(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년03월05일
(11) 등록번호 10-1114274
(24) 등록일자 2012년02월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 13/00 (2006.01) *C03C 3/087* (2006.01)
C04B 14/22 (2006.01) *C04B 14/38* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7023679
(22) 출원일자(국제) 2004년06월09일
심사청구일자 2009년06월05일
(85) 번역문제출일자 2005년12월09일
(65) 공개번호 10-2006-0017862
(43) 공개일자 2006년02월27일
(86) 국제출원번호 PCT/FR2004/001431
(87) 국제공개번호 WO 2004/110944
국제공개일자 2004년12월23일
(30) 우선권주장
03/06981 2003년06월11일 프랑스(FR)
(56) 선행기술조사문헌
JP2001206733 A*
US4199364 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
생-고뱅 베뜨로떽스 프랑스
프랑스 에프-73000 샹베리 아브뉘 데 폴라즈 130
(72) 발명자
러꽁뜨 엠마뉘엘
프랑스 에프-93000 보비뉘 뤼 엑또 베를리오즈 6
크로 소피
네덜란드 엔엘-2584 체아 덴 하그 프로프.페에스 게르브란디벡 19
(74) 대리인
이범래, 장훈

전체 청구항 수 : 총 12 항 심사관 : 정현진

(54) 발명의 명칭 **유기 및/또는 무기 재료 강화용 유리 섬유, 당해 유리 섬유를 포함하는 복합체 및 사용되는 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 강화 유리 섬유에 관한 것으로, 당해 유리 섬유의 조성물은 SiO_2 50 내지 65중량%, Al_2O_3 12 내지 20중량%, CaO 13 내지 16중량%, MgO 6 내지 12중량%, B_2O_3 0 내지 3중량%, TiO_2 0 내지 3중량%, $Na_2O + K_2O$ 2중량% 미만, F_2 0 내지 1중량% 및 Fe_2O_3 1중량% 미만을 포함한다. 본 발명의 유리 섬유는 비탄성 계수 측면에서의 기계적 특성과 융합 및 섬유 특성 사이의 절충이 뛰어난 유리로 이루어진다.

특허청구의 범위

청구항 1

연속 유리 강화사로서, 당해 유리 강화사의 조성물이 SiO_2 50 내지 65중량%, Al_2O_3 12 내지 20중량%, CaO 13 내지 16중량%, MgO 6 내지 12중량%, B_2O_3 0 내지 3중량%, TiO_2 0 내지 3중량%, $Na_2O + K_2O$ 2중량% 미만, F_2 0 내지 1중량% 및 Fe_2O_3 1중량% 미만을 필수적으로 포함하는 연속 유리 강화사.

청구항 2

제1항에 있어서, $MgO + Al_2O_3$ 함량이 24중량%를 초과함을 특징으로 하는 연속 유리 강화사.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, $SiO_2 + Al_2O_3$ 함량이 70중량% 이상임을 특징으로 하는 연속 유리 강화사.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, $Al_2O_3/(Al_2O_3 + CaO + MgO)$ 중량비가 0.40 내지 0.44임을 특징으로 하는 연속 유리 강화사.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, CaO/MgO 중량비가 1.40 이상임을 특징으로 하는 연속 유리 강화사.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, SiO_2 56 내지 61중량%, Al_2O_3 14 내지 18중량%, CaO 13 내지 16중량%, MgO 8 내지 10중량%, B_2O_3 0 내지 2중량%, TiO_2 0 내지 2중량%, $Na_2O + K_2O$ 0.8중량% 미만, F_2 0 내지 1중량% 및 Fe_2O_3 0.8중량% 미만을 필수적으로 포함함을 특징으로 하는 연속 유리 강화사.

청구항 7

제1항 또는 제2항에서 기재된 바와 같은 연속 유리 강화사를 포함함을 특징으로 하는 유리 강화사 및 하나 이상의 유기 및/또는 무기 재료로 이루어진 복합체.

청구항 8

SiO_2 50 내지 65중량%, Al_2O_3 12 내지 20중량%, CaO 13 내지 16중량%, MgO 6 내지 12중량%, B_2O_3 0 내지 3중량%, TiO_2 0 내지 3중량%, $Na_2O + K_2O$ 2중량% 미만, F_2 0 내지 1중량% 및 Fe_2O_3 1중량% 미만을 필수적으로 포함하는, 연속 유리 강화사의 제조에 적합한 유리 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 조성물이 리튬을 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 유리 조성물.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 연속 유리 강화사가 R-유리와 동일한 강도의 기계적 특성을 갖는 것을 특징으로 하는 유리 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 조성물이 리튬을 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 연속 유리 강화사.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 연속 유리 강화사가 R-유리와 동일한 강도의 기계적 특성을 갖는 것을 특징으로 하는 연

속 유리 강화사.

명 세 서

[0001] 본 발명은 유리 "강화" 사(yarn)(또는 "섬유"), 즉 유기 및/또는 무기 재료의 강화에 적합하고 직물사로 사용할 수 있는 사에 관한 것이며, 이들 사는, 부싱(bushing)의 기저에 위치하고 일반적으로 저항 가열에 의해 가열되는 오리피스로부터 유동하는 용융된 유리의 스트림을 기계적으로 연신시키는 단계로 이루어진 공정으로 수득할 수 있다.

[0002] 보다 정확하게, 본 발명의 목적은 비탄성 계수(Specific Young's Modulus)가 높고 SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO 유형의 특히 유리한 4급 조성물을 갖는 유리사를 수득하는 것이다.

[0003] 유리 강화사 분야는 유리 공업의 매우 특별한 분야이다. 이들 사는 특정한 유리 조성물로부터 제조되며, 사용되는 유리는 위에서 언급한 공정을 사용하여 직경이 수 마이크론(㎛)인 필라멘트 형태로 연신될 수 있어야 하며, 강화 역할을 충족시킬 수 있는 연속 사가 형성될 수 있어야 한다.

[0004] 특정한 용도, 특히 항공학 분야에 있어서, 본 발명의 목적은 동력학적 조건하에서의 조작에 적합하여 그 결과 높은 기계적 응력을 견딜 수 있는 거대 부품을 수득하는 것이다. 이들 부품은 일반적으로 유기 및/또는 무기 재료 및, 예를 들면, 일반적으로 50용적% 이상을 차지하는 유리사 형태의 보강재를 기본으로 하고 있다.

[0005] 이들 부품의 수율 및 기계적 특성의 향상은 보강재의 기계적 성능, 특히 일정하거나 보다 낮은, 비탄성 계수(E/ρ)를 증가시키는 보강재 밀도 ρ의 향상에 의해 달성된다.

[0006] 유리 강화사의 경우, 보강재의 특성은 제조되는 유리의 조성물에 의해 주로 좌우된다. 유기 및/또는 무기 재료 강화용의 일반적인 유리사는 대부분 E-유리 및 R-유리로 제조된다.

[0007] E-유리사는 보강재 형태 또는 직물 형태로 널리 사용된다. E-유리가 섬유화될 수 있는 조건이 상당히 유리하며, 유리의 점도가 1000poise에 근접할 때의 온도에 상응하는 작업 온도는 약 1200℃로 비교적 낮고 액상 온도는 작업 온도보다 약 120℃ 낮으며 이의 탈유리화 속도는 낮다.

[0008] 전자 공학 및 항공학 분야에 적용하기 위한, ASTM D578-98 표준에 준거한 E-유리 조성물은 SiO_2 52 내지 56중량%, Al_2O_3 12 내지 16중량%, CaO 16 내지 25중량%, B_2O_3 5 내지 10중량%, MgO 0 내지 5중량%, Na_2O + K_2O 0 내지 2중량%, TiO_2 0 내지 0.8중량%, Fe_2O_3 0.05 내지 0.4중량% 및 F_2 0 내지 1중량%를 포함한다.

[0009] 그러나, E-유리의 비탄성 계수는 약 33MPa·$kg^{-1}m^3$으로, 의도하는 용도에 충분하지 않다.

[0010] 붕소를 임의로 함유하지 않는 다른 E-유리 강화사가 ASTM D 578-98 표준에 기재되어 있다. 이들 사의 조성물은 SiO_2 52 내지 62중량%, Al_2O_3 12 내지 16중량%, CaO 16 내지 25중량%, B_2O_3 0 내지 10중량%, MgO 0 내지 5중량%, Na_2O + K_2O 0 내지 2중량%, TiO_2 0 내지 1.5중량%, Fe_2O_3 0.05 내지 0.8중량% 및 F_2 0 내지 1중량%를 포함한다.

[0011] 붕소를 함유하지 않는 E-유리의 섬유화 조건은 붕소를 함유한 E-유리의 섬유화 조건보다 덜 유리하지만, 붕소를 함유하지 않는 E-유리의 섬유화 조건이 경제적으로 유리하다. 비탄성 계수는 E-유리의 성능 수준(performance level)과 동등한성능 수준을 유지한다.

[0012] 또한, 인장 강도가 향상된, 붕소 및 불소를 함유하지 않는 E-유리가 미국 특허공보 제4,199,364호에 공지되어 있다. 당해 유리는 특히 산화리튬을 함유한다.

[0013] R-유리는 기계적 특성이 높고 비탄성 계수가 약 35.9MPa·$kg^{-1}m^3$인 것으로 알려져 있다. 그러나, 용융 및 섬유화 조건이 언급된 E-형 유리보다 더욱 한정되어, 이의 최종 비용은 더욱 높다.

[0014] R-유리의 조성물은 프랑스 공개특허공보 제1,435,073호에 기재되어 있다. 당해 조성물은 SiO_2 50 내지 65중량%, Al_2O_3 20 내지 30중량%, CaO 2 내지 10중량% 및 MgO 5 내지 20중량%를 포함하며, CaO + MgO는 15 내지 25중량%이고 SiO_2/Al_2O_3는 2 내지 2.8이며 MgO/SiO_2는 0.3 미만이다.

[0015] 유리사의 기계적 강도를 증가시키기 위한 다른 시도가 수행되었으나, 일반적으로 당해 유리사의 섬유화를 결정

하기 위해, 가공은 더욱 어려워지거나 변형시켜야 하는 섬유화 플랜트의 존재가 필요했다

[0016] 따라서, E-유리의 비용에 되도록 근접한 비용이 들며 성능 수준 측면에서 R-유리와 거의 동등한 기계적 특성을 나타내는 유리 강화사에 대한 요구가 존재한다.

[0017] 본 발명의 한 가지 목적은, 강화사를 경제적으로 수득하기 위해, 만족할 만한 용융 및 섬유화 특성을 가지면서, 특히 비탄성 계수 측면에서, 기계적 특성이 R-유리와 동등한 연속 유리 강화사를 제공하는 것이다.

[0018] 본 발명의 또 다른 목적은 산화리튬을 함유하지 않은 비싸지 않은 유리사를 제공하는 것이다.

[0019] 이들 목적은 SiO_2 50 내지 65중량%, Al_2O_3 12 내지 20중량%, CaO 13 내지 16중량%, MgO 6 내지 12중량%, B_2O_3 0 내지 3중량%, TiO_2 0 내지 3중량%, Na_2O + K_2O 2중량% 미만, F_2 0 내지 1중량% 및 Fe_2O_3 1중량% 미만을 필수적으로 포함하는 조성물로 이루어진 유리사에 의해 달성된다.

[0020] 실리카(SiO_2)는 본 발명에 따르는 유리로 이루어진 네트워크를 형성하며 당해 네트워크의 안정성에 필수적인 역할을 담당하는 산화물 중의 하나이다. 본 발명에서, 실리카 함량이 50중량% 미만인 경우, 유리의 점도는 지나치게 낮아져서, 섬유화 동안 탈유리화될 위험성이 증가한다. 실리카 함량이 65%를 초과하는 경우, 유리의 점도는 매우 높아지고 용융되기 어려워진다. 바람직하게는, 실리카 함량은 56 내지 61%이다.

[0021] 또한, 알루미나(Al_2O_3)는 본 발명에 따르는 유리를 위한 네트워크 형성제를 구성하며, 실리카와 합하여져 비탄성 계수에 관하여 필수적인 역할을 담당한다. 본 발명에 따라 정의된 범위내에서, 알루미나의 함량이 12중량% 미만으로 감소하는 경우 액상 온도가 올라가는 반면, 알루미나의 함량이 약 20중량%를 초과할 정도로 과다하게 증가하는 경우 탈유리화될 위험성이 있으며 점도가 증가한다. 바람직하게는, 선택된 조성물의 알루미나의 함량은 14 내지 18중량%이다. 유리하게는, 실리카 + 알루미나의 함량은 70중량% 이상이며, 그 결과 비탄성 계수를 유용한 값으로 수득할 수 있다.

[0022] 석회(CaO)는 유리의 탈유리화를 제어하고 점도를 조절하는 데 사용된다. CaO 함량은 바람직하게는 13 내지 16중량%이다.

[0023] CaO와 마찬가지로, 마그네시아(MgO) 또한 점도 감소제로서 작용하며, 비탄성 계수에 유리한 영향을 미친다. MgO 함량은 6 내지 12중량%, 바람직하게는 8 내지 10중량%이다. CaO/MgO 중량비는 바람직하게는 1.40 이상이고, 유리하게는 1.8 이하이다.

[0024] 또한, 바람직하게는, Al_2O_3와 MgO 함량의 합계를 24중량% 이상이며, 이로써 매우 만족스러운 비탄성 계수와 우수한 섬유화 상태를 수득할 수 있다.

[0025] 산화붕소(B_2O_3)가 점도 감소제로서 작용한다. 본 발명에 따르는 유리 조성물 중의 이의 함량은, 휘발 및 오염물질 방출 문제를 피하기 위해, 3중량%, 바람직하게는 2중량%로 제한된다.

[0026] 산화티탄이 점도 감소제로서 작용하여 비탄성 계수를 증가시키는 데 유리하다. 이는 불순물로서 존재하거나(이의 조성물 중의 함량은 0 내지 0.6중량%이다), 의도적으로 첨가될 수 있다. 후자의 경우에는 비표준 배치 물질을 사용하는 것이 필요한데, 이로 인해 조성물의 비용이 증가한다. 본 발명의 맥락에서는, TiO_2를 의도적으로 첨가하는 것이 유리하며, 이때 함량은 3중량% 미만, 바람직하게는 2중량% 미만으로 한다.

[0027] 탈유리화를 제한하고, 가능하게는 유리의 점도를 감소시키기 위해 본 발명에 따르는 조성물에 Na_2O 및 K_2O를 도입할 수 있다. 그러나, 유리의 내가수분해성이 불리하게 감소되는 것을 피하기 위해서는 Na_2O 및 K_2O 함량을 2중량% 이내로 해야 한다. 바람직하게는, 본 발명의 조성물은 이러한 두 가지 산화물을 0.8중량% 미만으로 함유한다.

[0028] 유리의 용융 및 섬유화를 돕기 위해 불소(F_2)가 본 발명의 조성물에 존재할 수 있다. 그러나, 이의 함량은 1%로 제한되는데, 그 이유는 이러한 제한치를 초과하는 경우에는 오염물질이 방출되고 노(furnace) 내화 벽돌이 부식될 위험이 있을 수 있기 때문이다.

[0029] 산화철(Fe_2O_3의 형태로 표현됨)은 일반적으로 본 발명에 따르는 조성물 중에 불순물로서 존재한다. Fe_2O_3 함량은, 유리사의 색상 및 섬유화 플랜트의 작업, 특히 노에서의 열 전달을 허용되지 않을 정도로 손상하지 않기 위해, 1중량% 미만, 바람직하게는 0.8중량% 미만이어야 한다.

[0030] 본 발명에 따르는 유리사는 산화리튬을 함유하지 않는다. 이러한 산화물은, 높은 가격 이외에도, 유리의 내가수분해성에 부정적인 영향을 미친다.

[0031] 바람직하게는, 유리사는 SiO_2 56 내지 61중량%, Al_2O_3 14 내지 18중량%, CaO 13 내지 16중량%, MgO 8 내지 10중량%, B_2O_3 0 내지 2중량%, TiO_2 0 내지 2중량%, $Na_2O + K_2O$ 0.8중량% 미만, F_2 0 내지 1중량% 및 Fe_2O_3 0.8중량% 미만을 필수적으로 포함하는 조성물로 이루어진다

[0032] 당해 조성물의 $Al_2O_3/(Al_2O_3 + CaO + MgO)$ 중량비는 0.4 내지 0.44로 가변적이며, 바람직하게는 0.42 미만인 것이 특히 유리하며, 이로써 액상 온도가 1250℃ 이하인 유리를 수득할 수 있다.

[0033] 본 발명에 따르는 유리사는 다음의 공정을 사용하여 상기한 조성을 갖는 유리로부터 수득된다. 하나 이상의 부싱의 기저에 위치한 다수의 오리피스로부터 유출되는 다수의 용융 유리 스트림을 하나 이상의 연속 사 다발의 형태로 연신한 다음 필라멘트를 하나 이상의 사로 조합하여 이동 지지체에 수집한다. 이는, 상기 사가 패키지 형태로 수집될 경우에는 회전 지지체일 수 있고, 또는 상기 사가 이들을 연신시키는 역할도 하는 장치에 의해 촙 스트랜드(chopped strand)로 만들어지는 경우나 상기 스트랜드가 매트를 형성하도록 상기 사를 연신시키는 역할을 하는 장치에 의해 분무되는 경우에는 평행 이동하는 지지체일 수 있다.

[0034] 따라서, 수득된 사는, 임의로 기타의 변환 작업후에, 연속사, 촙 스트랜드, 편조물(braid), 테이프 또는 매트와 같은 다양한 형태를 취할 수 있으며, 이러한 사는 필라멘트로 이루어지며, 당해 필라멘트의 직경은 대략 5 내지 30㎛일 수 있다.

[0035] 부싱에 공급되는 용융 유리는 순수한 배치 물질로부터 수득되거나, 보다 통상적으로는 천연 배치 물질(즉, 가능하게는 미량의 불순물을 함유하는 것)로부터 수득되며, 이들 배치 물질은 용융하기 전에 적당량으로 혼합한다. 용융 유리의 온도는 섬유화를 가능케 하고 탈유리화 문제를 피할 수 있도록 조절하는 것이 통상적이다. 필라멘트를 사 형태로 조합하기 전에, 일반적으로 필라멘트가 마모되는 것을 방지하고 이후에 보강시키고자 하는 물질로 필라멘트가 보다 용이하게 도입되도록 하기 위해 호제 조성물로 필라멘트를 피복시킨다.

[0036] 본 발명에 따르는 사로부터 수득된 복합체는 하나 이상의 유기 재료 및/또는 하나 이상의 무기 재료 및 유리사를 포함하며, 사의 적어도 일부는 본 발명에 따르는 사이다.

[0037] 다음의 실시예는 본 발명을 제한하지 않으면서 이를 예시하기 위한 것이다.

[0038] 표 1에 제시된 조성(중량%로 나타냄)을 갖는 용융 유리를 연신시켜 직경이 17㎛인 유리 필라멘트로 이루어진 유리사는 수득하였다.

[0039] 유리의 점도가 10^3P(dPa.sec)로 되는 온도를 $T_{\log \eta=3}$으로 표시한다.

[0040] 유리의 액상 온도는 $T_{액상}$으로 표시하며, 이는 유리 중에서 탈유리화될 수 있는 최고의 불응기(refractory phase)에서 성장률이 0으로 되는 온도에 상응하며, 따라서 이러한 탈유리화된 상의 융점에 상응한다.

[0041] 표에는 측정에 사용된 유리 표면의 밀도에 대한 탄성 계수(ASTM C 1259-01 표준을 사용하여 측정함)의 비에 상응하는 비탄성 계수 값이 제시되어 있다.

[0042] E-유리 및 R-유리에 대한 측정은 비교 실시예로서 제시되어 있다.

[0043] 이는 본 발명에 따르는 실시예가 용융 및 섬유화 특성과 기계적 특성 간의 탁월한 절충을 나타냄을 보여준다. 이러한 섬유화 특성은 특히 액상 온도가 R-유리의 액상 온도보다 낮은, 적어도 1280℃ 이상인 경우에 특히 유리하다. 섬유화 범위는 특히 $T_{\log \eta=3}$과 $T_{액상}$간의 차이가 약 10 내지 50℃인 경우에 현저하다.

[0044] 본 발명에 따르는 조성물의 비탄성 계수의 크기 차수는 R-유리와 동일하며 E-유리보다 사실상 높다.

[0045] 따라서, 본 발명에 따르는 유리를 사용하면 R-유리와 동일한 수준의 기계적 특성이 달성되는 반면, E-유리로부터 수득되는 수준에 접근하도록 섬유처리 온도를 사실상 낮추는 것이 특기할 만하다.

[0046] 본 발명에 따르는 유리사는 R-유리사보다 저렴하여, 유리하게는 특정한 용도, 특히 항공 용도, 헬리콥터 날개의 강화용 또는 광케이블용으로 대체될 수 있다.

표 1

[0047]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	E-유리	R-유리
SiO_2	59.5	58.8	58.0	57.7	57.5	58.5	59.5	54.4	60.0
Al_2O_3	15.9	17.0	17.9	16.0	16.0	16.9	16.2	14.5	25.0
CaO	14.8	14.6	14.4	14.8	14.9	13.3	13.8	21.2	9.0
MgO	8.8	8.6	8.5	8.7	8.8	10.0	9.5	0.3	6.0
B_2O_3				1.8				7.3	
TiO_2	0.1	0.1	0.2	0.1	2.0	0.1	0.1		
Na_2O	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.6	
K_2O	0.5	0.5	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5		
$T_{log\ \eta=3}$ (°C)	1281	1285	1289	1254	1271	1292	1298	1203	1410
$T_{액상}$ (°C)	1230	1260	1280	1220	1240	1250	1210	1080	1330
비탄성 계수 ($MPa.kg^{-1}.m^3$)	35.2	35.4	35.4	35.4	35.6	35.8	35.6	33.0	35.9