (filtro de aire de partículas de alta eficiencia), y es en particular al menos de clase H12 como se define por la norma NF EN 1822.

5 Otro objeto de la invención es un núcleo de panel de aislamiento formado por la superposición de una pluralidad de hojas de papel o bandas descritas anteriormente.

10 Esta estructura núcleo puede usarse para formar paneles de aislamiento. Otro objeto de la invención es, por lo tanto, un panel de aislamiento de vacío que comprende un núcleo según la invención colocado dentro de una envoltura hermética al gas, generalmente hecha de una película de plástico multicapa que está aluminizada o que incorpora al menos una hoja de aluminio, estando el conjunto colocado al vacío y sellado de manera que la presión interna en la envoltura es inferior a 50 Pa (0,5 mbar).

15 Las bandas u hojas ensambladas para formar el núcleo pueden ser idénticas entre sí o diferentes, en particular debido a las características de las fibras que las forman. En particular, se sabe conformar las caras externas del núcleo con fibras de un diámetro relativamente menor que las fibras presentes en el corazón del núcleo, para no reducir los riesgos de perforar la membrana que forma la envoltura. A modo de indicación, las fibras que forman al menos las hojas de las caras externas del núcleo pueden tener diámetros distribuidos entre aproximadamente 1 µm y aproximadamente 4 µm, para longitudes de 1 a 5 mm.

20 Los siguientes ejemplos ilustran la invención de manera no limitante.

Las fibras que tienen la composición química indicada en la tabla 1 a continuación se obtuvieron mediante fibrado por atenuación en llama.

25 La tabla 1 también indica algunas temperaturas características denominadas Tx y que corresponden respectivamente a la temperatura a la que el vidrio tiene una viscosidad de 10^x poise (1 poise = 0,1 Pa.s); siendo los valores de x 2, 2,5, 3, 3,5 y 4. Todas estas temperaturas se expresan en °C.

	Ejemplo 1
SiO ₂	65,0
Al ₂ O ₃	1,9
B ₂ O ₃	10,3
Na ₂ O	8,8
K ₂ O	2,8
MgO	1,3
CaO	2,1
BaO	4,3
SrO	2,8
Impurezas	0,7
T2	1296
T2,5	1153
T3	1053
T3,5	979
T4	922

30 Tabla 1

Las fibras se sometieron a un ensayo de biopersistencia a corto plazo por instilación intratraqueal como requiere la nota Q de la Directiva 97/69/EC. La semivida fue inferior a 40 días.

35 Las hojas de papel destinadas a su uso en filtros se fabricaron mediante un proceso de fabricación de papel a partir de las fibras. En términos de propiedades de filtración después del envejecimiento en húmedo, los niveles de rendimiento de las hojas obtenidas son mejores que los de las hojas obtenidas a partir de fibras convencionales (biopersistentes). Las propiedades mecánicas (resistencia a la tracción, rigidez) también son comparables, o incluso mejores.

40 El vidrio que tiene la composición del ejemplo 1 también se sometió a un ensayo de resistencia hidrolítica. Según este método, un polvo de vidrio molido se sumerge en agua calentada a reflujo durante 5 minutos para formar un polvo con un tamaño de partícula de 360 a 400 micrómetros. Después de un enfriamiento rápido, la mezcla se filtra y se miden los sólidos contenidos en el filtrado. La cantidad de material disuelto expresada en miligramos por gramo de vidrio tratado es de 40,7.

45

ES 2 820 533 T3

La siguiente tabla 2 presenta otros ejemplos de fibras según la invención.

	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
SiO ₂	60,1	63,7	63,7
Al ₂ O ₃	2,1	1,8	2,8
B ₂ O ₃	10,8	11,0	11,0
Na ₂ O	9,3	8,6	9,0
K ₂ O	4,0	3,2	3,2
MgO	1,2	1,3	1,3
CaO	1,8	2,0	2,0
BaO	5,1	4,2	4,3
SrO	5,5	3,0	2,3
Impurezas	0,1	1,2	0,4

Tabla 2

REIVINDICACIONES

- 5 1. Fibras de vidrio, cuya composición química comprende los siguientes constituyentes, en un contenido en peso que varía dentro de los límites que se definen a continuación:
- | | |
|--------------------------------|---------|
| SiO ₂ | 50-70 % |
| Al ₂ O ₃ | 0-5 % |
| CaO+MgO | 0-7 % |
| Na ₂ O | 5-15 % |
| K ₂ O | 0-10 % |
| BaO | 2-10 % |
| SrO | 2-10 % |
| ZnO | < 2 % |
| B ₂ O ₃ | 5-15 %. |
- 10 3. Las fibras de vidrio según una de las reivindicaciones anteriores, de manera que el contenido de Al₂O₃ está dentro de un intervalo que se extiende del 1 % al 4 %, en particular del 1,5 % al 2,5 %.
- 15 4. Las fibras de vidrio según una de las reivindicaciones anteriores, de manera que el contenido de CaO está dentro de un intervalo que se extiende del 1 % al 4 %, en particular del 1,5 % a 3 %.
- 20 5. Las fibras de vidrio según una de las reivindicaciones anteriores, de manera que el contenido de MgO está dentro de un intervalo que se extiende del 1 % al 3 %, en particular del 1 % al 2 %.
- 25 6. Las fibras de vidrio según una de las reivindicaciones anteriores, de manera que el contenido de BaO está dentro de un intervalo que se extiende del 3 % al 8 %, en particular del 3 % al 6 %.
- 30 7. Las fibras de vidrio según una de las reivindicaciones anteriores, de manera que el contenido de SrO está dentro de un intervalo que se extiende del 2 % al 5 %, en particular del 2 % al 4 %.
- 35 8. Las fibras de vidrio según una de las reivindicaciones anteriores, de manera que el contenido de ZnO es como máximo del 1 %, en particular es cero.
- 40 9. Las fibras de vidrio según una de las reivindicaciones anteriores, de manera que el contenido de B₂O₃ está dentro de un intervalo que se extiende del 8 % al 13 %, en particular del 9 % al 12 %.
- 45 10. Las fibras de vidrio según una de las reivindicaciones anteriores, cuyo diámetro medio está dentro de un intervalo que se extiende de 0,1 a 3 µm.
11. Una hoja de papel o una banda que comprende fibras según una de las reivindicaciones anteriores.
12. Un filtro o un separador de baterías que comprende al menos una hoja de papel según la reivindicación anterior.
13. Un núcleo de panel de aislamiento, formado por la superposición de una pluralidad de hojas de papel o bandas según la reivindicación 11.
14. Un panel de aislamiento de vacío, que comprende un núcleo según la reivindicación anterior, colocado dentro de una envoltura hermética al gas, generalmente hecha de una película de plástico multicapa que está aluminizada o que incorpora al menos una hoja de aluminio, estando el conjunto colocado al vacío y sellado de manera que la presión interna en la envoltura es inferior a 50 Pa (0,5 mbar).
15. Un proceso para fabricar fibras de vidrio según una de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende una etapa de fundir un vidrio que tiene sustancialmente la misma composición química que la de dichas fibras, después una etapa de fibrado, en particular mediante atenuación en llama.