

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4695066号  
(P4695066)

(45) 発行日 平成23年6月8日(2011.6.8)

(24) 登録日 平成23年3月4日(2011.3.4)

(51) Int.Cl.

C03C 13/02 (2006.01)  
C03B 37/02 (2006.01)

F 1

C03C 13/02  
C03B 37/02

Z

請求項の数 14 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2006-505709 (P2006-505709)  
 (86) (22) 出願日 平成16年3月10日 (2004.3.10)  
 (65) 公表番号 特表2006-520314 (P2006-520314A)  
 (43) 公表日 平成18年9月7日 (2006.9.7)  
 (86) 國際出願番号 PCT/FR2004/000568  
 (87) 國際公開番号 WO2004/083142  
 (87) 國際公開日 平成16年9月30日 (2004.9.30)  
 審査請求日 平成19年3月8日 (2007.3.8)  
 (31) 優先権主張番号 03/03206  
 (32) 優先日 平成15年3月13日 (2003.3.13)  
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 507392897  
 サンゴバン テクニカル ファブリック  
 ス ヨーロッパ  
 フランス国、エフー73000 シャンペ  
 リー、アブニュ ドゥ ラ ボワッス、5  
 17  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敏  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 哲次  
 (74) 代理人 100128495  
 弁理士 出野 知

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】有機及び／又は無機材料を強化することができるガラスストランド、前記ストランドの製造方法  
及び使用される組成物

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記成分を下記質量 %範囲で含んでなる組成のガラス強化ストランド：

S<sub>i</sub>O<sub>2</sub> 5.0 ~ 6.0 % ;  
 A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.0 ~ 1.9 % ;  
 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.6 ~ 2.5 % ;  
 ZrO<sub>2</sub> 0.5 ~ 1.5 % ;  
 N a<sub>2</sub>O 1.5 % ;  
 K<sub>2</sub>O 1.5 % ;  
 R<sub>2</sub>O 2 % ;  
 C a O 1.0 % ;  
 M g O 1.0 % ;  
 F 0 ~ 2 % ;  
 T i O<sub>2</sub> 0 ~ 3 % ;  
 R O 4 ~ 1.5 % ; 及び  
 その他 3 %

(ここで、R<sub>2</sub>O = N a<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O + L i<sub>2</sub>O、及び R O = C a O + M g O である)。

## 【請求項 2】

前記組成のZrO<sub>2</sub>含量が、ZrO<sub>2</sub> 1 %であることを特徴とする、請求項 1 に記載の  
ガラスストランド。

## 【請求項 3】

前記組成の石灰 (CaO) 含量が、CaO 8 % 及び CaO 2 % であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のガラスストランド。

## 【請求項 4】

前記組成のマンガン (MgO) 含量が、MgO 8 % 及び MgO 2 % であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のうちの 1 項に記載のガラスストランド。

## 【請求項 5】

前記組成のホウ素 (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 含量が、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 18 % 及び B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 22 % であることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のうちの 1 項に記載のガラスストランド。

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のうちの 1 項に記載のガラスストランドを含むことを特徴とする、ガラスストランド並びに有機及び / 又は無機材料 ( 単一又は複数 ) の複合体。

10

## 【請求項 7】

印刷回路基板を製造するための、請求項 1 ~ 5 のうちの 1 項に記載のガラスストランドの使用。

## 【請求項 8】

請求項 1 ~ 5 のうちの 1 項に記載のガラスストランドの製造方法であって、一つ以上のブッシングのベースに位置する数多くのオリフィスから流れ出る多数の溶融ガラス流を、連続するフィラメントの一つ以上のウェブの形態で引いた後、これらのフィラメントをいっしょに集めて一本以上のストランドとして、移動支持体上に集める、方法。

20

## 【請求項 9】

前記ブッシング ( 単一又は複数 ) のオリフィスに供給される前記溶融ガラスは、質量 % 以下の組成を有するものであることを特徴とする、請求項 8 に記載の方法。

SiO <sub>2</sub>	50 ~ 60 % ;
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 ~ 19 % ;
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16 ~ 25 % ;
ZrO <sub>2</sub>	0.5 ~ 1.5 % ;
Na <sub>2</sub> O	1.5 % ;
K <sub>2</sub> O	1.5 % ;
R <sub>2</sub> O	2 % ;
CaO	10 % ;
MgO	10 % ;
F	0 ~ 2 % ;
TiO <sub>2</sub>	0 ~ 3 % ;
RO	4 ~ 15 % ; 及び
その他	3 %

( ここで、R<sub>2</sub>O = Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O + Li<sub>2</sub>O、及び RO = CaO + MgO である )。

## 【請求項 10】

下記成分を下記質量 % 範囲で含んでなる組成の、請求項 1 に記載のガラス強化ストラップ：

40

SiO <sub>2</sub>	52 ~ 57 % ;
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13 ~ 17 % ;
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16 ~ 25 % ;
ZrO <sub>2</sub>	0.5 ~ 1.5 % ;
Na <sub>2</sub> O	0.8 % ;
K <sub>2</sub> O	0.8 % ;
R <sub>2</sub> O	1 % ;
CaO	10 % ;
MgO	10 % ;
F	0 ~ 2 % ;

50

T i O<sub>2</sub> 0 ~ 3 % ;  
 R O 6 ~ 1 0 % ; 及び  
 その他 3 %

(ここで、R<sub>2</sub>O = N a<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O + L i<sub>2</sub>O、及びR O = C a O + M g Oである)。

【請求項 1 1】

前記組成の石灰(C a O)含量が、C a O 6 % 及びC a O 4 % であることを特徴とする、請求項 3 に記載のガラスストランド。

【請求項 1 2】

前記組成のマンガン(M g O)含量が、M g O 6 % 及びM g O 2 % であることを特徴とする、請求項 4 に記載のガラスストランド。

10

【請求項 1 3】

前記組成のホウ素(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)含量が、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 8 % 及びB<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 0 % であることを特徴とする、請求項 5 に記載のガラスストランド。

【請求項 1 4】

前記ブッシング(单一又は複数)のオリフィスに供給される前記溶融ガラスは、質量%で以下の組成を有するものであることを特徴とする、請求項 9 に記載の方法。

S i O<sub>2</sub> 5 2 ~ 5 7 % ;  
 A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 3 ~ 1 7 % ;  
 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 6 ~ 2 5 % ;  
 Z r O<sub>2</sub> 0 . 5 ~ 1 . 5 % ;  
 N a<sub>2</sub>O 0 . 8 % ;  
 K<sub>2</sub>O 0 . 8 % ;  
 R<sub>2</sub>O 1 % ;  
 C a O 1 0 % ;  
 M g O 1 0 % ;  
 F 0 ~ 2 % ;  
 T i O<sub>2</sub> 0 ~ 3 % ;  
 R O 6 ~ 1 0 % ; 及び  
 その他 3 %

(ここで、R<sub>2</sub>O = N a<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O + L i<sub>2</sub>O、及びR O = C a O + M g Oである)。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、有機及び/又は無機材料を強化するのに使用することができ、且つ紡織ストランドとして使用することができる、ガラスストランド(又は「纖維」)に関する。これらのストランドは、一般的に抵抗加熱により加熱されたブッシングのベースに位置するオリフィスから流れ出る溶融ガラス流を、機械的に引くことからなる方法により得ることができる。

【0 0 0 2】

より詳細には、本発明は、微細ストランドを形成するための特に有利な新規な組成を有する低誘電率のガラスストランドに関する。

40

【背景技術】

【0 0 0 3】

誘電率と誘電損失が低いガラスストランドが必要性が増している。これらは、主に、軽布の形成に使用されており、この軽布は、印刷回路基板を強化するのに使用される。後者は、主に強化材、とりわけガラスストランドと、樹脂からなり、その基板上に種々の電気部品及び/又は電子部品が配置されている。

【0 0 0 4】

一方、さらにいっそう高い周波数の信号を含む電気信号及び/又は電子信号の処理速度が増加し、一方、基板上の密度が増加できるように部品の小型化とともに、この基板の誘

50

電特性が極めて重要となっている。これらの特性が予想した性能を示さない場合には、過熱及び／又は信号歪を生じる恐れがある。さらに、小型化をしやすくするために、ストランドの直径を一層小さくして、部品の厚みを小さくして、それらの平面性を改善することが必要とされている。

#### 【0005】

印刷回路板に従来使用されているポリマーは、実質的にエポキシ樹脂からなる。優れた誘電特性を示すポリマー、とりわけポリイミド樹脂、シアナートエーテル、ポリエステル又はさらには P T F E が現在知られており、これらの誘電特性は、満足のいくものである。

#### 【0006】

したがって、印刷回路板の誘電特性における改善は、一般的に実質的にここでは容積の約 60 % を占める本発明によるガラスストランドにより代表される強化材の特性の改善によるものでなければならない。

#### 【0007】

ガラスに交流電流をかけると、後者の一部が材料に散逸される電気エネルギーに変換される。この電気エネルギーは、誘電損失として知られている。誘電損失は、一定周波数についてのガラスの組成に依存する、誘電率及び誘電正接 ( $\tan \delta$ ) に比例する。誘電損失は、下式により表される（例えば、J. C. Dubois の “Techniques de l'Ingenieur”（技術工学）、表題：“Electronique”（エレクトロニクス）、チャプター E 1850：“Propriétés dielectriques des polymères”（ポリマーの誘電特性）を参照）：

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

（式中、W は、ガラスに散逸される電気エネルギー又は誘電損失であり；

k は、定数であり；

f は、周波数であり；

v は、電位の傾きであり；

は、誘電率であり；及び

$\tan \delta$  は、誘電正接である。

#### 【0008】

$\tan \delta < 0.1$  である場合には、 $\tan \delta$  は、通常 “” と表わされる。

#### 【0009】

この式から、周波数の増加、すなわち 及び／又は  $\tan \delta$  の増加とともに、誘電損失が大きくなることが明らかである。

#### 【0010】

以後の記載において、用語「誘電特性」は、対（ 、 ” ）を意味する。信号歪を最小限とするには、” と ” の両方ができる限り低いことが望ましい。

#### 【0011】

したがって、最新の印刷回路の要件と適合する誘電特性及び直径を有する連続強化ストランドを形成するためには、とりわけ上記したプロセス条件下で纖維化できるガラス組成物を得ることが重要である。

#### 【0012】

より具体的には、G H z (ギガヘルツ) のオーダーの周波数範囲、とりわけ電話の場合には 0.9 及び 1.8 G H z の範囲で、部品の動作周波数が増加する傾向がある。

#### 【0013】

したがって、この周波数範囲でのガラスストランドの挙動を検討すること、及びとりわけこの分野の用途について、誘電損失を制限するように組成を最適化することが極めて重要である。

#### 【0014】

この分野で報告されている従来の研究の大多数が、M H z (メガヘルツ) のオーダーの周波数範囲におけるガラスの誘電特性に関する。

10

20

30

40

50

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0015】

本発明の目的は、M H z 範囲内の公知のガラスのものと同じオーダーの大きさの誘電特性を有する強化ストランドを形成するための新規なガラス組成物であって、同時に小さなストランド直径について、G H z 範囲において改善された誘電特性を有するとともに、依然として十分な纖維化特性を有していて強化ストランドを経済的に得ることができる、ガラス組成物を提供することである。

## 【0016】

さらに、当該ガラスストランドは、生じる破損が最小量である条件下で纖維化できることが望ましい。 10

## 【課題を解決するための手段】

## 【0017】

以下の説明においては、以下の定義が用いられる：

- ・誘電特性は、「M H z 範囲」、ガラスの誘電特性の特徴付けがおこなわれる周波数範囲、とりわけ1 M H z、及び「G H z 範囲」、ガラスの誘電特性の特徴付けがおこなわれる周波数範囲、とりわけ9.5 G H zについてのものである；

- ・纖維化特性は、とりわけ以下の条件で求めたものである：

- とりわけ白金ブッシングから、纖維化が一般的に実施される付近の温度についての重要な情報が得られる、「 $T(10g = 3)$ 」で示される、 $10^3$  ポイズ（デシパスカル・秒又はd P a · s）の粘度に相当する温度； 20

- 最も耐火性が高い結晶の成長速度がゼロである温度に相当する、「 $T_{liq}$ 」で示される「液相温度」。液相温度により、ガラスが失透しやすい温度範囲の上限が得られる。

## 【0018】

$T(10g = 3)$  が1350以下である場合、及び $T_{liq}$ が100超、好ましくは300超 ( $T(10g = 3)$ 未満) である場合には、ガラスを経済的に纖維化することが可能であると考えられる。 $T(10g = 3)$ と $T_{liq}$ とのこの差が大きいほど、不都合を生じることなく纖維化をより実施しやすくなり、且つ纖維化中の破損の恐れが最小となる。

## 【0019】

したがって、最も一般的に使用されるガラス強化ストランドは、 $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO$  三角図の共晶融点1170のガラスから形成されたストランド、特にEガラスストランドと称されるストランドである。このストランドの原型が、米国特許第2334981号及び米国特許第2571074号に記載されている。Eガラスストランドは、実質的にシリカ、アルミナ、石灰及び無水ホウ酸を主成分とする組成を有している。実際には、「Eガラス」型ガラス組成物における5~13質量%の範囲の量で存在する無水ホウ酸が、シリカの一部と置き換わっている。Eガラスストランドは、さらに、アルカリ金属酸化物（実質的に $Na_2O$ 及び/又は $K_2O$ ）含量が限定されている特徴がある。これらの纖維化性は、良好である ( $T(10g = 3)$  ほぼ1200及び $T_{liq}$  ほぼ1080) が、誘電特性は、印刷回路基板についての新規の要件については不十分である。 40

## 【0020】

別の種類のガラスストランドが公知であり、シリカ及びホウ素含量が極めて大きい組成物から得られる。「Dガラス」として知られているこの種のガラスは、 $SiO_2$ 約75%、 $B_2O_3$ 20%及びアルカリ金属3%を含む。これらのガラスは、それらの誘電特性について注目されるものがあるが、纖維化するのが極めて困難である ( $T(10g = 3)$  1400)。このことは、得ようとするストランドが、微細（フィラメント直径 10  $\mu m$ ）であるときに特に顕著である。この種のストランドの歩留りは低く（高破損率）、したがって、それらの製造は、特に高価となる。

## 【0021】

最近、有用な誘電特性を得ることができ、且つ比較的経済的な纖維化条件を得ることが 50

できる、新規な種類の組成物が提案された。これらの組成物は、例えば国際公開第96/39363号及び国際公開第99/52833号に記載されている。

#### 【0022】

これらの組成物はMHz範囲及びGHz範囲での誘電損失が許容できるものではあるが、纖維化中の破損率が高いままであるので、微細ストランドを形成するのには不十分である。

#### 【0023】

最近すでに提案された別の種類の組成物が、仏国特許第2825084号に開示されている。これらの組成物は、経済的に十分に纖維化することができ、且つGHz範囲における良好な誘電特性を得ることができる、強化ストランドを得ることができる。この高い性能レベルは、組成物にP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が存在することによるものであると思われる。10

#### 【0024】

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の添加は、誘電特性については有利であるけれども、偏析を生じる恐れが増し、その結果、不均一なガラスが形成され、纖維化中により破損しやすくなる。

#### 【0025】

このたび、酸化ジルコニウム(ZrO<sub>2</sub>)を、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組み合わせを主成分とする組成物に添加すると、小さな直径、とりわけ10μm以下、好ましくは7μm以下、又はさらにはほぼ5μmのストランドを、破損率が減少するとともに、依然としてMHz範囲及びGHz範囲で許容できる誘電特性を維持することができる、良好な纖維化条件下で得ることを見出した。20

#### 【0026】

したがって、本発明によるガラスストランドは、質量%で実質的に以下の成分を、以下の範囲で含む組成物から得る：

SiO <sub>2</sub>	50 ~ 60 % ;
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 ~ 19 % ;
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16 ~ 25 % ;
ZrO <sub>2</sub>	0 . 5 ~ 1 . 5 % ;
Na <sub>2</sub> O	1 . 5 % 以下；
K <sub>2</sub> O	1 . 5 % 以下；
R <sub>2</sub> O (Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O + Li <sub>2</sub> O)	2 % 以下；
CaO	10 % 以下；
MgO	10 % 以下；
RO (CaO + MgO)	4 ~ 15 % ;
F	0 ~ 2 % ;
TiO <sub>2</sub>	0 ~ 3 % ; 及び
その他	3 % 以下

#### 【0027】

本発明による組成物により、満足且つ有利な纖維化特性を得ることができ、とりわけT(log = 3) 1350 であるので、纖維化を経済的に実施できる。

#### 【0028】

本発明による組成物は、纖維化るつぼの冷領域、及びガラスを炉から纖維化るつぼに導くフィーダーにおける纖維化中に失透を生じる大きな恐れがなく、許容できる液相温度、とりわけ1150 以下を有する。40

#### 【0029】

シリカは、本発明によるガラス組成物のネットワークを形成し且つそれらを安定化するのに欠くことができない役割を果たす酸化物のうちの一つである。

#### 【0030】

選択された組成のシリカ(SiO<sub>2</sub>)含量は、50 ~ 60 %、とりわけ52 %超、及び/又はとりわけ57 %以下である。

#### 【0031】

10

20

30

40

50

また、アルミナ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は、本発明によるガラスのネットワーク形成剤を構成しており、これらのガラスの耐加水分解性に関して極めて重要な役割を果たす。本発明で規定される制限内で、この酸化物の量を 10 % 未満に減少させることは、ガラスが、実質的により加水分解されやすくなることを意味し、一方、この酸化物の量を過剰に増加させると、失透と粘度増加の恐れがでてくる。

#### 【0032】

選択された組成の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量は、10 ~ 19 %、とりわけ 13 % 以上、及び / 又はとりわけ 17 % 以下である。

#### 【0033】

選択された組成の石灰 ( $\text{CaO}$ ) 含量は、10 % 以下、とりわけ 8 % 以下、又はさらには 6 % 以下、及び / 又は好ましくは 2 % 以上、又はさらには 4 % 以上である。 10

#### 【0034】

選択された組成のマグネシア ( $\text{MgO}$ ) 含量は、10 % 以下、とりわけ 8 % 以下、又はさらには 6 % 以下、及び / 又は好ましくは 2 % 以上である。

#### 【0035】

酸化ジルコニウム ( $\text{ZrO}_2$ ) の添加は、本発明には必須であると思われる。  $\text{ZrO}_2$  含量は、0.5 ~ 1.5 %、好ましくは 1 % 以下である。この酸化物は、誘電特性、より具体的には以下の実施例で示す GHz 範囲での誘電特性で極めて重要な役割を果たすと思われる。しかしながら、この含量は、液相温度で許容できない程度で増加するのを防止するために、1.5 % 以下に制限しなければならない。 20

#### 【0036】

アルカリ土類金属酸化物、石灰及びマグネシアを限定することにより、本発明によるガラスの粘度を調整することができる。これらのアルカリ土類金属酸化物の合計を 4 ~ 15 %、好ましくは 6 % 以上、及び / 又は好ましくは 10 % 以下とすることにより、良好纖維化性が得られる。

#### 【0037】

さらに、 $\text{CaO}$  は、耐加水分解性に有利に寄与すると思われる。

#### 【0038】

アルカリ金属酸化物、とりわけ  $\text{Na}_2\text{O}$  及び  $\text{K}_2\text{O}$  を、本発明によるガラストランドの組成物に導入して、失透を制限し、且つ場合によりガラスの粘度を減少させてもよい。しかしながら、アルカリ金属酸化物 ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ ) の含量は、2 % 以下に維持して、誘電特性の劣化を回避し、且つガラスの有害な耐加水分解性の減少を回避しなければならない。アルカリ金属酸化物含量は、他の成分を含有するバッチ材料には不純物が含有されることから、一般的に 0.1 % 超であり、好ましくは 1 % 以下、又は 0.5 % 以下、又はさらには 0.3 % 以下である。この組成物は、単一のアルカリ金属酸化物 ( $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  及び  $\text{Li}_2\text{O}$  から選択されたもの) を含有してもよいし、又は少なくとも 2 種類のアルカリ金属酸化物を組み合わせて含有していてもよい。この場合の各アルカリ金属酸化物の含量は、1.5 % 以下、好ましくは 0.8 % 以下である。 30

#### 【0039】

ホウ素含量は、16 ~ 25 %、好ましくは 18 % 以上、及び / 又は好ましくは 22 % 以下、又はさらには 20 % 以下である。本発明の好ましい態様によれば、この酸化物を、一方では耐加水分解性を劣化させないように、且つ他方ではホウ素含有バッチ材料のコストが高いので、D ガラスと比較して適度の含量に限定することが望ましい。ホウ素は、バッチ材料として、ホウ素を含むガラストランドスクラップ、例えば E ガラストランドスクラップを含有させることにより、適度な量を導入できる。 40

#### 【0040】

ガラスの溶融を改善するために、フッ素 (F) を、少量、とりわけ 0.5 ~ 2 % 添加してもよいし、又は不純物として、とりわけ 0.1 ~ 0.5 % 存在してもよい。

#### 【0041】

また、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) は、組成物の 3 % 以下、好ましくは 2 % 未満、さらには

50

1 %未満の量で導入することもできる。これにより、誘電損失を感知できるほどには劣化させることなく、粘度を低下できる。

【0042】

可能な  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量は、むしろしばしばこの種の組成物で遭遇する不純物含量として考えるべき値である。

【0043】

以下の説明において、組成物の成分の%は、質量%であり、本発明による組成物は、この種の組成物において公知であるように、分析されない不純物（例えば  $\text{SrO}$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{MnO}$  及び  $\text{MnO}_2$ ）とみなされる化合物を 2 又は 3 %以下含んでいてもよい。

【0044】

また、本発明は、ガラスストランドと有機材料から形成される複合体に関する。この複合体において、強化材は、少なくとも上記で定義した組成物のガラスストランドにより得られる。

【0045】

好ましくは、このようなガラスストランドは、とりわけ直径が 10  $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは 7  $\mu\text{m}$ 以下、及び有利にはほぼ 5  $\mu\text{m}$ であるストランドからなる軽布を形成するための印刷回路基板の製造に使用される。

【0046】

また、本発明によれば、上記で定義した組成物のガラスストランドの製造方法であって、一つ以上のブッシングのベースに位置する数多くのオリフィスから流れ出る多数の溶融ガラス流を、連続するフィラメントの一つ以上のウェブの形態で引いた後、これらのフィラメントをいっしょに集めて一本以上のストランドとして、移動支持体上に集める、方法が提供される。

【0047】

好ましくは、ブッシング（單一又は複数）のオリフィスに供給される溶融ガラスは、質量%で以下の組成を有する：

$\text{SiO}_2$	50 ~ 60 %、好ましくは $\text{SiO}_2$ 52 %及び / 又は $\text{SiO}_2$ 57 %；
$\text{Al}_2\text{O}_3$	10 ~ 19 %、好ましくは $\text{Al}_2\text{O}_3$ 13 %及び / 又は $\text{Al}_2\text{O}_3$ 17 %
；	
$\text{B}_2\text{O}_3$	16 ~ 25 %；
$\text{ZrO}_2$	0.5 ~ 1.5 %；
$\text{Na}_2\text{O}$	0.8 %；
$\text{K}_2\text{O}$	0.8 %；
$\text{R}_2\text{O}$	1 %；
$\text{CaO}$	10 %；
$\text{MgO}$	10 %；
F	0 ~ 2 %；
$\text{TiO}_2$	0 ~ 3 %；
$\text{RO}$	4 ~ 15 %、好ましくは $\text{RO}$ 6 %及び / 又は $\text{RO}$ 10 %；及び
その他	3 %

（ここで、 $\text{R}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ 、及び  $\text{RO} = \text{CaO} + \text{MgO}$  である）。

【0048】

したがって、このような小直径のガラスストランドを、E ガラス及び D ガラスと同様な動作条件下で製造し、したがって、特に経済的に良好な誘電特性を有するガラスを得ることができる。

【0049】

また、本発明は、質量%で以下の成分を以下の範囲で含むガラス強化ストランドの製造に好適なガラス組成物に関する：

$\text{SiO}_2$	50 ~ 60 %、好ましくは $\text{SiO}_2$ 52 %及び / 又は $\text{SiO}_2$ 57 %；
$\text{Al}_2\text{O}_3$	10 ~ 19 %、好ましくは $\text{Al}_2\text{O}_3$ 13 %及び / 又は $\text{Al}_2\text{O}_3$ 17 %

;

$B_2O_3$  1 6 ~ 2 5 % ;  
 $ZrO_2$  0 . 5 ~ 1 . 5 % ;  
 $Na_2O$  1 . 5 %、好ましくは  $Na_2O$  0 . 8 % ;  
 $K_2O$  1 . 5 %、好ましくは  $K_2O$  0 . 8 % ;  
 $R_2O$  2 %、好ましくは  $R_2O$  1 % ;  
 $CaO$  1 0 % ;  
 $MgO$  1 0 % ;  
 $F$  0 ~ 2 % ;  
 $TiO_2$  0 ~ 3 % ;  
 $RO$  4 ~ 1 5 %、好ましくは  $RO$  6 % 及び / 又は  $RO$  1 0 % ; 及び  
 その他 3 %

10

(ここで、 $R_2O = Na_2O + K_2O + Li_2O$ 、及び  $RO = CaO + MgO$  である)。

#### 【0050】

本発明によるガラスストランドにより得られる利点は、本発明の例を示す表1に示す以下の実施例(例1及び例2)によりより詳細に理解される。しかしながら、本発明は、これらには限定されない。

#### 【0051】

A及びBとして示す比較例も、表1に示す。これらは、以下のガラスに相当する：

A : Dガラス

20

B : 国際公開第99/52833号によるガラス

#### 【0052】

これらの例において、溶融ガラスを引っ張ることにより、直径7μmのガラスフィラメントからなるストランド(例1、2及びB)及び直径10μmのガラスフィラメント(例A)からなるストランドが得られた。このガラスの組成を、表1に質量%で示す。

#### 【0053】

【表1】

表1

	例1	例2	A	B
SiO <sub>2</sub>	55.7	54.7	75.3	54.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	15.0	0.7	15.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.4	19.0	19.6	19.9
Na <sub>2</sub> O			1.8	
K <sub>2</sub> O			1.2	
R <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub>		1.6		2.5
ZrO <sub>2</sub>	0.9	0.9		
F	0.5	0.5		0.5
T (log η=3) (°C)	1343	1330	1410	1310
T <sub>liq</sub> (°C)	1150	1150	<900	1060
△ε (1MHz)	+0.4	+0.4	-	+0.6
△ε'' (1MHz × 10 <sup>4</sup> )	0	0	-	0
△ε (9.5GHz)	+0.5	+0.6	-	+0.6
△ε'' (9.5GHz × 10 <sup>4</sup> )	+150	+160	-	+120
完成ボビン数	30	30	10	22

## 【0054】

化合物の全ての含量の総合計が100%よりもわずかに小さいかまた大きいときには、残留含量は、不純物及び分析されない少量成分（せいぜい1~2%の含量）に相当し、及び／又は使用される分析方法におけるこの分野で認められた近似によるものである。

## 【0055】

T (log η = 3) は、ガラスの粘度が 10<sup>3</sup> ポイズ (デシパスカル・秒又は dPa · s) である温度を示す。

## 【0056】

T<sub>liq</sub> は、ガラスの液相温度を示す。この液相温度は、ガラスにおいては失透がある最も耐火性の高い相が、成長速度がゼロであり、したがって、この失透相の融点に相当する温度である。

## 【0057】

1MHz 及び 9.5GHz の両方で測定した誘電特性の差 ( - 、 " ) を、対照 A (Dガラス)との比較として示す。

## 【0058】

1MHz での測定は、この種の測定学についての当業者に公知である従来の方法で実施した。

## 【0059】

9.5GHz での測定は、W.B.Westphal、"Dielectric materials and applications (誘電体及び用途)" 中の "Distributed Circuits (分布回路)"、the Technology Press of MIT 及び John Wiley & Sons 社、ニューヨーク、Chapman & Hall 社、ロンドン、1954年；とりわけ第69ページ参照) に記載さ

10

20

30

40

50

れている方法にしたがって実施した。この方法の原理は、導波管に対して配置されたディスク状の試験片の誘電特性の測定に基づいている。この方法により、正確な結果が極めて高い頻度で得られる。また、表1には、上記した条件下で1日当たりに形成されるストランド完成ボビン数が示されている。この数は、種々のガラスについての匹敵する纖維化歩留りを評価する目安が得られる。

#### 【0060】

本発明による例は、纖維化条件(破損率、纖維化温度 $T$ ( $\log = 3$ )及び $T_{\text{liq}}$ )と誘電特性との間のバランスが注目に値するものであることが明らかである。

#### 【0061】

纖維化の範囲は、とりわけ $T$ ( $\log = 3$ )と $T_{\text{liq}}$ との間の差が180以上で10分である。

#### 【0062】

本発明による組成物の誘電特性は、1MHz及び9.5GHzでの測定について、国際公開第99/52833号による組成物と同じオーダーの大きさである。

#### 【0063】

したがって、誘電特性がDガラスに極めて近いとともに、Dガラスと比較して本発明によるガラスの纖維化温度を低下できるものが得られる。

#### 【0064】

また、本発明によるガラスは、小直径ストランドが特に有利な歩留りで形成できる点で注目に値する。したがって、ストランド完成ボビン数は、本発明によるガラスが、同一フィラメント直径について、国際公開第99/52833号によるガラスよりも大きく(36%だけ)、Dガラスよりもかなり大きく(300%だけ)、そして直径がはるかに小さい( $10 \mu\text{m}$ の代わりに $7 \mu\text{m}$ )ものについてもこのことが言える。20

#### 【0065】

有利なことに、本発明によるガラスストランドは、通常のEガラスストランドの全ての通常の用途に好適であり、一部の用途ではDガラスストランドの代わりに使用できる。特に、本発明によるガラスストランドは、公知のガラスストランドよりも、歩留りがよく、且つコストが低いという利点がある。

#### 【0066】

微細であり、したがって線密度が小さいことにより、本発明によるガラスストランドは、軽布を形成するのに有用であり、良好な平面性を示し、特に電子用途に望ましい。30

---

フロントページの続き

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 クルー, ソフィー

オランダ国, エヌエル - 2622 ハーテー デルフト, ヨルダニエストラート 4

(72)発明者 ルコンテ, エマニュエル

フランス国, エフ - 93000 ボビニー, リュ エクトール ベルリオ, 6

(72)発明者 ルノー, ニコラ

フランス国, エフ - 73000 バルブラ, シュマン デ プレ, 38

審査官 若土 雅之

(56)参考文献 特開平11-043352 (JP, A)

特開昭62-171943 (JP, A)

特開昭62-216939 (JP, A)

特開平04-322007 (JP, A)

特表2004-525066 (JP, A)

特開平11-292567 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C 1/00-14/00

C03B 37/00-37/16

INTERGLAD