



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 60 2004 005 165 T2 2007.11.08**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 601 624 B1**

(51) Int Cl.⁸: **C03C 13/00 (2006.01)**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **60 2004 005 165.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/FR2004/000568**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **04 718 986.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/083142**

(86) PCT-Anmeldetag: **10.03.2004**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **30.09.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **07.12.2005**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **07.03.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.11.2007**

(30) Unionspriorität:

0303206

13.03.2003

FR

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR

(73) Patentinhaber:

Saint-Gobain Vetrotex France S.A., Chambéry, FR

(72) Erfinder:

CREUX, Sophie, NL-2622 HT DELFT, NL;

LECOMTE, Emmanuel, F-93000 Bobigny, FR;

RENAUD, Nicolas, F-73000 Barberaz, FR

(74) Vertreter:

Grosse, Bockhorni, Schumacher, 80687 München

(54) Bezeichnung: **BEWEHRUNGSGLASFASER FÜR ORGANISCHE SOWOHL ALS AUCH ANORGANISCHE MATERIALIEN, VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DESSEN UND VERWENDETE ZUSAMMENSETZUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Glasfäden (bzw. "Glasfasern"), die in der Lage sind, organische und/oder anorganische Materialien zu verstärken und als Textilfäden verwendbar sind, wobei diese Fäden durch ein Verfahren hergestellt werden können, das darin besteht, Glasstrahlen mechanisch zu ziehen, die aus Öffnungen fließen, die im Boden einer im Allgemeinen durch Joulesche Wärme beheizten Spinnöse angeordnet sind.

[0002] Die Erfindung ist insbesondere auf Glasfäden mit einer niedrigen Dielektrizitätskonstante gerichtet, die eine neue Zusammensetzung aufweisen, die zur Herstellung von feinen Fäden besonders vorteilhaft ist.

[0003] Zurzeit ist eine wachsende Nachfrage nach Glasfäden festzustellen, deren Dielektrizitätskonstante und deren dielektrischen Verluste klein sind, insbesondere um leichte Gewebe zu bilden, die zur Verstärkung von Trägern für gedruckte Schaltkreise verwendet werden. Diese Träger, auf welchen verschiedene elektrische und/oder elektronische Komponenten angeordnet werden, werden hauptsächlich von einer Verstärkung, speziell aus Glasfäden, und einem Harz gebildet.

[0004] Durch einerseits die Erhöhung der Verarbeitungsgeschwindigkeit von elektrischen und/oder elektronischen Signalen, bei welchen Signale mit immer höheren Frequenzen verwendet werden, und andererseits durch die Miniaturisierung der Komponenten, die es erlaubt, deren Packungsdichte auf einem Träger zu erhöhen, werden die dielektrischen Eigenschaften dieses Trägers bestimmend. Wenn diese Eigenschaften nicht die erwartete Qualität haben, kann die Gefahr einer Überhitzung und/oder Verzerrung von Signalen auftreten. Weiterhin sind, um zur Miniaturisierung beizutragen, Fäden mit einem immer kleineren Durchmesser erwünscht, um die Dicke zu verringern und die Planheit der Komponenten zu verbessern.

[0005] Die Polymere, die herkömmlicherweise für Leiterplatten verwendet werden, bestehen im Wesentlichen aus Epoxidharz. Polymere, die bessere dielektrische Eigenschaften aufweisen, sind heutzutage bekannt, insbesondere Polyimidharze, Cyanatether, Polyester und auch PTFE, dessen dielektrische Eigenschaften zufriedenstellend sind.

[0006] Eine Verbesserung der dielektrischen Eigenschaften einer Leiterplatte muss sich deshalb im Wesentlichen auf die Verbesserung der Eigenschaften der Verstärkung richten, die hier von den erfindungsgemäßen Glasfäden repräsentiert wird, die im Allgemeinen etwa 60 Vol.-% einnehmen.

[0007] Ein Glas, das einem Wechselstrom ausgesetzt wird, wandelt diesen teilweise in elektrische Energie um, durch welche das Material erwärmt wird. Diese elektrische Energie ist unter der Bezeichnung dielektrische Verluste bekannt. Die dielektrischen Verluste sind proportional zu der Dielektrizitätskonstanten und dem Tangens des Verlustwinkels ($\tan\delta$), die bei einer gegebenen Frequenz von der Zusammensetzung des Glases abhängen. Die dielektrischen Verluste sind gegeben durch die Formel (siehe beispielsweise J.C. Dubois in "Techniques de l'Ingenieur", Teil Elektronik, Kapitel E 1850, Dielektrische Eigenschaften von Polymeren):

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

wobei

- W die elektrische Energie, die im Glas in Wärme umgewandelt wird, oder die dielektrischen Verluste,
- k eine Konstante,
- f die Frequenz,
- v ein Potentialgradient,
- ϵ die Dielektrizitätskonstante und
- $\tan\delta$ den Tangens des dielektrischen Verlustwinkels oder den dielektrischen Verlustfaktor

bedeutet.

[0008] Es schreibt sich üblicherweise $\epsilon \cdot \tan\delta = \epsilon''$, wenn $\tan\delta < 0,1$.

[0009] Aus dieser Formel geht klar hervor, dass mit steigender Frequenz, oder wenn sich ϵ und/oder $\tan\delta$ erhöht (erhöhen), auch die dielektrischen Verluste größer werden.

[0010] Im Folgenden des Textes wird als "dielektrische Eigenschaften" das Paar (ϵ , ϵ'') bezeichnet. Um die Verzerrung eines Signals zu minimieren, ist es erwünscht, dass sowohl ϵ als auch ϵ'' so klein wie möglich sind.

[0011] Es ist deshalb von Bedeutung, Glaszusammensetzungen zu erhalten, die in der Lage sind, insbesondere unter den Bedingungen des weiter oben genannten Verfahrens versponnen zu werden, um endlose Verstärkungsfäden zu bilden, die dielektrische Eigenschaften und einen Durchmesser haben, die sich mit den Anforderungen von neuen gedruckten Schaltkreisen vertragen.

[0012] Insbesondere ist eine Tendenz zur Erhöhung der Arbeitsfrequenzen der Komponenten mit Frequenzbereichen von etwa einem GHz (Gigahertz), insbesondere 0,9 und 1,8 GHz für die Telephonie, festzustellen.

[0013] Es ist deshalb von großer Bedeutung, das Verhalten von Glasfäden in diesem Frequenzbereich zu untersuchen und deren Zusammensetzung zu optimieren, um die dielektrischen Verluste, insbesondere auf diesem Verwendungsgebiet, zu begrenzen.

[0014] Dazu ist festzustellen, dass die große Mehrheit der bisher auf diesem Gebiet veröffentlichten Untersuchungen die dielektrischen Eigenschaften von Gläsern in einem Frequenzbereich von etwa einem MHz (Megahertz) behandelt.

[0015] Deshalb liegt der Erfindung als Aufgabe zugrunde, neue Glaszusammensetzungen vorzuschlagen, um verstärkende Glasfäden zu bilden, die dielektrische Eigenschaften in derselben Größenordnung wie diejenigen der bekannten Gläser in dem Bereich von einem MHz und gleichzeitig verbesserte dielektrische Eigenschaften im Bereich von einem GHz bei einem kleineren Fadendurchmesser besitzen, wobei die Spinneigenschaften zufriedenstellend bleiben, um unter wirtschaftlichen Bedingungen Verstärkungsfäden zu erhalten.

[0016] Weiterhin ist es wünschenswert, dass die betreffenden Glasfäden unter Bedingungen ersponnen werden können, die so wenig wie möglich Bruch verursachen.

[0017] Für das Folgende des Dokumentes werden definiert:

- die dielektrischen Eigenschaften als solche für den "MHz-Bereich", ein Frequenzbereich, in welchem die Charakterisierung der dielektrischen Eigenschaften der Gläser, insbesondere bei 1 MHz, vorgenommen wird, und für den "GHz-Bereich", ein Frequenzbereich, in welchem die Charakterisierung der dielektrischen Eigenschaften der Gläser, insbesondere bei 9,5 GHz, vorgenommen wird, und
- die Spinneigenschaften, die insbesondere bestimmt werden von
- der Temperatur, die einer Viskosität von 10^3 Poise (Dezipascalsekunde, dPa·s) entspricht und als "T(log η) = 3)" bezeichnet wird, die eine genaue Angabe zu der Temperatur liefert, bei welcher im Allgemeinen der Spinnvorgang, insbesondere mit Platinspinndüsen, durchgeführt wird, und
- der Liquidustemperatur, als "T_{liq}" abgekürzt, die der Temperatur entspricht, bei welcher die Wachstumsgeschwindigkeit des feuerfestesten Kristalls gleich null ist; die Liquidustemperatur gibt die Obergrenze des Temperaturbereiches an, in welchem das Glas die Neigung zum Entglasen haben kann.

[0018] Dazu ist festzustellen, dass es möglich ist, Glas unter wirtschaftlichen Bedingungen zu verspinnen, wenn T(log η = 3) kleiner als oder gleich 1350°C und wenn T_{liq} um mehr als 100°C und vorzugsweise um mehr als 300°C kleiner als T(log η = 3) ist. Je größer die Differenz zwischen T(log η = 3) und T_{liq} ist, umso leichter kann der Spinnvorgang ohne Störung ablaufen und umso mehr wird die Gefahr eines Zerbrechens beim Spinnen minimiert.

[0019] Die am häufigsten verwendeten verstärkenden Glasfäden sind somit Fäden, die aus Gläsern gebildet werden, die sich von dem Eutektikum bei 1170°C des ternären Diagramms SiO₂-Al₂O₃-CaO ableiten, insbesondere Fäden, die als Fäden aus E-Glas bezeichnet werden, deren Urtypus in den Patenten US-A-2 334 981 und US-A-2 571 074 beschrieben ist. Die E-Glas-Fäden weisen eine Zusammensetzung im Wesentlichen auf der Grundlage von Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Calciumoxid und Borsäureanhydrid auf. Dabei ersetzt das Borsäureanhydrid, das in der Praxis mit einem Anteil von 5 bis 13 Gew.-% an den E-Glas-Zusammensetzungen beteiligt ist, einen Teil des Siliciumdioxids. Die E-Glas-Fäden sind außerdem durch einen begrenzten Gehalt an Alkalioxiden (im Wesentlichen Na₂O und/oder K₂O) gekennzeichnet. Wenn auch ihre Eignung für den Spinnvorgang gut ist [T(log η = 3) in der Größenordnung von 1200°C und T_{liq} von etwa 1080°C], sind andererseits ihre dielektrischen Eigenschaften hinsichtlich den neuen Anforderungen an Träger für gedruckte Schaltkreise unzureichend.

[0020] Es ist eine weitere Familie von Glasfäden bekannt, die aus sehr siliciumdioxidreichen und boroxidreichen Zusammensetzungen erhalten wird. Die Gläser dieser Familie, die unter der Bezeichnung "D-Gläser" bekannt sind, enthalten etwa 75% SiO₂, 20% B₂O₃ und 3% Alkalioxide. Wenn diese Gläser auch wegen ihrer dielektrischen Eigenschaften interessant sind, lassen sie sich aber auch sehr schwierig verspinnen [T(log η = 3)

$\geq 1400^{\circ}\text{C}$], insbesondere wenn die zu erhaltenen Fäden fein sind (Filamentdurchmesser $\leq 10\text{ }\mu\text{m}$). Die Produktivität für diesen Fadentyp ist gering (hoher Bruchanteil), und somit ist ihre Produktion besonders teuer.

[0021] Weiterhin sind vor Kurzem neue Zusammensetzungsfamilien vorgeschlagen worden, die es erlauben, interessante dielektrische Eigenschaften und relativ wirtschaftliche Spinnbedingungen zu erhalten. Diese Zusammensetzungen sind insbesondere in den Patentanmeldungen WO-A-96/39363 und WO-A-99/52833 beschrieben.

[0022] Diese Zusammensetzungen, obwohl sie dielektrische Verluste aufweisen, die im MHz- und GHz-Bereich akzeptabel sind, sind zur Herstellung von feinen Fäden nicht zufriedenstellend, da der Bruchanteil beim Verspinnen hoch bleibt.

[0023] Eine weitere Familie von Zusammensetzungen, die vor Kurzem vorgeschlagen worden ist, ist in FR-A-2 825 084 beschrieben. Diese Zusammensetzungen können Verstärkungsfäden unter wirtschaftlich zufriedenstellenden Spinnbedingungen ergeben und erlauben es, im GHz-Bereich gute dielektrische Eigenschaften zu erreichen. Es scheint, dass das hohe Niveau der Eigenschaften auf das Vorhandensein von P_2O_5 in den Zusammensetzungen zurückzuführen ist.

[0024] Obwohl der P_2O_5 -Zusatz sich als vorteilhaft für die dielektrischen Eigenschaften erweist, so wird durch ihn aber auch die Gefahr der Entmischung mit der Konsequenz der Bildung eines heterogenen Glases, das beim Spinnen leichter zerbricht, erhöht.

[0025] Nun ist festgestellt worden, dass es der Zusatz von Zirkoniumdioxid, ZrO_2 , in einer geschmolzenen Zusammensetzung zu der Kombination $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ erlaubt, Fäden mit einem kleinen Durchmesser von insbesondere kleiner als oder gleich $10\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise kleiner als oder gleich $7\text{ }\mu\text{m}$, und sogar von etwa $5\text{ }\mu\text{m}$ unter guten Spinnbedingungen mit einem verringerten Bruchanteil zu erhalten, wobei akzeptable dielektrische Eigenschaften im MHz- und GHz-Bereich erhalten bleiben.

[0026] Somit werden die erfindungsgemäßen Glasfäden aus einer Zusammensetzung erhalten, die im Wesentlichen folgende Bestandteile innerhalb von in prozentualen Gewichtsanteilen angegebenen anschließend definierten Grenzen umfasst:

SiO_2	50 bis 60%
Al_2O_3	10 bis 19%
B_2O_3	16 bis 25%
ZrO_2	0,5 bis 1,5%
Na_2O	weniger als oder gleich 1,5%
K_2O	weniger als oder gleich 1,5%
R_2O ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$)	weniger als oder gleich 2%
CaO	weniger als oder gleich 10%
MgO	weniger als oder gleich 10%
RO ($\text{CaO} + \text{MgO}$)	4 bis 15%
F	0 bis 2%
TiO_2	0 bis 3%
Verschiedene	weniger als oder gleich 3%.

[0027] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erlauben es, zufriedenstellende und vorteilhafte Spinneneigenschaften zu erhalten, die es ermöglichen, einen wirtschaftlichen Spinnvorgang, insbesondere aufgrund von $T(\log \eta = 3) \leq 1350^{\circ}\text{C}$, durchzuführen.

[0028] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen besitzen eine akzeptable Liquidustemperatur von insbesondere unter oder gleich 1150°C , ohne dass dabei eine größere Gefahr der Entglasung während des Spinnvorgangs in den kühlen Bereichen des Spinntiegels und in den Leitungen, durch welche die Glasschmelze vom Ofen zu den Spinntiegeln fließt, besteht.

[0029] Siliciumdioxid ist eines der Oxide, welche die Matrix der erfindungsgemäßen Gläser bilden, und spielt eine wesentliche Rolle für deren Stabilität.

[0030] Der Anteil an Siliciumdioxid, SiO_2 , der ausgewählten Zusammensetzungen beträgt 50 bis 60%, insbesondere mehr als 52%, und/oder insbesondere weniger als oder gleich 57%.

[0031] Aluminiumoxid, Al_2O_3 , ist ebenfalls ein Matrixbildner der erfindungsgemäßen Gläser und spielt eine sehr wichtige Rolle hinsichtlich der Hydrolysebeständigkeit dieser Gläser. Im Rahmen der erfindungsgemäß definierten Grenzen führt die Verringerung des prozentualen Anteils dieses Oxids auf unter 10% zu einer beträchtlichen Verstärkung des hydrolytischen Angriffs auf das Glas, während eine zu große Steigerung des prozentualen Anteils dieses Oxids zu der Gefahr der Entglasung und einer Viskositätssteigerung führt.

[0032] Der Al_2O_3 -Anteil der ausgewählten Zusammensetzungen beträgt 10 bis 19%, insbesondere mehr als oder gleich 13%, und/oder insbesondere weniger als oder gleich 17%.

[0033] Der Anteil an Calciumoxid, CaO , der ausgewählten Zusammensetzungen beträgt weniger als oder gleich 10%, insbesondere weniger als oder gleich 8%, sogar weniger als oder gleich 6%, und/oder vorzugsweise mehr als oder gleich 2% und sogar mehr als oder gleich 4%.

[0034] Der Anteil an Magnesiumoxid, MgO , der ausgewählten Zusammensetzungen beträgt weniger als oder gleich 10%, insbesondere weniger als oder gleich 8%, sogar weniger als oder gleich 6%, und/oder vorzugsweise mehr als oder gleich 2%.

[0035] Der Zusatz von Zirkondioxid, ZrO_2 , ist ein wesentliches erfindungsgemäßes Merkmal. Der ZrO_2 -Anteil beträgt 0,5 bis 1,5% und vorzugsweise weniger als oder gleich 1%. Es hat sich gezeigt, dass dieses Oxid eine sehr bedeutende Rolle bei den dielektrischen Eigenschaften, insbesondere im GHz-Bereich, spielt, wie weiter unten in den Beispielen angegeben. Jedoch muss sein Gehalt auf 1,5% begrenzt werden, um eine inakzeptable Erhöhung der Liquidustemperatur zu verhindern.

[0036] Die definierten Grenzwerte für die Erdalkalimetalloxide Calciumoxid und Magnesiumoxid erlauben es, die Viskosität der erfindungsgemäßen Gläser einzustellen. Ein gutes Spinnvermögen wird erhalten, indem die Summe dieser Erdalkalimetalloxide auf 4 bis 15%, vorzugsweise mehr als oder gleich 6%, und/oder vorzugsweise weniger als oder gleich 10% gewählt wird.

[0037] Außerdem hat es sich gezeigt, dass CaO einen vorteilhaften Betrag zur Hydrolysebeständigkeit leistet.

[0038] Alkalioxide, insbesondere Na_2O und K_2O , können den Zusammensetzungen der erfindungsgemäßen Glasfäden zugegeben werden, um die Entglasung zu begrenzen und gegebenenfalls die Viskosität des Glases zu senken. Der Gehalt an den Alkalimetalloxiden $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ muss jedoch unter oder gleich 2% bleiben, um eine Verschlechterung der dielektrischen Eigenschaften und eine nachteilige Verringerung der Hydrolysebeständigkeit des Glases zu vermeiden. Der Anteil der Alkalimetalloxide beträgt im Allgemeinen mehr als 0,1%, zurückzuführen auf das Vorhandensein von Verunreinigungen, die in den Glasrohstoffen enthalten sind, die die anderen Bestandteile beitragen, und beträgt vorzugsweise weniger als oder gleich 1%, selbst 0,5% und sogar 0,3%. Die Zusammensetzung kann ein einziges Alkalimetalloxid (aus Na_2O , K_2O und Li_2O) oder eine Kombination von mindestens zwei Alkalimetalloxiden enthalten, wobei der Gehalt an einem jeden Alkalimetalloxid weniger als oder gleich 1,5% und vorzugsweise weniger als oder gleich 0,8% beträgt.

[0039] Der Boroxidanteil beträgt 16 bis 25%, vorzugsweise mehr als oder gleich 18%, und/oder vorzugsweise weniger als oder gleich 22% und sogar weniger als oder gleich 20%. Entsprechend einer bevorzugten erfindungsgemäßen Abwandlung ist es erwünscht, dieses Oxid auf moderate Gehalte in Bezug auf diejenigen des D-Glases zu begrenzen, einerseits, um die Hydrolysebeständigkeit nicht zu verschlechtern, und andererseits, da der Preis der Boroxid enthaltenden Rohstoffe hoch ist. Boroxid kann in einer moderaten Menge durch die Zufuhr von Boroxid enthaltenden Glasfaserabfällen, beispielsweise von E-Glas-Fäden, als Rohstoff beigetragen werden.

[0040] Fluor, F, kann in einer geringen Menge, insbesondere von 0,5 bis 2%, zugesetzt werden, um das Erhitzen des Glases zu verbessern, oder kann als Verunreinigung, insbesondere mit 0,1 bis 0,5%, vorhanden sein.

[0041] Titandioxid, TiO_2 , kann auch in einer Menge zugegeben werden, die bis zu 3% der Zusammensetzung und vorzugsweise weniger als 2% und sogar weniger als 1% der Zusammensetzung ausmachen kann. Es erlaubt, die Viskosität ohne merkliche Erhöhung der dielektrischen Verluste zu senken.

[0042] Der mögliche Fe_2O_3 -Gehalt ist eher als ein Gehalt an Verunreinigungen zu betrachten, die häufig bei dieser Familie von Zusammensetzungen vorgefunden werden.

[0043] Im Folgenden des Dokuments ist jeder prozentuale Anteil eines Bestandteils der Zusammensetzung als ein prozentualer Gewichtsanteil zu verstehen, wobei die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bis zu 2 oder 3% Verbindungen enthalten können, die als nicht analysierte Verunreinigungen zu betrachten sind (beispielsweise SrO , SO_3 , MnO und MnO_2), wie es für diese Art einer Zusammensetzung bekannt ist. Die Erfindung betrifft weiterhin Verbundmaterialien, die aus Glasfäden und einem organischen Material gebildet sind, wobei die Verstärkung wenigstens von den Glasfäden mit der weiter oben definierten Zusammensetzung sichergestellt wird.

[0044] Vorzugsweise werden solche Glasfäden zur Herstellung von Trägern für gedruckte Schaltkreise verwendet, insbesondere um leichte Gewebe zu bilden, die sich aus Fäden mit einem Durchmesser von kleiner als oder gleich $10\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise kleiner als oder gleich $7\text{ }\mu\text{m}$, und vorteilhafterweise von etwa $5\text{ }\mu\text{m}$ zusammensetzen.

[0045] Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Glasfäden mit der weiter oben definierten Zusammensetzung, gemäß welchem eine Vielzahl von Glasstrahlen, die aus einer Vielzahl von Öffnungen fließen, die im Boden einer oder mehrerer Spinn Düsen angeordnet sind, zur Form einer oder mehrerer Bahnen aus endlosen Filamenten gezogen wird und anschließend die Filamente zu einem oder mehreren Fäden vereinigt werden, die auf einem sich bewegenden Träger gesammelt werden.

[0046] Vorzugsweise weist die Glasschmelze, mit welcher die Öffnungen der Spinn Düse(n) versorgt werden, folgende in prozentualen Gewichtsanteilen angegebene Zusammensetzung auf:

SiO_2	50 bis 60%, vorzugsweise $\text{SiO}_2 \geq 52\%$ und/oder $\text{SiO}_2 \leq 57\%$
Al_2O_3	10 bis 19%, vorzugsweise $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 13\%$ und/oder $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 17\%$
B_2O_3	16 bis 25%
ZrO_2	0,5 bis 1,5%
Na_2O	$\leq 0,8\%$
K_2O	$\leq 0,8\%$
R_2O	$\leq 1\%$
CaO	$\leq 10\%$
MgO	$\leq 10\%$
F	0 bis 2%
TiO_2	0 bis 3%
RO	4 bis 15%, vorzugsweise $\text{RO} \geq 6\%$ und/oder $\text{RO} \leq 10\%$
Verschiedene	$\leq 3\%$,

wobei $\text{R}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ und $\text{RO} = \text{CaO} + \text{MgO}$.

[0047] Es können so solche Glasfäden mit einem kleinen Durchmesser unter Betriebsbedingungen hergestellt werden, die zwischen denjenigen des E-Glases und denjenigen des D-Glases liegen, und auf besonders wirtschaftliche Weise Gläser mit guten dielektrischen Eigenschaften erhalten werden.

[0048] Die Erfindung betrifft ebenfalls Glaszusammensetzungen, die für die Herstellung von verstärkenden Glasfäden geeignet sind und welche folgende Bestandteile innerhalb von in prozentualen Gewichtsanteilen angegebenen anschließend definierten Grenzen umfassen:

SiO ₂	50 bis 60%, vorzugsweise SiO ₂ ≥ 52% und/oder SiO ₂ ≤ 57%
Al ₂ O ₃	10 bis 19%, vorzugsweise Al ₂ O ₃ ≥ 13% und/oder Al ₂ O ₃ ≤ 17%
B ₂ O ₃	16 bis 25%
ZrO ₂	0,5 bis 1,5%
Na ₂ O	≤ 1,5% und vorzugsweise Na ₂ O ≤ 0,8%
K ₂ O	≤ 1,5% und vorzugsweise K ₂ O ≤ 0,8%
R ₂ O	≤ 2% und vorzugsweise R ₂ O ≤ 1%
CaO	≤ 10%
MgO	≤ 10%
F	0 bis 2%
TiO ₂	0 bis 3%
RO	4 bis 15%, vorzugsweise RO ≥ 6% und/oder RO ≤ 10%
Verschiedene	≤ 3%,

wobei $R_2O = Na_2O + K_2O + Li_2O$ und $RO = CaO + MgO$.

[0049] Die Vorteile der erfindungsgemäßen Glasfäden werden besser anhand der folgenden Beispiele, Bsp. 1 und Bsp. 2, verständlich, die in Tabelle 1 angegeben sind und welche die vorliegende Erfindung erläutern.

[0050] Vergleichsbeispiele A und B stehen ebenfalls in Tabelle 1. Sie entsprechen folgenden Gläsern:

A: Glas D

B: Glas gemäß der Patentanmeldung WO 99/52833.

[0051] In diesen Beispielen wurden Fäden, die sich aus Glasfilamenten mit einem Durchmesser von 7 µm (Beispiele 1, 2 und B) und von 10 µm (Beispiel A) zusammensetzten, durch Ziehen von Glasstrahlen erhalten, wobei das Glas die in prozentualen Gewichtsanteilen angegebene, in Tabelle 1 stehende Zusammensetzung aufwies.

[0052] Wenn die Gesamtsumme der Gehalte aller Verbindungen etwas unter oder über 100% liegt, so ist darunter zu verstehen, dass der restliche Anteil den Verunreinigungen, nicht analysierten Nebenbestandteilen (Bestandteil von höchstens 1 bis 2%) entspricht, und/oder auf die auf diesem Gebiet bei den angewendeten Analysemethoden akzeptierte Näherung zurückzuführen ist.

[0053] Dazu ist festzustellen, dass $T(\log \eta = 3)$ die Temperatur ist, bei welcher die Viskosität des Glases 10^3 Poise (Dezipascalsekunden, dPa·s) beträgt.

[0054] Weiterhin ist festzustellen, dass T_{liq} , die Liquidustemperatur des Glases, der Temperatur, bei welcher die feuerfesteste Phase, die in der Glasschmelze entglasen kann, eine Wachstumsgeschwindigkeit von gleich null hat, und der Schmelztemperatur dieser entlasten Phase entspricht.

[0055] Es werden die Differenzen der Werte der dielektrischen Eigenschaften ($\Delta\epsilon$, $\Delta\epsilon''$), gemessen gleichzeitig bei 1 MHz und 9,5 GHz, bezogen auf die Referenz A (Glas D), mitgeteilt.

[0056] Die Messungen bei 1 MHz wurden auf herkömmliche Weise durchgeführt, die dem Fachmann auf diesem Gebiet des Messwesens bekannt ist.

[0057] Die Messungen bei 9,5 GHz wurden gemäß dem von W.B. Westphal beschriebenen Verfahren ("Distributed Circuits" in "Dielectric materials and applications", the Technology Press of MIT, und John Wiley & Sons, Inc. New York, Chapman & Hall, Ltd., London, 1954, siehe insbesondere S. 69) durchgeführt. Das Prinzip dieses Verfahrens beruht auf der Messung der dielektrischen Eigenschaften eines Probekörpers mit der Form einer Scheibe, die an einem Wellenleiter angeordnet ist. Dieses Verfahren erlaubt es, genaue Ergebnisse bei sehr hohen Frequenzen zu erhalten. In Tabelle 1 steht auch die Anzahl der kompletten Fadenspulen, die pro Tag unter den weiter oben genannten Bedingungen hergestellt worden waren. Diese Zahl erlaubt es, ein Maß für die Bewertung der Produktivität des Spinnverfahrens zu erhalten, das sich bei verschiedenen Gläsern vergleichen lässt.

[0058] Es hat sich gezeigt, dass die erfindungsgemäßen Beispiele einen vernünftigen Kompromiss zwischen

den Spinnbedingungen [Bruchanteil, Spinntemperatur ($T_{\log \eta} = 3$) und T_{liq}] und den dielektrischen Eigenschaften darstellt.

[0059] Der Spinnbereich ist zufriedenstellend, insbesondere mit einer Differenz zwischen $T(\log \eta = 3)$ und T_{liq} von größer als oder gleich 180°C .

[0060] Die dielektrischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind von derselben Größenordnung wie diejenigen der Zusammensetzungen gemäß WO 99/52833 für Messungen bei 1 MHz und 9,5 GHz.

[0061] Es wird sich auf bemerkenswerte Weise den dielektrischen Eigenschaften des D-Glases angenähert, wobei die Spinntemperatur der erfindungsgemäßen Gläser im Vergleich mit derjenigen des D-Glases gesenkt wird.

[0062] Die erfindungsgemäßen Gläser sind auch insoweit bemerkenswert, als sie es erlauben, Fäden mit einem kleinen Durchmesser und einer besonders vorteilhaften Produktivität herzustellen. So ist die Anzahl der kompletten Fadenspulen größer mit erfindungsgemäßen Gläsern als mit Gläsern gemäß WO 99/52833 (+36%) bei gleichem Filamentdurchmesser und beträchtlich größer (+300%) als bei einem D-Glas, und dies bei einem deutlich kleineren Durchmesser ($7\text{ }\mu\text{m}$ anstelle von $10\text{ }\mu\text{m}$).

[0063] Die erfindungsgemäßen Glasfäden eignen sich vorteilhafterweise für alle üblichen Verwendungen der herkömmlichen E-Glas-Fäden und können bei bestimmten Verwendungen D-Glas-Fäden ersetzen. Insbesondere haben die erfindungsgemäßen Glasfäden den Vorteil, mit einer höheren Produktivität und geringeren Kosten als die bekannten Glasfäden hergestellt werden zu können.

[0064] Aufgrund ihrer Feinheit und somit ihrer geringen längenbezogenen Masse sind die erfindungsgemäßen Glasfäden nützlich, um leichte Gewebe zu bilden, die eine gute Planheit aufweisen, die für elektronische Verwendungen besonders erwünscht ist.

Tabelle 1

	Beispiel 1	Beispiel 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(log $\eta = 3$) (°C)	1343	1330	1410	1310
T _{liq} (°C)	1150	1150	< 900	1060
$\Delta\epsilon$ bei 1 MHz	+ 0,4	+ 0,4	-	+ 0,6
$\Delta\epsilon''$ bei 1 MHz ($\cdot 10^4$)	0	0	-	0
$\Delta\epsilon$ bei 9,5 GHz	+ 0,5	+ 0,6	-	+ 0,6
$\Delta\epsilon''$ bei 9,5 GHz ($\cdot 10^4$)	+ 150	+ 160	-	+ 120
Anzahl der kompletten Spulen	30	30	10	22

Patentansprüche

1. Bewehrungsglasfaser, deren Zusammensetzung folgende Bestandteile innerhalb von in prozentualen Gewichtsanteilen angegebenen anschließend definierten Grenzen umfasst:

SiO ₂	50 bis 60% und vorzugsweise SiO ₂ ≥ 52% und/oder SiO ₂ ≤ 57%
Al ₂ O ₃	10 bis 19% und vorzugsweise Al ₂ O ₃ ≥ 13% und/oder Al ₂ O ₃ ≤ 17%
B ₂ O ₃	16 bis 25%
ZrO ₂	0,5 bis 1,5%
Na ₂ O	≤ 1,5% und vorzugsweise Na ₂ O ≤ 0,8%
K ₂ O	≤ 1,5% und vorzugsweise K ₂ O ≤ 0,8%
R ₂ O	≤ 2% und vorzugsweise R ₂ O ≤ 1%
CaO	≤ 10%
MgO	≤ 10%
F	0 bis 2%
TiO ₂	0 bis 3%
RO	4 bis 15% und vorzugsweise RO ≥ 6% und/oder RO ≤ 10%
verschiedene	≤ 3%,

wobei R₂O = Na₂O + K₂O + Li₂O und RO = CaO + MgO.

2. Glasfaser nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung einen derartigen Anteil an ZrO₂ enthält, dass ZrO₂ ≤ 1%.

3. Glasfaser nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung einen derartigen Anteil an Calciumoxid, CaO, enthält, dass CaO ≤ 8% und sogar CaO ≤ 6% und/oder CaO ≥ 2% und sogar CaO ≥ 4%.

4. Glasfaser nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung einen derartigen Anteil an Magnesiumoxid, MgO, enthält, dass MgO ≤ 8% und sogar MgO ≤ 6% und/oder MgO ≥ 2%.

5. Glasfaser nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung einen derartigen Anteil an Boroxid, B₂O₃, enthält, dass B₂O₃ ≥ 18% und/oder B₂O₃ ≤ 22% und sogar B₂O₃ ≤ 20%.

6. Verbundmaterial aus Glasfasern und einem oder mehreren organischen und/oder anorganischen Materialien, dadurch gekennzeichnet, dass es Glasfasern wie in einem der Ansprüche 1 bis 5 definiert enthält.

7. Verwendung der in einem der Ansprüche 1 bis 5 definierten Glasfasern zur Herstellung eines Trägers für gedruckte Schaltkreise.

8. Verfahren zur Herstellung von wie in einem der Ansprüche 1 bis 5 definierten Glasfasern, gemäß welchem eine Vielzahl von Glasstrahlen, die aus einer Vielzahl von Öffnungen fließen, die im Boden einer oder mehrerer Spinddüsen angeordnet sind, zur Form einer oder mehrerer Bahnen aus endlosen Filamenten gezogen wird und anschließend die Filamente zu einem oder mehreren Fäden vereinigt werden, die auf einem sich bewegenden Träger gesammelt werden.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Glasschmelze, mit welcher die Öffnungen der Spinddüse(n) versorgt werden, folgende in prozentualen Gewichtsanteilen angegebene Zusammensetzung aufweist:

SiO ₂	50 bis 60% und vorzugsweise SiO ₂ ≥ 52%
	und/oder SiO ₂ ≤ 57%
Al ₂ O ₃	10 bis 19% und vorzugsweise Al ₂ O ₃ ≥ 13%
	und/oder Al ₂ O ₃ ≤ 17%
B ₂ O ₃	16 bis 25%
ZrO ₂	0,5 bis 1,5%
Na ₂ O	≤ 1,5% und vorzugsweise Na ₂ O ≤ 0,8%
K ₂ O	≤ 1,5% und vorzugsweise K ₂ O ≤ 0,8%
R ₂ O	≤ 2% und vorzugsweise R ₂ O ≤ 1%
CaO	≤ 10%
MgO	≤ 10%
F	0 bis 2%
TiO ₂	0 bis 3%
RO	4 bis 15% und vorzugsweise RO ≥ 6% und/oder
	RO ≤ 10%
verschiedene	≤ 3%,

wobei $R_2O = Na_2O + K_2O + Li_2O$ und $RO = CaO + MgO$.

10. Glaszusammensetzung, die für die Herstellung von Bewehrungsglasfasern geeignet ist und folgende Bestandteile innerhalb der in prozentualen Gewichtsanteilen angegebenen anschließend definierten Grenzen umfasst:

SiO ₂	50 bis 60% und vorzugsweise SiO ₂ ≥ 52%
	und/oder SiO ₂ ≤ 57%
Al ₂ O ₃	10 bis 19% und vorzugsweise Al ₂ O ₃ ≥ 13%
	und/oder Al ₂ O ₃ ≤ 17%
B ₂ O ₃	16 bis 25%
ZrO ₂	0,5 bis 1,5%
Na ₂ O	≤ 1,5% und vorzugsweise Na ₂ O ≤ 0,8%
K ₂ O	≤ 1,5% und vorzugsweise K ₂ O ≤ 0,8%
R ₂ O	≤ 2% und vorzugsweise R ₂ O ≤ 1%
CaO	≤ 10%
MgO	≤ 10%
F	0 bis 2%
TiO ₂	0 bis 3%
RO	4 bis 15% und vorzugsweise RO ≥ 6% und/oder
	RO ≤ 10%
verschiedene	≤ 3%,

wobei $R_2O = Na_2O + K_2O + Li_2O$ und $RO = CaO + MgO$.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen