

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C03C 13/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480006750.4

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 100564298C

[22] 申请日 2004.3.10

[21] 申请号 200480006750.4

[30] 优先权

[32] 2003.3.13 [33] FR [31] 03/03206

[86] 国际申请 PCT/FR2004/000568 2004.3.10

[87] 国际公布 WO2004/083142 法 2004.9.30

[85] 进入国家阶段日期 2005.9.13

[73] 专利权人 欧洲圣戈班技术材料公司

地址 法国香伯里

[72] 发明人 S·克勒 E·勒孔特 N·雷诺

[56] 参考文献

EP1086930A1 2001.3.28

JP 8-333137A 1996.12.17

US5334645A 1994.8.2

CN1263515A 2000.8.16

JP7-10598A 1995.1.13

审查员 王晓明

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘维升 段晓玲

权利要求书 3 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

能增强有机和/或无机材料的玻璃丝,所述丝的生产方法与使用的组合物

[57] 摘要

本发明涉及增强玻璃纱,其组合物含有在以重量百分数表示下面确定边界内的下述组分: SiO_2 50-60%, 优选地 $\text{SiO}_2 \geq 52\%$ 和/或 $\text{SiO}_2 \leq 57\%$; Al_2O_3 10-19%, 优选地 $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 13\%$ 和/或 $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 17\%$; B_2O_3 16-25%; ZrO_2 0.5-1.5%; $\text{Na}_2\text{O} \leq 1.5\%$, 优选地 $\text{Na}_2\text{O} \leq 0.8\%$; $\text{K}_2\text{O} \leq 1.5\%$, 优选地 $\text{K}_2\text{O} \leq 0.8\%$; $\text{R}_2\text{O} \leq 2\%$, 优选地 $\text{R}_2\text{O} \leq 1\%$; $\text{CaO} \leq 10\%$; $\text{MgO} \leq 10\%$; $\text{F}_2\text{O} \leq 2\%$; TiO_2 0-3%; $\text{RO} \leq 4-15\%$, 优选地 $\text{RO} \geq 6\%$ 和/或 $\text{RO} \leq 10\%$; 若干组分 $\leq 3\%$, 其中 $\text{R}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$, 和 $\text{RO} = \text{CaO} + \text{MgO}$ 。这样一些玻璃组合物的介电性能在 MHz 和 GHz 范围内是特别有利的。

1. 由玻璃组合物得到的增强玻璃纱, 其组合物含有在以重量百分数表示的下面确定边界内的下述组分:

SiO ₂	50-60%,
Al ₂ O ₃	10-19%,
B ₂ O ₃	16-25%
ZrO ₂	0.5-1.5%
Na ₂ O	≤1.5%,
K ₂ O	≤1.5%,
R ₂ O	≤2%,
CaO	≤10%
MgO	≤10%
F	0-2%
TiO ₂	0-3%
RO	4-15%,
其它组分	≤3 %,

其中 $R_2O = Na_2O + K_2O + Li_2O$, 和 $RO = CaO + MgO$ 。

2. 根据权利要求1所述的玻璃纱, 其特征在于 $60\% \geq SiO_2 \geq 52\%$ 或 $52\% \leq SiO_2 \leq 57\%$ 。

3. 根据权利要求1所述的玻璃纱, 其特征在于 $19\% \geq Al_2O_3 \geq 13\%$ 或 $13\% \leq Al_2O_3 \leq 17\%$ 。

4. 根据权利要求1所述的玻璃纱, 其特征在于 $Na_2O \leq 0.8\%$ 。

5. 根据权利要求1所述的玻璃纱, 其特征在于 $K_2O \leq 0.8\%$ 。

6. 根据权利要求1所述的玻璃纱, 其特征在于 $R_2O \leq 1\%$ 。

7. 根据权利要求1所述的玻璃纱, 其特征在于 $15\% \geq RO \geq 6\%$ 或 $6\% \leq RO \leq 10\%$ 。

8. 根据权利要求1所述的玻璃纱, 其特征在于该组合物中 ZrO₂ 的含量为 $0.5\% \leq ZrO_2 \leq 1\%$ 。

9. 根据权利要求1—8 中任一权利要求所述的玻璃纱, 其特征在于该组合物

中 CaO 的含量为 $\text{CaO} \leq 8\%$ 或 $8\% \geq \text{CaO} \geq 2\%$ 。

10. 根据权利要求 9 所述的玻璃纱, 其特征在于该组合物中 CaO 的含量为 $6\% \geq \text{CaO} \geq 2\%$ 。

11. 根据权利要求 9 所述的玻璃纱, 其特征在于该组合物中 CaO 的含量为 $8\% \geq \text{CaO} \geq 4\%$ 。

12. 根据权利要求 9 所述的玻璃纱, 其特征在于该组合物中 CaO 的含量为 $6\% \geq \text{CaO} \geq 4\%$ 。

13. 根据权利要求 1-8 中任一权利要求所述的玻璃纱, 其特征在于该组合物中 MgO 的含量为 $8\% \geq \text{MgO} \geq 2\%$ 。

14. 根据权利要求 13 所述的玻璃纱, 其特征在于该组合物中 MgO 的含量为 $6\% \geq \text{MgO} \geq 2\%$ 。

15. 根据权利要求 1-8 中任一权利要求所述的玻璃纱, 其特征在于该组合物中 B_2O_3 的含量为 $25\% \geq \text{B}_2\text{O}_3 \geq 18\%$ 或 $18\% \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 22\%$ 。

16. 根据权利要求 15 所述的玻璃纱, 其特征在于该组合物中的 B_2O_3 含量为 $18\% \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 20\%$ 。

17. 玻璃纱和一种或多种有机材料和/或无机材料的复合材料, 其特征在于它含有如权利要求 1-16 中任一权利要求所限定的玻璃纱。

18. 权利要求 1-16 中任一权利要求所限定的玻璃纱在生产印刷电路支持物中的用途。

19. 权利要求 1-16 中任一权利要求所限定的玻璃纱的生产方法, 根据该方法, 拉制大量熔融玻璃细流, 它们从位于一个或多个拉丝模底部的大量孔呈一个或多个连续细丝层形式流出, 然后将这些细丝会聚成一根或多根纱, 再将这

些纱收集在运动支持物上。

20. 适合于生产增强玻璃纱的玻璃组合物, 该组合物含有在以重量百分数表示的下面确定边界内的下述组分:

SiO_2	50-60%,
Al_2O_3	10-19%,
B_2O_3	16-25 %
ZrO_2	0.5-1.5 %
Na_2O	$\leq 1.5 \%$,

$K_2O \leq 1.5\%$,

$R_2O \leq 2\%$,

$CaO \leq 10\%$

$MgO \leq 10\%$

$F \quad 0-2\%$

$TiO_2 \quad 0-3\%$

$RO \quad 4-15\%$,

其它组分 $\leq 3\%$,

其中 $R_2O = Na_2O + K_2O + Li_2O$, 和 $RO = CaO + MgO$ 。

21.根据权利要求 20 所述的玻璃组合物, 其特征在于 $60\% \geq SiO_2 \geq 52\%$ 或 $52\% \leq SiO_2 \leq 57\%$ 。

22.根据权利要求 20 所述的玻璃组合物, 其特征在于 $19\% \geq Al_2O_3 \geq 13\%$ 或 $13\% \leq Al_2O_3 \leq 17\%$ 。

23.根据权利要求 20 所述的玻璃组合物, 其特征在于 $Na_2O \leq 0.8\%$ 。

24.根据权利要求 20 所述的玻璃组合物, 其特征在于 $K_2O \leq 0.8\%$ 。

25.根据权利要求 20 所述的玻璃组合物, 其特征在于 $R_2O \leq 1\%$ 。

26.根据权利要求 20 所述的玻璃组合物, 其特征在于 $15\% \geq RO \geq 6\%$ 或 $6\% \leq RO \leq 10\%$ 。

能增强有机和/或无机材料的玻
璃丝，所述丝的生产方法与使用的组合物

本发明涉及能增强有机和/或无机材料并可用作纺织线的玻璃纱(或“纤维”)，采用从置于拉丝模底部的孔流出的熔融玻璃流进行机械拉制的方法能够得到这些纱，而该拉丝模一般是通过焦尔效应加热的。

更具体地，本发明涉及具有低介电常数的玻璃纱，这些纱具有特别有利于制成细纱的新组成。

事实上，人们知道对于低介电常数和介电损耗的玻璃纱需求在不断增加，用于织成轻织物的低介电常数和介电损耗的玻璃纱尤其如此，这些轻织物用于增强印刷电路的支持物。这些支持物基本上是由增强材料，特别是玻璃纱，和其上放置不同电气/电子器件的树脂构成的。

一方面，随着采用越来越高频率信号的电信号和/或电子信号处理速度的增加，另一方面随着能够增加它们在支持物上密度的器件的小型化，这种支持物的介电性能变成是决定性的。如果这些性能没有达到所期望的性能，则有可能出现过热和/或信号失真的危险性。另外，为了有助于小型化，研究了始终是较小直径的丝，以便降低厚度和改善器件的平整度。

传统上印刷电路板所使用的聚合物主要是由环氧树脂构成的。当今人们知道具有较好介电性能的聚合物，特别是聚酰亚胺树脂、氰酸酯醚、聚酯，甚至PTFE，其介电性能是令人满意的。

因此，改善印刷电路板的介电性能应该主要涉及改善在这里以本发明玻璃丝为代表的增强材料性能，它们一般占该体积的约60%。

受到交流电作用的玻璃将一部分交流电转变成耗散在该材料中的电能。这种电能作为介电损耗为人们所知。这些介电损耗与介电常数和介电损耗角正切($\tan\delta$)成比例，对于一定的频率，介电常数和介电损耗角正切都取决于玻璃的组成。可用下式给出介电损耗(例如参见：J.C.Dubois，《工程师技术》“Techniques de l'Ingénieur”；电子论著；第E 1850章；聚合物的介电性能)：

$$W = k.f.v^2.\epsilon.\tan\delta$$

式中: W 是耗散在玻璃中的电能即介电损耗,

k 是常数,

f 是频率,

v 是电势梯度,

ϵ 是介电常数以及

$\tan\delta$ 是介电损耗角正切或介电损耗因数。

如果 $\delta < 0.1$, 通常记为 $\epsilon \cdot \tan\delta = \epsilon''$ 。

由这个式子清楚地看出, 频率增加得越高, 或 ϵ 和/或 $\tan\delta$ 增加得越高, 介电损耗也就越大。

在本文下面, 将一对(ϵ 、 ϵ'')称为“介电性能”。为了使信号失真降至最低, 希望 ϵ 、 ϵ'' 同时尽可能最低。

因此, 重要的是获得能控制的玻璃组合物, 尤其是获得在已经提到的方法条件下拉丝的玻璃组合物, 以便制成连续增强材料纱, 该纱具有与新型印刷电路要求相一致的介电性能和直径。

更具体地应该指出, 器件使用频率有提高的趋势, 其频率范围在 GHz(千兆赫兹)级, 特别是电话系统的频率范围 0.9-1.8GHz。

因此, 非常重要是研究玻璃纱在这个频率范围内的性能, 并且优化它们的组成, 以限制其介电损耗, 对于这个应用领域尤其如此。

应该指出, 在这个领域中大量公开的现有研究工作涉及玻璃在约 MHz (兆赫兹)频率范围内的介电性能。

本发明的目的是提出用于生产增强纱的新型玻璃组合物, 该增强纱在 MHz 范围内具有的介电性能与已知玻璃是同一数量级的, 同时, 直径更细的增强纱在 GHz 范围内的介电性能得到改善, 还具有令人满意的控制性能, 于是可在经济条件下拉制得到增强纱。

另外, 希望上述玻璃纱能够在尽可能少地发生断裂的条件下进行拉制。

在下面的本发明中定义:

◇介电性能有对于 MHz 范围的性能和对于 GHz 范围的性能, 前者是具体在 1MHz 频率下表征的玻璃介电性能, 而后者是具体在 9.5GHz 频率下表征的玻璃介电性能。

◇ 主要由下述因素确定拉制性能:

-相应于粘度等于 10^3 泊(分帕斯卡秒, dPa·s), 记为 “ $T(\log \eta=3)$ ” 的温度, 它对于特别使用铂拉丝模通常进行拉制的温度给出精确指示;

-液相线温度, 记为 “ T_{liq} ”, 它相应于最耐熔晶体生长速度为零的温度。液相线温度给出了玻璃可能有去玻璃化趋势的温度区域上限。

可以认为, 如果 $T(\log \eta=3)$ 小于或等于 1350°C , 并且如果 T_{liq} 比 $T(\log \eta=3)$ 再低 100°C , 优选再低 300°C , 则有可能在经济条件下拉制玻璃。 $T(\log \eta=3)$ 与 T_{liq} 的这个差越大, 就越能进行无故障拉制, 拉制时断裂的危险性也就越小。

因此最常使用的增强玻璃纱是由在 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 三元相图上 1170°C 的低共熔物得到的玻璃制成的纱, 特别将这些纱称之玻璃 E 的纱, 其原始型在专利 US-A-2 334 981 和 US-A-2 571 074 中描述过。玻璃 E 纱具有主要以二氧化硅、氧化铝、氧化钙和硼酸酐为基础的组成。在实际中, 硼酸酐在定性为 “玻璃 E” 的组合物中的比例是 5-13 重量%, 它取代一部分二氧化硅。玻璃 E 纱的特征还在于有限的碱金属氧化物含量(主要是 Na_2O 和/或 K_2O)。如果它们的拉制能力很好($T(\log \eta=3)$ 约 1200°C 和 T_{liq} 约 1080°C), 则反过来它们的介电性能对于这些印刷电路支持物的新要求而言就显得不足。

另一类玻璃纱是已知的, 是使用非常富含二氧化硅和硼的组合物得到的。称之 “玻璃 D” 的这类玻璃含有约 75% SiO_2 、20% B_2O_3 、3%碱金属。如果这些玻璃就其介电性能来讲很有意义, 则它们也是非常难以拉制的($T(\log \eta=3) \geq 1400^\circ\text{C}$), 尤其要得到很细的纱(细丝直径 $\leq 10\mu\text{m}$)就更难拉制。这类纱的产率很低(高断裂比率), 因此其生产特别费钱。

近来提出许多新一类的组合物, 它们能够得到有意义的介电性能和相对经济的拉制条件。在专利申请 WO-A-96/39363 和 WO-A-99/52833 中具体地描述了这些组合物。

这些组合物尽管在 MHz 和 GHz 范围内具有可接受的介电损耗, 但制成细丝还是不能令人满意, 因为拉制时断裂率仍很高。

在 FR-A-2 825 084 中描述了近来提出的另一类组合物。这些组合物能在经济上令人满意的拉制条件下得到增强纱, 并且还能够达到在 GHz 范围内的好介电性能。似乎是由于在这些组合物中有 P_2O_5 而具有高水平的性能。

如果添加 P_2O_5 显得对这些介电性能很有利, 则也增加了分层的危险性, 其结果生成不均匀的玻璃, 这种玻璃在拉制时更易断裂。

现在发现, 往有关 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 组合的熔化组合物中添加氧化锆(ZrO_2) 能够得到较细直径的纱, 特别地小于或等于 $10\mu\text{m}$, 优选地小于或等于 $7\mu\text{m}$, 甚至约 $5\mu\text{m}$ 的纱, 在良好的拉制条件下断裂率低, 同时在 MHz 和 GHz 范围内保持可接受的介电性能。

于是, 使用主要含有在下面定义边界内的下述组分的组合物可以得到本发明的玻璃丝, 其边界采用重量百分数表示:

SiO_2	50-60 %
Al_2O_3	10-19 %
B_2O_3	16-25 %
ZrO_2	0.5-1.5 %
Na_2O	小于或等于 1.5 %
K_2O	小于或等于 1.5 %
$\text{R}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O})$	小于或等于 2 %
CaO	小于或等于 10 %
MgO	小于或等于 10 %
$\text{RO}(\text{CaO} + \text{MgO})$	4-15%
F	0-2%
TiO_2	0-3%
其它组分	小于或等于 3%。

本发明的组合物能够达到有利的、令人满意的拉制性能, 因此能够进行经济拉制, 特别是由于 $T(\log \eta=3) \leq 1350^\circ\text{C}$ 。

本发明的组合物具有可接受的液相线温度, 特别地低于或等于 1150°C , 在拉制坩埚的冷段和在将炉子中的玻璃送到拉制坩埚的槽中, 在拉制时都没有严重的去玻璃化危险。

二氧化硅是构成本发明玻璃晶格的其中一种氧化物, 并且对其稳定性起主要作用。

所选择组合物的二氧化硅(SiO_2)百分数是 50-60%, 特别地高于 52%, 和/或特别地小于或等于 57 %。

氧化铝(Al_2O_3)也是本发明玻璃晶格的形成物, 并且对这些玻璃的耐水解性起到非常重要的作用。在根据本发明确定的边界范围内, 这种氧化物的百分数

降低到 10%以下会引起玻璃的水解侵蚀作用显著增加,而这种氧化物百分数增加太高会导致去玻璃化的危险性和粘度的增加。

所选择组合物的 Al_2O_3 百分数是 10-19%,特别地高于或等于 13%和/或特别地小于或等于 17%。

所选择组合物的氧化钙(CaO)的百分数小于或等于 10%,特别地小于或等于 8%,甚至小于或等于 6%和/或优选地高于或等于 2%,甚至高于或等于 4%。

所选择组合物的氧化镁(MgO)小于或等于 10%,特别地小于或等于 8%,甚至小于或等于 6%和/或优选地高于或等于 2%。

添加氧化锆(ZrO_2)显然是本发明的一个要点。 ZrO_2 的百分数是 0.5-1.5%,优选地小于或等于 1%。这种氧化物显然是对介电性能起到非常重要的作用,更具体地在例如下面实施例中指出的 GHz 范围内的介电性能起到非常重要的作用。但是,为了避免液相线温度增加到不可接受的程度,应该将该含量限制在 1.5%。

碱土金属氧化物(氧化钙和氧化镁)的确定边界有可能调节本发明玻璃的粘度。通过选择这些碱土金属氧化物总量达到 4-15%,优选地高于或等于 6%和/或优选地低于或等于 10%时,可以达到良好的控制能力。

另外, CaO 显然对耐水解性具有有益的作用。

可以把碱金属,特别是 Na_2O 和 K_2O 加到本发明的玻璃组合物中,以限制其去玻璃化,还任选地降低玻璃的粘度。但是,为了不使介电性能受到损害和防止玻璃耐水解性的不利降低,碱金属氧化物($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$)的含量仍低于或等于 2%。由于在带有其它成分的原料中杂质的存在,碱金属的百分数一般高于 0.1%,优选的是小于或等于 1%,甚至小于或等于 0.5%,更甚至小于或等于 0.3%。该组合物可以含有单一碱金属氧化物(选自 Na_2O 、 K_2O 和 Li_2O),或可以含有至少两种碱金属氧化物的组合,每种碱金属的含量低于或等于 1.5%,优选地低于或等于 0.8%。

硼的百分数是 16-25%,优选地高于或等于 18%和/或优选地小于或等于 22%,甚至小于或等于 20%。根据本发明的优选方式,希望将这种氧化物的含量限制在相对于玻璃 D 含量适当的水平,一方面为了不损害耐水解性,另一方面因为含有硼的原料成本很高。可以通过加入含硼玻璃丝废料,例如玻璃 E 纱废料作为原料加入适当量的硼。

为了改善玻璃熔化,可以添加少量的氟,具体地添加 0.5-2%氟,或氟为杂质态,特别地 0.1-0.5%氟。

还可以加入二氧化钛(TiO_2),其量可以直到该组合物的 3%,优选地低于 2%,甚至低于 1%。它能够降低粘度而不显著损害介电损耗。

Fe_2O_3 的任选含量宁可看作是在这类组合物中经常遇到的杂质的含量。

在下文中,该组合物组分的所有百分数都应该理解是重量百分数,并且本发明的组合物可以含有直到 2 或 3%看作未分析杂质的化合物(例如 SrO 、 SO_3 、 MnO 、 MnO_2),人们知道在这类组合物中就是这样的。本发明还涉及由玻璃丝和有机材料构成的复合材料,该有机材料是至少使用具有前面定义组成的玻璃丝保证其增强的。

优选地,这样一些玻璃纱用于生产印刷电路支持物,特别用于织成由直径小于或等于 $10\mu\text{m}$,优选地小于或等于 $7\mu\text{m}$,有利地约 $5\mu\text{m}$ 丝构成的轻质织物。

本发明还涉及由前面定义组合物生产玻璃纱的方法,根据该方法,拉制大量熔融玻璃细流,它们从位于一个或多个拉丝模底部的大量孔呈一个或多个连续细丝层形式流出,然后将这些细丝会聚成一根或多根纱,再将这些丝收集在运动的支持物上。

优选地,加到一个或多个拉丝模孔的熔融玻璃具有以重量百分数表示的下述组成:

SiO_2	50-60%, 优选地 $\text{SiO}_2 \geq 52\%$ 和/或 $\text{SiO}_2 \leq 57\%$
Al_2O_3	10-19%, 优选地 $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 13\%$ 和/或 $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 17\%$
B_2O_3	16-25 %
ZrO_2	0.5-1.5 %
Na_2O	$\leq 0.8\%$
K_2O	$\leq 0.8\%$
R_2O	$\leq 1\%$
CaO	$\leq 10\%$
MgO	$\leq 10\%$
F	0-2%
TiO_2	0-3%
RO	4-15%, 优选地 $\text{RO} \geq 6\%$ 和/或 $\text{RO} \leq 10\%$

其它组分 $\leq 3\%$,

其中 $R_2O = Na_2O + K_2O + Li_2O$, 和 $RO = CaO + MgO$ 。

于是可以在玻璃 E 与玻璃 D 之间的中间实施条件下生产出这样一些直径较小的玻璃纱, 特别经济地获得具有良好介电性能的玻璃。

本发明还涉及适合于生产增强玻璃纱的玻璃组合物, 该组合物含有在用重量百分数表示的下述确定边界内的下述组分:

SiO_2	50-60%, 优选地 $SiO_2 \geq 52\%$ 和/或 $SiO_2 \leq 57\%$
Al_2O_3	10-19%, 优选地 $Al_2O_3 \geq 13\%$ 和/或 $Al_2O_3 \leq 17\%$
B_2O_3	16-25 %
ZrO_2	0.5-1.5 %
Na_2O	$\leq 1.5\%$, 优选地 $Na_2O \leq 0.8\%$
K_2O	$\leq 1.5\%$, 优选地 $K_2O \leq 0.8\%$
R_2O	$\leq 2\%$, 优选地 $R_2O \leq 1\%$
CaO	$\leq 10\%$
MgO	$\leq 10\%$
F	0-2%
TiO_2	0-3%
RO	4-15%, 优选地 $RO \geq 6\%$ 和/或 $RO \leq 10\%$

其它组分 $\leq 3\%$,

其中 $R_2O = Na_2O + K_2O + Li_2O$, 和 $RO = CaO + MgO$ 。

通过表 1 给出的下述实施例 Ex.1 和 Ex.2 将更好地理解本发明玻璃纱的优点, 这些实施例说明本发明而非限制本发明。

表 1 中还列出对比实施例 A 和 B。这些对比实施例相应于下述玻璃:

A: 玻璃 D

B: 根据专利申请 WO 99/52833 的玻璃。

在这些实施例中, 拉制熔融玻璃可得到由玻璃细丝构成的直径 $7\mu m$ (实施例 1、2 和 B) 和 $10\mu m$ (实施例 A) 的玻璃纱, 该玻璃具有表 1 列出的以重量百分数表示的组成。

至于所有化合物含量总和小于或高于 100%, 应该理解超出的百分数相应于杂质, 未分析的少量组分(百分数至多 1-2%)和/或归因于在采用的分析方法中

在这个范围内接受的近似值。

$T(\log \eta=3)$ 系指玻璃粘度为 10^3 泊(分帕斯卡秒, dPa.s)时的温度。

T_{liq} 系指玻璃的液相线温度, 它相应于在玻璃中可能去玻璃化的最耐熔相具有零生长速度, 因此相应于这个去玻璃化相熔化的温度。

报告了同时在 1MHz 和 9.5GHz 测量的与参比 A(玻璃 D)相比介电性能值的差($\Delta\epsilon$ 、 $\Delta\epsilon''$)。

采用这类计量学的技术人员已知的传统方式进行了在 1MHz 的测量。

按照 W. B. Westphal 描述的方法(在“介电材料和应用”中的“分布参数电路”, MIT 和 John Wiley & Sons 公司的技术出版社, 纽约, Chapman & Hall 有限公司, 伦敦, 1954 年。具体参见第 69 页)进行在 9.5GHz 的测量。这种方法的原理基于测量挨着波导管放置的盘状试样的介电性能。这种方法能够在非常高的频率得到精确的结果。在表 1 中还列出在上述条件下每天制成的完成纱筒数。这个数使得有可能对不同玻璃的可比较拉制产率有一种评价度量。

显然是本发明的这些实施例在拉制条件(断裂百分数, 拉制温度($T(\log \eta=3)$ 和 T_{liq})与介电性能之间有明显的折中。

该拉制范围是令人满意的, 尤其是 $T(\log \eta=3)$ 与 T_{liq} 的差高于或等于 180°C 。

本发明的组合物在 1MHz 和 9.5GHz 测量的介电性能与 WO 99/52833 的复合物的介电性能具有同一数量级。

降低本发明玻璃的拉制温度使之与玻璃 D 接近的同时, 则明显地接近玻璃 D 的介电性能。

本发明玻璃的卓越之处还在于, 它们以特别有利的产率制成直径较细的纱。因此, 对于相同的细丝直径, 使用本发明玻璃的完成纱筒数优于使用 WO99/52833 的玻璃的完成纱筒数(+36%), 比使用玻璃 D 高得多(+300%), 对于细得多的直径(使用 $7\mu\text{m}$, 代替 $10\mu\text{m}$)也是如此。

有利地, 本发明的玻璃纱适合于通常玻璃 E 纱的一般应用, 而在某些应用中可以用本发明的玻璃纱代替玻璃 D 纱。特别地, 本发明的玻璃纱以比已知玻璃纱更好的产率和低的成本可以获得这种好处。

由于本发明玻璃纱的细度, 因此由于它们的低线密度, 所以它们用于制成轻质织物, 这些织物具有良好的平整度, 在电子应用中特别需要的平整度。

表1

	实施例1	实施例2	A	B
SiO ₂	55.7	54.7	75.3	54.7
Al ₂ O ₃	15	15.0	0.7	15.0
B ₂ O ₃	19.4	19.0	19.6	19.9
Na ₂ O			1.8	
K ₂ O			1.2	
R ₂ O	0.3	0.3	3.0	0.3
CaO	4.1	4.0	0.8	4.0
MgO	4.1	4.0	0.4	4.0
TiO ₂		1.6		2.5
ZrO ₂	0.9	0.9		
F	0.5	0.5		0.5
T(logη=3)(°C)	1343	1330	1410	1310
T _{liq} (°C)	1150	1150	<900	1060
在1 MHz 的Δε	0.4	+0.4	-	+0.6
在1 MHz(×10 ⁴)的Δε''	0	0	-	0
在9.5GHz 的Δε	+0.5	+0.6	-	+0.6
在9.5G MHz(×10 ⁴)的Δε''	+150	+160	-	+120
完成纱筒数	30	30	10	22