

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5086066号
(P5086066)

(45) 発行日 平成24年11月28日(2012.11.28)

(24) 登録日 平成24年9月14日(2012.9.14)

(51) Int.Cl.

F 1

C03C 13/02 (2006.01)
FO1N 13/16 (2010.01)C03C 13/02
FO1N 13/16

請求項の数 8 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2007-503385 (P2007-503385)
 (86) (22) 出願日 平成17年3月14日 (2005.3.14)
 (65) 公表番号 特表2007-529401 (P2007-529401A)
 (43) 公表日 平成19年10月25日 (2007.10.25)
 (86) 國際出願番号 PCT/FR2005/050161
 (87) 國際公開番号 WO2005/093227
 (87) 國際公開日 平成17年10月6日 (2005.10.6)
 審査請求日 平成20年2月21日 (2008.2.21)
 (31) 優先権主張番号 0402742
 (32) 優先日 平成16年3月17日 (2004.3.17)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 507392897
 サンゴバン アドフォル
 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 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100111903
 弁理士 永坂 友康

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

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

質量百分率として表記して以下の制限値の以下の成分を含む組成であることを特徴とするガラスストランド。

S i O ₂	5 9 ~ 6 3	
A l ₂ O ₃	1 0 ~ 1 6	
C a O	1 6 ~ 2 3	
M g O	1 ~ 3	
N a ₂ O + K ₂ O + L i ₂ O	0 ~ 2	
T i O ₂	0 . 5 ~ 1	10
B ₂ O ₃	0 . 1 ~ 1 . 8 未満	
L i ₂ O	0 ~ 0 . 5	
Z n O	0 ~ 0 . 5	
M n O	0 ~ 1	
F	0 ~ 0 . 5	

【請求項 2】

ボラックスを含むことを特徴とするバッチを溶融することで得られるガラスマルトから形成される、請求項 1 記載のガラスストランド。

【請求項 3】

B₂ O₃ 含有分が 0 . 5 % 以上であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 記載のガラス

20

ストランド。

【請求項 4】

MgO含有分が2.2%以上であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項記載のガラスストランド。

【請求項 5】

ガラスストランド及び有機及び／又は無機材料からなる複合材であって、請求項1～4のいずれか1項記載のガラスストランドを含むことを特徴とする複合材。

【請求項 6】

請求項1～5のいずれか1項記載の纖維を含むことを特徴とする、排気装置のための取り付け部品。

【請求項 7】

質量百分率として表記して以下の制限値の以下の成分を含む組成である、ガラス強化纖維を製造するのに適するガラス組成物。

SiO ₂	59～63	
Al ₂ O ₃	10～16	
CaO	16～23	
MgO	1～3	
Na ₂ O + K ₂ O + Li ₂ O	0～2	
TiO ₂	0.5～1	
B ₂ O ₃	0.1～1.8未満	20
Li ₂ O	0～0.5	
ZnO	0～0.5	
MnO	0～1	
F	0～0.5	

【請求項 8】

1つ以上のブッシュの基部に配置された複数のオリフィスから出てくる複数の溶融ガラスストリームから1つ以上のウェブの連続のフィラメントの形態に細化すること、前記フィラメントを1つ以上のストランドへと組み合わせ、該ストランドを移動支持体上で回収することの工程を含む、ガラスストランドの製造方法であって、前記ブッシュにフィードする前記溶融ガラスは請求項7記載の組成を有する、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はガラスストランドもしくは纖維に関し、特に、有機及び／又は無機材料を強化することが意図されそしてテキスタイルストランドとして使用されるものに関する。このストランドは抵抗加熱によって一般に加熱されるブッシュの基部に配置されたオリフィスから出てくる溶融ガラスストリームを機械的に細化することからなる方法によって製造されうる。

【0002】

本発明はさらに詳細には、特に有利な新規の組成を有するガラスストランドに関する。

【背景技術】

【0003】

ガラス強化ストランドの分野はガラス産業の1つの独特的の分野である。これらのストランドは特定のガラス組成物から製造され、使用されるガラスは上記の方法を用いて、直径数ミクロンのフィラメントの形態に細化されることができなければならず、そしてその強化の役割を特に遂行することができるストランドを形成することができなければならない。最も一般的に使用されているガラス強化ストランドは、SiO₂ - Al₂O₃ - CaO三元ダイアグラムの共融組成物に由来する組成のガラスから形成されるストランドであって、その液相線温度は1170である。これらのストランドは「E-ガラス」ストランドという名で呼ばれており、その原型は米国特許第2,334,981号及び米国特許第

10

20

30

40

50

2,571,074号明細書に記載されており、そのストランドはシリカ、アルミナ、石灰及び無水ホウ酸を本質的にベースとした組成を有する。後者の化合物は、「E-ガラス」のためのガラス組成物中に5~13%の範囲の実用含有分で存在し、シリカの代替品として添加されて、形成されるガラスの液相線温度を低減し、ガラスの溶融を容易にする。 T_{10q} で表記される用語「液相線温度」は熱力学的平衡状態の系で、最も難融解性の結晶が出現する温度である。それゆえ、液相線温度はガラスを纖維化することができる下限値を与える。

【0004】

E-ガラスストランドは、さらに、アルカリ金属酸化物（本質的にNa₂O及び/又はK₂O）の限定された含有分を特徴とする。

10

【0005】

2つの上記の特許出願以来、これらの成分を含むガラスは、環境を汚染しやすい製品の発生を抑制し、最も高価な成分の含有分を低減することで組成物のコストを抑制し、これらのガラスの纖維化（上記の方法を用いてブッシュから出てくるガラスフィラメントを細化する操作に対応する纖維化又は成形）の能力を改良し、特に、高温での粘度を低減しそして失透の傾向を低減し、又は、特定の用途のための性能を上げる（又は適切にする）ように1つの特定の性質を最終的に改良することを意図して、多くの変更がなされてきた。

【0006】

汚染発散物を大きく低減する解決策は組成物から最も揮発性の要素を排除することにより、それらの要素は無水ホウ酸及びフッ化物である。無水ホウ酸含有分の低減も組成物のコストの低減の手段となる。これらのガラスの組成物中の無水ホウ酸及びフッ化物の排除は強化ストランドを得るために纖維化能力及び成形性の悪化を一般にもたらし、一般に、より困難で扱いにくくなり、既存の纖維化装置に変更を要することもある。

20

【0007】

米国特許第3,847,626号明細書は、これらの要素を、3~5%の範囲の高含有分の酸化チタン及び1.5~4%の範囲の含有分のマグネシアで置き換えた組成物を記載しそして請求している。これらの2つの酸化物はホウ素及びフッ素の不在を補償することができ、これらの組成物から形成されるガラスを纖維化に適するものとすることができます。しかし、このようなレベルのチタンによって与えられる黄色化は特定の用途のためにはこのタイプの組成物を使用できなくなる傾向がある。2~4%の範囲の高酸化チタン含有分も米国特許第4,026,715号明細書に推奨されているが、この成分は、一般に、SrO、ZnO又はBaOなどの二価の酸化物と一緒に添加され、さらに、高価であるという欠点がある。

30

【0008】

米国特許第4,199,364号明細書は、高リチウム酸化物含有分を有する組成物を記載している。その高いコストとは別に、酸化リチウムはアルカリ金属酸化物の一部を構成し、電子回路基板を強化する纖維の能力を低下させることが知られている。

【0009】

WO 96/39362はホウ素もフッ素も含まない組成物を記載しており、それはSiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO四元系から本質的に形成され、少量の酸化チタン（0.9%未満）を含み、そして上述の出願に記載されるような高価な酸化物の添加を一般に伴わない。しかし、これらのガラスは比較的に高い液相線温度及び成形温度を有する。

40

【0010】

溶融ガラスストリームの機械細化によって得られるガラスストランドの分野において、用語「成形温度」はガラスが1000ポアズ（デシパスカル・秒）の粘度を有する温度であり、その粘度付近で、ガラスが纖維化されなければならない。この温度は、 T_{10g3} と表記され、ブッシュニップルでのガラスの温度に特に対応する。ブッシュに入ってくるガラスの温度は約10^{2.5}ポアズの粘度に対応し、 $T_{10g2.5}$ と表記される。

【0011】

成形の間の失透の危険性を回避するために、Tによって表記され、そして成形温度と

50

液相線温度との差として定義される「纖維化可能範囲」は、正の値でなければならず、好みしくは50 を超える。

【0012】

これらの高い値の様々な温度はガラスのコンディショニングの間及び纖維化装置自体の中の両方でガラスを高温に維持することを要求する。

【0013】

この欠点は、ガラスの状態設定に要求される追加の熱の供給、及び、纖維化器具のより頻繁な取替え、特に白金から製造された部品の取替えによる追加のコストをもたらし、該部品の老化は温度の増加によって大きく加速される。

【0014】

より最近では、幾つかの出願は低コストのガラスを得るための組成物をも開示している。低コストガラスはE - ガラスに近い液相線温度及び成形温度を有し、それゆえ、より容易に纖維化されうる。

【0015】

このように、WO 99/12858 及びWO 99/01393 は少量のフッ素及び酸化ホウ素を含むガラス組成物を記載している。WO 00/73232 では、特性化温度の低減は、低MgO含有分(1%未満)を有する組成物及びある量の酸化ホウ素又は酸化リチウム又は酸化亜鉛の添加により又は酸化マンガンの添加であっても達成され、これらの組成物の経済的な利点は低減される。WO 00/73231 は液相線温度が低められた組成物を開示しており、特に、1.7~2.6%の狭い範囲の含有分のMgOの添加によって低められている。上記の出願に例示されている殆どの組成物は、さらに、酸化ホウ素、酸化チタン、酸化亜鉛又は酸化マンガンから選ばれる酸化物を含む。プロセスの特性化温度の低減は、WO 01/32576において組成物の低シリカ含有分(58%未満)によって達成され、そしてWO 02/20419において、シリカ含有分/アルカリ土類金属含有分の比を2.35未満とする組成物を選択することによって達成される。

【0016】

上記の種々の発明によって追求される目的は、主として、組成物のコストを削減することと、環境上有害な材料の排出量を低減することであった。特定の用途での纖維の使用も非常に特定の組成物の選択を要求した。3つの特性は特に探求された：纖維の耐酸性、高温耐性及び高機械強度であり、特に、引張強さである。1つめの特性は酸性媒体と接触する有機及び/又は無機材料の強化の用途、たとえば、化学産業において、特に望まれる。二番目の特性は、ガラスストランドが、たとえば、自動車の排気装置において使用されるときに最も重要である。三番目の特性は、ガラスストランドによって強化された材料が高い機械応力を受けるときに要求される。

【0017】

これらの特性の各々について、特定の組成物が開発されてきた。

【0018】

WO 03/050049 及びWO 02/42233 は、組成物を自動車排気装置において使用されるのに適するものとするガラス纖維を記載している。最初の出願では、目的は非常に少量(1%未満)のMgOを含むガラス組成物によって達成される。これらのガラスは、また、高い含有分(少なくとも1.5%)の酸化チタンを含む。二番目の出願は特定の範囲のアルカリ土類金属含有分を含むガラス組成物を記載している。この出願の多くの実施例は酸化バリウム又は酸化ストロンチウムを含むガラスである。仏国特許出願公開第(FR-A-)2 804 107号明細書は特定の組成を有する纖維を記載しており、その高温耐性は極端にシリカリッヂの表面組成を得ることを目的とした表面処理によつてもたらされる。

【0019】

仏国特許出願公開第(FR-A-)2 692 248号明細書は、溶融の間及び纖維化の間にE - ガラスと同様に挙動するが、特に無水ホウ酸及びアルミナ含有分の低減のために、顕著に優れた耐酸性を有する組成物を記載し、請求している。それでも、請求され

10

20

30

40

50

たガラスは2%を超える無水ホウ酸含有分を有する。

【0020】

上記の例は特定の技術的、経済的又は環境的な制約を満たすように特定の組成物が開発されたことを示しているが、産業上の観点から高く望まれるこれらの全ての制約を満たすことができ、1つの範囲の組成物の最適化も達成されるべきものであることを示す。

【発明の開示】

【0021】

それゆえ、本発明の1つの目的は、有利に低コストであるガラス組成物であって、良好な成形性を示し、かつ、E-ガラスよりも有意に改良され及び/又は良好な成形性を示しながら特定の現在入手可能なガラスと同様である高温耐性、耐酸性及び機械強度特性を有するガラスストランドを得ることを可能にするガラス組成物を提案することである。

【0022】

本発明の別の目的は、溶融したときに、環境に損傷を生じさせる傾向がある発散物を殆ど提供しないガラス組成物を提案することである。

【0023】

これらの目的は、質量百分率として表記して以下の制限値の以下の成分を含む組成であるガラスストランドによって達成される。

S i O ₂	5 9 ~ 6 3
A l ₂ O ₃	1 0 ~ 1 6
C a O	1 6 ~ 2 3
M g O	1 ~ 3 . 2 未満
N a ₂ O + K ₂ O + L i ₂ O	0 ~ 2
T i O ₂	0 ~ 1
B ₂ O ₃	0 . 1 ~ 1 . 8
L i ₂ O	0 ~ 0 . 5
Z n O	0 ~ 1
M n O	0 ~ 1
F	0 ~ 0 . 5

【0024】

シリカはガラスネットワーク形成剤として作用する酸化物であり、ガラスの安定化の本質的な役割を担う。上記の制限の範囲内で、この成分の百分率が5.9%未満である場合には、得られるガラスは充分に粘性でなく、そして纖維化の間に非常に容易に失透する。6.3%を超える含有分では、ガラスは非常に粘性になり、溶融するのが困難になる。結果として、シリカ含有分は好ましくは6.2.5%未満であり、特に好ましくは6.2%未満である。シリカが酸腐食耐性に本質的に有利な役割を担っているので、その含有分は好ましくは6.0%を超え、特に6.0.5%以上であり、さらに6.1%である。特に好ましい妥協点はシリカ含有分を6.0%と6.1%との間のシリカ含有分を選択することからなる。

【0025】

アルミナも、本発明によるガラス中のネットワーク形成剤を構成し、その安定性に本質的な役割を担っている。本発明による制限値の範囲内で、10%未満の含有分はガラスの加水分解攻撃の実質的な増加をもたらす。一方、この酸化物の含有分を16%超に増加すると、失透と粘度増加の危険性が出る。酸腐食特性に対する有害な効果のために、アルミナ含有分は好ましくは1.5%未満、又は、さらに1.4%未満に維持される。失透に対する最も大きな耐性は1.1~1.4%、好ましくは1.2~1.3%のアルミナ含有分で得られる。

【0026】

石灰及びマグネシアは本発明によるガラスの失透を制御し、粘度を調整することが可能である。本発明により規定される制限値の範囲内で、2.3%以上のC a O含有分は良好な纖維化にとって不利なC a S i O₃ (ワラストナイト)への失透の速度を増加させることになる。それゆえ、C a O含有分は厳格に2.3%未満の値に維持しなければならない。1.6%未満のC a O含有分は非常に低い加水分解耐性をもたらす。それゆえ、C a O含有分

10

20

30

40

50

は好ましくは 18 % を超え、さらには 20 % を超える。石灰含有分とともに用いる MgO 含有分は液相線温度が特に低いガラスを得ることを可能にする。このことは、規定の含有分のマグネシアの添加がワラストナイト結晶とジオプサイド (CaMgSi₂O₆) 結晶の成長の間の競争をもたらすことが可能であるからであり、これは、これら 2 つの結晶の成長速度を低減する効果があり、それゆえ、良好な失透耐性を提供する効果がある。MgO 含有分は 1 % を超える。MgO 含有分は、また、好ましくは 3 % 以下に維持されるが、2 % 以上であり、特に 2.2 % 以上であり、又は、実際、2.6 % である。3.2 % 以上の含有分では、ジオプサイドの結晶化速度は大きすぎる。このため、本発明によるガラスの MgO 含有分は厳格に 3.2 % 未満である。

【0027】

ガラスの失透を制限し、そして粘度を低減するために、本発明によるガラストランドの組成物中にアルカリ金属酸化物を導入してもよい。しかしながら、エレクトロニクス分野の用途で導電性の許容されない増加を回避するためには、そして、ガラスの加水分解耐性の有害な低下を回避するために、アルカリ金属酸化物の含有分は 2 % 未満としなければならない。リチウム含有分は特に 0.5 % 未満に維持されなければならず、好ましくは 0.1 % 未満である。本発明の発明者は、特に軟化温度によって特徴付けられる、高温耐性におけるアルカリ金属酸化物の極端に有害な役割を示した。この役割は一般に知られているが、この特定の意味の範囲内で、非常に低いアルカリ金属酸化物含有分による、ガラスが軟化する特徴的温度の低減の効果は驚くほど大きいことが判った。それゆえ、アルカリ金属酸化物の合計含有分は好ましくは 1.5 % を超えず、又は、さらには 1 % を超えない。

【0028】

TiO₂ は本発明によるガラスにおいて重要な役割を担う。この酸化物は、ガラスの流れ促進剤として知られており、液相線温度を低減することができ、そのため、酸化ホウ素を部分的に置き換えることができる。1 % を超えると、黄色化及び発生する追加のコストが特定の用途では許容できなくなることがある。高いチタン含有分による紫外線吸収性も、纖維が UV 線によって架橋するポリマー強化用を意図している場合には許容されない。これらの様々な理由では、本発明によるガラスの酸化チタン含有分は 1 % 未満であり、好ましくは 0.9 % 未満であり、さらには 0.8 % 未満である。酸化チタンの存在によって与えられる利点を享受するためには、その含有分は好ましくは 0.5 % 以上である。

【0029】

無水ホウ酸 B₂O₃ は 0.1 % を超える含有分で本発明によるガラスの組成物に添加され、ガラスの溶融及び成形を容易にする。ホウ素は、実際、適度な量で添加されることができ、ホウ素を含有するガラストランド廃棄物、たとえば、E-ガラストランド廃棄物の、バッチ材料としての導入によって安価に導入されうる。少量のホウ素の導入のための別の安価な手段は、たとえば、ボラックス (化学式 Na₂B₄O₇ · 5H₂O) などのアルカリ金属酸化物及び酸化ホウ素を提供する天然バッチ材料を用いることにある。このようなバッチ材料はナトリウムを提供するので、所望の合計アルカリ金属酸化物含有分の制限のために、本発明によるガラスの酸化ホウ素含有分は厳格に 1.8 % 未満である。しかし、本発明の発明者はそれが酸腐食耐性及び高温耐性に対して有害な役割があること示した。B₂O₃ 含有分は、このため、好ましくは 1.5 % 未満であり、さらにより好ましくは 1.1 % 未満である。しかし、本発明によるガラスの溶融及び成形に特に有利である低い酸化ホウ素含有分はあまり評価できるほどに上記特性を悪化させない。それゆえ、0.5 % の酸化ホウ素の最小含有分は、本発明によるガラスにおいて好ましい。B₂O₃ 含有分が 0.5 % 以上でありかつ TiO₂ 含有分が 0.5 % 未満であるときには、良好な酸腐食耐性を維持するためには SiO₂ 含有分が 60.5 % を超えることが望ましい。

【0030】

本発明によるガラスの粘度を低減しそして酸腐食耐性を向上させるために酸化亜鉛 (ZnO) を用いる。しかし、この酸化物は高価であるから、その含有分は 0.4 % 未満であり、好ましくは 0.1 % 未満である。

10

20

30

40

50

【0031】

酸化マンガン含有分は1%未満であり、好ましくは0.3%未満である。この酸化物は非常に強い紫色を与える傾向があるので、MnO含有分は好ましくは0.1%未満に維持される。

【0032】

ガラスの溶融性を改良するためにフッ素が少量で添加されてよく、又は、フッ素は不純物として存在しうる。しかし、少量のフッ素が本発明によるガラスの温度耐性に非常に顕著に影響を及ぼすことが判った。それゆえ、フッ素含有分は有利には0.5%未満、特に0.1%未満に維持される。

【0033】

酸化鉄は幾つかのバッチ材料中に存在するので、本発明によるガラス中の回避不能な不純物であり、その含有分は一般に0.5%未満である。概してチタンに起因する着色効果が実際にFe²⁺イオンからTi⁴⁺イオンへの電子移動によるものであるならば、賢明なバッチ材料の選択によって、本発明によるガラス中の鉄の含有分は有利には0.3%未満となり、特に0.2%未満となる。

【0034】

1つ以上の他の成分（既に考慮した成分とは異なるもの、すなわち、SiO₂、Al₂O₃、CaO、MgO、Na₂O、K₂O、Li₂O、B₂O₃、TiO₂、F、Fe₂O₃、ZnO、MnOとは異なるもの）も本発明によるガラス中に、一般に不純物として存在してよい。これらの他の成分の合計含有分は1%未満、好ましくは0.5%未満に維持され、これらの他の成分の各々は一般に0.5%を超えない。

【0035】

本発明によるガラスストランドは、E-ガラスストランドと同様に製造されそして使用される。また、それはさほど高価でなく、より良好な温度耐性、酸腐食耐性及び引張強さを示す。

【0036】

本発明によるガラスストランドは以下のプロセスを用いて上記の組成を有するガラスから得られる。1つ以上のバッシュの基部上に分散された複数のオリフィスから出てくる複数の溶融ガラスストリームを1つ以上のウェブの連続フィラメントの形態に細化し、その後、1つ以上のストランドに組み合わせ、該ストランドを移動支持体上に回収する。それはストランドが結合パッケージの形態で回収される場合に、回転支持体であってよく、又は、ストランドの細化を行なう部材によってストランドが切断されている場合に、又は、マットを形成するようにストランドの細化を行なう部材によってストランドがスプレーされる場合に、平行に移動する支持体であってよい。

【0037】

他の転化操作を場合により行った後に得られるストランドは、種々の形態であってよく、すなわち、連続ストランド、切断（チョップド）ストランド、ブレード、テープ、マット、ネットワークなどであってよい。これらのストランドはおよそ5~30ミクロンの範囲であることができる直径を有するフィラメントからなる。

【0038】

バッシュにフィードされる溶融ガラスは純粋であることができる（たとえば、化学工業から来る）バッチ材料から得られるが、しばしば、天然のバッチ材料から得られ、これらのバッチ材料は時々微量の不純物を含み、所望の組成を得るために適切な割合で混合され、その後、溶融される。溶融ガラスの温度（及びそれゆえその粘度）は、ガラスを纖維化することができるよう、一方で、特に失透の問題を回避し、そしてガラスストランドの可能な最良の品質を得るように、操作員によって慣用的に設定される。ストランドの形態に組み合わされる前に、フィラメントはサイズ剤組成物でコーティングされ、それによって、フィラメントを摩擦から保護し、次いで行なう被強化材料との結合を容易にする。

【0039】

本発明によるストランドから得られる複合材は少なくとも1つの有機材料及び/又は少

10

20

30

40

50

なくとも 1 つの無機材料と、ガラスストランドとを含み、該ストランドの少なくとも一部が本発明によるストランドである。

【 0 0 4 0 】

場合により、本発明によるガラスストランドは、たとえば、細化の間に、複合材ストランドを得るために有機材料のフィラメントと既に結合されていてもよい。拡張により、表現「...を含む組成を有するガラスストランド」は本発明によれば、「...を含む組成を有するガラスのフィラメントから形成されるストランド」を意味すると理解され、ガラスフィラメントはストランドへと組み立てられる前に有機フィラメントと組み合わされてよい。

【 0 0 4 1 】

良好な高温耐性のために、本発明によるガラスストランドは自動車排気装置に備え付けるように使用されることもできる。この特定の用途において、本発明によるガラスストランドは良好な遮音性を提供するが、850 を超え、さらには900 を超えうる温度に暴露される。

【 0 0 4 2 】

本発明によるガラスストランドによって与えられる利点は以下の実施例を通してより完全に理解されるであろう。実施例は本発明を例示するが、限定するものではない。

【 0 0 4 3 】

表 1 は 1 ~ 5 の番号で示す本発明による 5 つの実施例と、C 1 ~ C 3 の番号で示す 3 つの比較例を与える。C 1 は標準的な E - ガラスの組成物であり、C 2 は WO 98 / 12858 から得られる組成物であり、一方、C 3 は WO 96 / 39362 の教示によるものである。

【 0 0 4 4 】

ガラスの組成は酸化物の質量百分率として表記している。

【 0 0 4 5 】

本発明によるガラスストランドの利点を例示するために、表 1 は 4 つの基本特性を示している。

- $T_{log2.5}$ によって表しそして摂氏温度で表記した、 $10^{2.5}$ ポアズの粘度に対応する温度であって、ブッシュ内のガラスの温度に近い温度。

- 上記温度と液相線温度 (T_{liq})との差であって、成形マージンを表し、それは可能な限り大きいほうがよい。

- $T_{log7.6}$ によって表しそして摂氏温度で表記した、 $10^{7.6}$ ポアズの粘度に対応する軟化温度又はリトルトン (Littleton) 軟化点であって、この値は纖維の温度耐性の指示値であり、これら 2 つの温度値及びそれぞれの測定方法は当業者によく知られている。

- 室温で 100 時間、塩酸溶液 (1 N 濃度の HCl) 中の浸漬の後の、50 % の纖維体積分率を有するビニルエステル樹脂 (Dow Chemical Company から Derakane 411 - 350 の名称で販売) をベースとする複合材の 3 点曲げにおける破壊応力。この応力は MPa で表記され、酸腐食に対する纖維の耐性を特徴付ける。

【 0 0 4 6 】

10

20

30

【表1】

表1

	C 1	C 2	C 3	1	2	3	4	5
SiO ₂	54.4	59.7	60.1	60.1	60.9	60.9	60.2	60.2
Al ₂ O ₃	14.5	13.2	12.8	13.0	12.2	12.2	12.5	12.7
CaO	22.1	22.2	23.1	22.0	22.2	21.9	22.0	22.0
B ₂ O ₃	7.3	—	—	0.7	1.0	1.5	1.0	0.5
Na ₂ O	0.5	0.9	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
MgO	0.25	2.4	3.3	3.1	2.6	2.4	2.4	3.0
TiO ₂	0.1	—	—	—	—	—	0.8	0.5
K ₂ O	0.35	0.4	0.2	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
F	—	0.9	—	—	—	—	—	—
T _{log2.5} (°C)	1285	1341	1350	1356	1359	1360	1358	1357
T _{log2.5} —								
T _{log} (°C)	205	161	150	185	175	185	195	175
T _{log7.6} (°C)	836	881	920	916	920	918	923	923
破壊応力 (MPa)	200	420	550	500	545	540	550	540

10

20

【0047】

表1に示すように、本発明による繊維はE-ガラス繊維（比較例C1）と比較して、温度耐性（差が約100）及び酸腐食耐性（少なくとも2～3倍大きい破壊応力）について非常に実質的に優れている。

【0048】

本発明による繊維は、例C3と全く同様の使用特性を有するが、無水ホウ酸の適度な添加のおかげで、成形マージンが評価可能なほどに良好であり（少なくとも25高い）、E-ガラスの条件にさえ近くなっているので、繊維化条件が改良されるという利点を有する。本発明による繊維は、全ての点で比較例C2の繊維よりも優れている。

30

【0049】

例1、2及び3は繊維の酸腐食耐性に対する特定の酸化物の影響を示している。例2は、たとえば、例1と比較して、SiO₂の有利な役割及びAl₂O₃の有害な役割を示し、一方、例3は、例2と比較して、酸化ホウ素の有害な影響を示している。

【0050】

例4及び5は酸化チタンTiO₂を含む。例4及び2を比較すると、この酸化物の温度耐性だけでなく、酸腐食耐性に対する有利な役割を示すことができる。というのは、例4において、より高いAl₂O₃含有分及びより低いSiO₂含有分にもかかわらず、それが改良されているからである。

【0051】

本発明によるガラスの温度耐性及び酸腐食耐性ならびに繊維化特性はそれゆえ特に好適に最適化されている。

40

フロントページの続き

(72)発明者 クルー, ソフィー
オランダ国, エヌエル- 2584セーアー デン ハーグ, プロフェッサー ペーエス ゲルブラ
ンディウェヒ 19

(72)発明者 ルコンテ, エマニュエル
フランス国, エフ- 93300 ボビニー, リュ エクトー ベルリオ, 6

(72)発明者 ベルテロー, アンヌ
フランス国, エフ- 73190 シャルル レ オー, レジダンス サン ミシェル, アブニュ
デ テルム, 251

審査官 山崎 直也

(56)参考文献 特開2000-247683 (JP, A)
国際公開第01/032576 (WO, A1)
国際公開第99/012858 (WO, A1)
特開2003-054993 (JP, A)
国際公開第2002/020419 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C 1/00-14/00