



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 135060

(51) Int. Cl.² C 03 C 13/00

(21) Patensøknad nr. 750123

(22) Inngitt 16.01.75

(23) Løpedag 27.04.73

(62) Avdelt fra søknad nr. 1755/73
(Patent nr. 133269)

(41) Alment tilgjengelig fra 30.10.73

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 25.10.76

(30) Prioritet begjært 28.04.72, 11.09.72, USA, nr. 248444, 248360, 288193

(54) Oppfinnelsens benevnelse Bor- og fluorfri glass-sammensetning
for fremstilling av fibre.

(71)(73) Søker/Patenthaver OWENS-CORNING FIBERGLAS CORPORATION,
608 Madison Avenue, Toledo, OH,
USA.

(72) Oppfinner THOMAS DAVID ERICKSON, Newark, OH,
WARREN WALTER WOLF, Reynoldsburg, OH,
RALPH LESTER TIEDE, Granville, OH,
JOHN ALLEN WILLIAMS, Heath, OH,
USA.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner US patent nr. 3095311 (106-50)

Fibrerbare glass-sammensetninger omfatter idag bor- og fluorholdige forbindelser som flussmidler, hvilke reduserer viskositeten i satsen spesielt under de tidlige trinn av smeltingen. Etter at man har erkjent bor og fluor som potensielt forurensende stoffer har problemet vært å fremstille en glass-sammensetning som (1) har de nødvendige fysikalske egenskaper for fiberdannelse, (2) som er akseptable for industrien og (3) som ikke omfatter fluor og bor.

For eksempel har E-glass, som er den mest vanlige glass-sammensetning som idag benyttes for fremstilling av tekstilfibre fra 9-11 vekt-% B_2O_3 og kan inneholde fluor som flussmiddel. Spesifikasjonene for E-glassfibre krever også at prosentandelen av alkalimetalloksyder, nemlig Na_2O , K_2O og Li_2O , er mindre enn 1 vekt-%, beregnet som Na_2O . Det er derfor viktig å holde alkalimetalloksydnivået for glass-sammensetningene på 1% eller mindre når det utvikles nye glass-sammensetninger som kan benyttes istedenfor E-glass. Sammensetningen for E-glass er beskrevet i US-patent nr. 2.334.961.

Bor benyttes vanligvis i satssammensetningen som kolemanit, vannfri borsyre eller borsyre mens fluor tilsettes som CaF_2 eller natriumsilikofluorid (Na_2SiF_6). Smeltingen av glassråstoffet i gassoppvarmede ovner, f.eks. for danning av smeltet glass, hvorfra fibrene kan trekkes og dannes, omfatter oppvarmingen av satsen og det smeltede glass til temperaturer på over $1204^{\circ}C$. Vanlige benyttede tekstilfibre smeltes i området $1316-1510^{\circ}C$. Ved disse smeltingstemperaturer har B_2O_3 og F_2 heller forskjellige forbindelser av bor og fluor en tendens til å fordampe ut av det smeltede glass, og gassene kan trekkes opp gjennom avtrekkene og slippes ut til atmosfæren som omgir fabrikkene.

Den resulterende luft- og mulige vannforurensning kan reduseres eller elimineres på flere måter. Vannvasking eller filtrering av utslippsgassene kan ofte rense utslippsluften. Bruken av elektriske ovner istedenfor gassfyrte ovner vil vesentlig eliminere tapet av flyktige flussmidler (f.eks. bor og fluor) som vanligvis forbindes med gassfyrte ovner ved temperaturer over 1204°C . Disse rensingstiltak er imidlertid ofte kostbare og kan unngås hvis forurensningskilden kan fjernes fra klaffsammensetningene. Noe som imidlertid kompliserer dette er det faktum at man ved å fjerne bor og fluor fjerner to vanligvis benyttede flussmidler i fibrerbare glass-sammensetninger. Det har vist seg å være vanskelig å oppnå akseptable smeltehastigheter, smeltings- og driftstemperaturer, likvidus og viskositet i fravær av bor og fluor.

Et akseptabelt driftsområdet i en kommersiell tekstilglassmater er mellom 1232 og 1371°C . En glass-sammensetning som oppfører seg godt i denne omgivelse bør helst ha en likvidustemperatur på omtrent 1204°C eller mindre og en viskositet på log 2,5 poises ved 1316°C eller mindre.

Fiberfremstillingstemperaturen er helst omkring 55°C over likvidustemperaturen for å unngå devitrifisering (krystallvekst) i glasset når fibre dannes. Fordi devitrifisering forårsaker uregelmessigheter eller kjerner i glasset som hemmer eller som kan stoppe fiberfremstillingen, bør likvidustemperaturen for et kommersielt tekstilglass helst være mindre enn omkring 1204°C . Glassets viskositet er også en nøkkel for effektiv og økonomisk fiberfremstilling. Glassviskositeter på log 2,5 poises ved 1343°C eller mer krever så høye temperaturer for å smelte glasset, for å gi det flyteegenskaper og gjøre det formbart til fibre at de metalliske bøssinger eller matere kan bli ubrukbare eller må erstattes eller repareres hyppigere enn bøssinger som kommer i kontakt med mindre viskøse glasstyper.

Med disse problemer for øye er det ifølge oppfinnelsen utviklet bor- og fluorfrie fibrerbare glass-sammensetninger og fremgangsmåter for fiberfremstilling fra disse.

Glass-sammensetningene ifølge oppfinnelsen er bor- og fluorfrie og har følgende områder for bestanddelene:

<u>Bestanddel</u>	<u>Vektprosent</u>
SiO ₂	55 - 63
Al ₂ O ₃	11 - 18
CaO	9 - 25
TiO ₂	2 - 5
Li ₂ O	0,3 - 2,5
MgO	0 - 10

Glass-sammensetningene ifølge oppfinnelsen omfatter sammensetninger der litiumoksyd (Li₂O) er det primære flussmiddel og der litiumoksyd og titanoksyd (TiO₂) benyttes i kombinasjon istedenfor bor og fluor som flussmidler. Den foretrukkede sammensetning omfatter 0,3-2,5 vekt-% Li₂O og 2-5% TiO₂ der den totale vektandel av Li₂O og TiO₂ er 3,5-6,5%.

I den grad de ifølge oppfinnelsen angitte glass-sammensetninger inneholder ytterligere oksyder ut over de seks ovenfor angitte oksyder SiO₂, Al₂O₃, CaO, Li₂O, TiO₂ og MgO er det kun snakk om tilfeldige forurensninger.

Det er oppdaget at Li₂O og TiO₂ i kombinasjon har en samvirkning på de foretrukkede glass-sammensetninger.

Alle glass-sammensetningene som er beskrevet nedenfor er bor- og fluorfrie og har en viskositet på log 2,5 poises ved en temperatur på omkring 1343°C eller mindre og en likvidustemperatur på omkring 1204°C eller mindre. Glass-sammensetningene som faller innenfor det ovenfor angitte område kan trekkes til fine, kontinuerlige fibre med en diameter på omkring $3,7 \times 10^{-3}$ til 14×10^{-3} mm.

Den foretrukkede sammensetning innenfor det ovenfor angitte område er som følger, der glass-sammensetningen har en viskositet på 2,5 poises ved en temperatur på 1343°C eller mindre, og en likvidustemperatur på 1024°C eller mindre.

<u>Bestanddel</u>	<u>Vektprosent</u>
SiO ₂	56,7 - 59
Al ₂ O ₃	12,2 - 14,6
CaO	16 - 23
Li ₂ O	0,4 - 2,5
TiO ₂	2 - 5
MgO	2 - 3,5

1
135060

4

Den totale vektprosentandel av Li_2O og TiO_2 i det ovenfor angitte ligger på fra 3,5-6,5%.

Spesielle sammensetninger innenfor de ovenfor angitte områder er beskrevet i den følgende tabell, eksemplene 1-16.

135060

TABELL

Bestandsdel	Eks. 1 vekt-%	Eks. 2	Eks. 3	Eks. 4	Eks. 5	Eks. 6	Eks. 7	Eks. 8	Eks. 9	Eks. 10
SiO ₂	59,6	57,9	56,7	56,7	56,9	57,8	56,1	56,5	58,6	57
Al ₂ O ₃	14	14,1	14	14,1	14,1	14,1	17,9	13,9	13,8	14,1
CaO	17,7	19,2	19,3	19,6	20	23,5	9,7	19,9	16,7	23
Li ₂ O	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	0,4	2,4	1,1	1,2	1,5
TiO ₂	3,7	3,7	3,7	4,3	3,7	3,8	3,9	2,4	3,6	3,7
MgO	2,8	3	3	3,1	3,2	-	9,2	3,1	2,6	-
Na ₂ O	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,1	0,2	0,7	0,6	0,1
K ₂ O	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1
MnO	-	-	1,2	-	-	-	-	-	-	-
BaO	-	-	-	-	-	-	-	-	2,4	-
ZrO ₂	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-
Fe ₂ O ₃	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,4	0,21	0,3	0,2
Likvidus: temp. °C	1146	1149	1163	1157	1254	1177	1196	1191	1171	1177
Viskositet: temp. °C ved log poises										
2,0	1468	1427	-	1397	1411	1454	1399	1401	1455	1389
2,5	1338	1307	-	1279	1296	1341	1282	1292	1334	1277
2,75	1289	1258	-	1227	1249	1296	1241	1251	1288	1235
3,0	-	1216	-	-	1210	1257	1201	1216	1242	1196
Krystallfaser*										
Primer	A	A	B	E	F	A	F	A	F	E
Sekundær	B	B	-	C	-	B	-	F	B	B
Ternær	D	D	-	-	-	E	-	-	A	-

135060

6

TABELL (forts.)

Bestanddel	Eks. 11 vekt-%	Eks. 12	Eks. 13	Eks. 14	Eks. 15	Eks. 16
SiO ₂	57,5	57	59	62,8	57	57,3
Al ₂ O ₃	14,1	14,6	14,1	11,7	14,1	14
CaO	22,5	22,5	21	19,6	20	18,7
Li ₂ O	1,5	0,5	1,5	2,4	1,5	1,2
TiO ₂	3,7	3,7	3,7	2,8	3,7	3,7
MgO	-	-	-	-	3,2	2,9
Na ₂ O	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,7
K ₂ O	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1
MnO	-	-	-	-	-	-
BaO	-	-	-	-	-	1,2
ZrO ₂	-	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Likvidus: temp. °C	1168	1174	1171	1204	1174	1168
Viskositet: temp. °C ved log poises						
2,0	1399	1413	1449	1440	1382	1404
2,5	1288	1296	1324	1311	1273	1296
2,75	1251	1251	1277	1258	1229	-
3,0	1202	1210	1229	1213	1197	1212
Krystallfaser*						
Primær	B	A	B	E	F	F
Sekundær	E	E	-	-	-	A
Ternær	-	B	-	-	-	B

* A angir anortit,
 B " " sphere,
 C " " wolastonit,
 D " " tridymit,
 E " " p-wollastonit og
 F " " diopsid.

Viskositetsbestemmelsene i eksemplene ovenfor ble oppnådd ved bruk av den apparatur og fremgangsmåte som er beskrevet i US-patent nr. 3.056.283 og i en artikkel i "The Journal of the American Ceramic Society", vol. 42, nr. 11 november 1959, sidene 537-541. Artikkelen har titlen "Improved Apparatus for Rapid Measurement of Viscosity of Glass at High Temperatures" og er skrevet av Ralph L. Tiede. Andre bestemmelser for spesifikk viskositet som heri er angitt er også målt ved den apparatur og fremgangsmåte som er beskrevet i artikkelen av Tiede.

Glass-sammensetningene ifølge oppfinnelsen, av hvilke noen er beskrevet i den ovenfor angitte tabell, har helst en likvidustemperatur på 1204°C eller mindre og en viskositet på log poises 2,5 (dvs. $10^{2,5}$ poises) ved 1343°C eller mindre. Glassene er egnet for fiberfremstilling og til direkte erstatning av E-glass og tilsvarende glasstyper for tekstilglassfiber-fremstilling som inneholder bor og fluor, og det er således mulig å fremstille bor- og fluorfrie glasstyper.

Konsentrasjonen av MgO i glass-sammensetningen er helst mindre enn 4 vekt-%. Konsentrasjoner for MgO på over 4% øker likvidustemperaturen over den foretrukkede grense for fibrering. MgO kan tilsettes til glass-sammensetningen sammen med råstoffene og er kjent å ha en virkning på smeltetemperaturen for E-glass og tilsettes f.eks. til E-glass for å regulere devitrifiseringen av diopsider ($\text{CaOMgO}2\text{SiO}_2$). Det er nå oppdaget at 1,5-4,5 vekt-% MgO reduserer og regulerer likvidustemperaturen til innenfor fibreringsområdet og reduserer slik som beskrevet ovenfor den mengde TiO_2 som er nødvendig i sammensetningen, noe som forbedrer fibrenes farge.

Litiumoksyd, Li_2O , og titaniumoksyd, TiO_2 , benyttes i kombinasjon i glass-sammensetningene som er angitt i tabellen som flussmidler istedenfor bor og fluor. Samvirkningen av Li_2O og TiO_2 med henblikk på å senke viskositeten for glass-sammensetningen uten ugunstig å påvirke likvidus er et viktig trinn ved fremstilling av fibrerbare glass-sammensetninger som er fri for potensielle forurensende stoffer slik som bor og fluor. MgO kan også tilsettes til denne glass-sammensetning for å redusere likvidustemperaturen hvis dette er nødvendig til innenfor fibreringsområdet.

Litiumoksyd er kun et av de tre vanligvis benyttede alkalimetalloksyder (Li_2O , K_2O og Na_2O) som kan benyttes i

mengder på opp til 4 vekt-% for å regulere viskositeten uten ugunstig å påvirke likvidus. I den foretrukkede glass-sammensetning som er angitt i tabellen er området for Li_2O 0,5-2,5 vekt-%. Konsentrasjoner for litiumoksyd på over 2,5 vekt-% kan i kombinasjon med TiO_2 forårsake en heving av likvidustemperaturen til uønskede nivåer. Titaniumoksyd bør benyttes i disse glass-sammensetninger i mengder på 5 vekt-% eller mindre. Når det benyttes i mengder på over 5%, kan likvidustemperaturen stige til over den foretrukkede grense for fibrering.

Alkalimetalloksydene, Na_2O og K_2O , kan benyttes enkeltvis eller sammen for å regulere viskositeten. I hvert tilfelle bør summen av Na_2O og K_2O ikke overskride omkring 2,5 vekt-% der den totale mengde alkalimetalloksyd kan overskride 1% og helst ikke være mer enn 1 vekt-%. Mengder av Na_2O og K_2O på over 2,5 vekt-% forårsaker en uønsket stigning av likvidustemperaturen, noe som oppveier fordelene som disse oksyder har med henblikk på å holde viskositeten innenfor det ønskede område.

I eksemplene 1-5, 9 og 16 i tabellen ble Na_2O tilsatt som satsmateriale. I de andre eksemplene i tabellen ble Na_2O ikke tilsatt med hensikt, men kom inn i glass-sammensetningen som en urenhet i et av satsmaterialene. K_2O kom i alle eksemplene i tabellen inn som en urenhet. Glass-sammensetninger uten K_2O eller Na_2O faller også utenfor rammen av oppfinnelsen.

Visse oksyder fra gruppen BaO , CaO , MgO og MnO er fordelaktige additiver for glass-sammensetningen ifølge tabellen. SrO burde på samme måte være fordelaktig. Denne gruppe av oksyder understøtter regulering av likvidus uten ugunstig å påvirke viskositeten. De beste resultater er oppnådd der oksydene benyttes kollektivt i mengder på 27 vekt-%, og de beste resultater oppnås generelt når MgO og CaO benyttes, individuelt eller i kombinasjon. MnO benyttes fordelaktig i mengder på 0,5% eller mindre. Når MnO benyttes i mengder på over 0,5%, kan denne forårsake en brunaktig eller purpurfarge i glass-sammensetningen og fibre.

Fe_2O_3 kan komme inn i alle glass-sammensetningene ifølge oppfinnelsen som en urenhet i satsråstoffene eller det kan tilsettes med hensikt i mengder på opptil 1 vekt-%. Fe_2O_3 kan imidlertid misfarge glasset og fibre som trekkes fra glasset slik som beskrevet ovenfor, og mengden bør derfor holdes så

lav som mulig når det er nødvendig med klare glassfibre for visse sluttanvendelser, spesielt der TiO_2 er tilstede. Forskjellige andre urenheter kan også være tilstede i glass-sammensetningene i mengder på omkring 0,3 vekt-% eller mindre uten ugunstig å påvirke glassene eller fibrene. Disse urenheter omfatter også kromoksyd, Cr_2O_3 , og oksyder av vanadium og fosfater. Disse stoffer kan komme inn i glasset som en råstoffurenheter eller kan være produkter som dannes ved den kjemiske reaksjon av det smeltede glass med ovnsbestanddeler. Oksyder av svovel kan også være tilstede i spormengder, enten fra satsurenheter eller fra eventuelle tilsetninger av sulfater som additiver.

P a t e n t k r a v

Bor- og fluorfri glass-sammensetning som er fibrerbar til dannelsen av glassfibre og som har en viskositet på log 2,5 poises ved 1343°C eller mindre, k a r a k t e r i s e r t v e d at den består i hovedsaken av

SiO_2	55 - 63	vekt-%
Al_2O_3	11 - 18	"
CaO	9 - 25	"
Li_2O	0,3 - 2,5	"
TiO_2	2 - 5	"
MgO	0 - 10	"

hvorved den totale mengde $\text{Li}_2\text{O} + \text{TiO}_2$ er 3,5-6,5 vekt-%.