(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년04월01일
(11) 등록번호 10-2789678
(24) 등록일자 2025년03월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 13/00 (2006.01) *C03C 3/091* (2006.01)
C08K 7/14 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C03C 13/00 (2013.01)
C03C 3/091 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7017978
(22) 출원일자(국제) 2020년12월24일
심사청구일자 2023년08월18일
(85) 번역문제출일자 2022년05월27일
(65) 공개번호 10-2022-0167267
(43) 공개일자 2022년12월20일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/048604
(87) 국제공개번호 WO 2021/205699
국제공개일자 2021년10월14일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-071189 2020년04월10일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP6468409 B1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
니토 보세키 가부시기가이샤
일본국 후쿠시마겐 후쿠시마시 고노메 아자 히가시 1반지
(72) 발명자
우루시자키 마사루
일본국 9608161 후쿠시마겐 후쿠시마시 고노메 아자 히가시 1반지 니토 보세키 가부시기가이샤 씨/오
호소카와 타카노부
일본국 9608161 후쿠시마겐 후쿠시마시 고노메 아자 히가시 1반지 니토 보세키 가부시기가이샤 씨/오
노나카 타카시
일본국 9608161 후쿠시마겐 후쿠시마시 고노메 아자 히가시 1반지 니토 보세키 가부시기가이샤 씨/오
(74) 대리인
특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 8 항 심사관 : 김준규

(54) 발명의 명칭 **유리섬유용 유리 조성물, 유리섬유, 유리섬유 직물 및 유리섬유 강화 수지 조성물**

(57) 요 약

저 유전정접을 구비하고, 분상의 발생이 억제되고, 고온에서의 점성이 저감 되며, 또한 맥리의 발생이 저감된 유리섬유용 유리 조성물을 제공한다. 유리섬유용 유리 조성물은 52.0질량%~57.5질량%의 SiO_2와, 19.5질량%~25.5질량%의 B_2O_3와, 8.0질량%~13.0질량%의 Al_2O_3와, 0질량%~2.0질량%의 MgO와, 0질량%~6.0질량%의 CaO와, 0.5질량%~6.5질량%의 SrO와, 0.1질량%~3.0질량%의 TiO_2를 포함하고, B_2O_3에 대한 Al_2O_3의 비율이 0.35~0.54이며, SiO_2의 함유율(SI), B_2O_3의 함유율(B), MgO의 함유율(M), CaO의 함유율(C), SrO의 함유율(SR), 및 TiO_2의 함유율(T)이 하기 식(1)을 충족한다.

$$6.90 \leq 100 \times (B/SI)^2 \times \{SR/(C+SR)\}^{2/3} \times \{T/(M+T)\}^{1/2} \leq 12.30 \quad \cdots(1)$$

(52) CPC특허분류
C08K 7/14 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

전량에 대해서 52.0질량% 이상 57.5질량% 이하의 범위의 SiO_2와, 19.5질량% 이상 25.5질량% 이하의 범위의 B_2O_3와, 8.0질량% 이상 13.0질량% 이하의 범위의 Al_2O_3와, 0질량% 이상 0.9질량% 이하의 범위의 MgO와, 0질량% 이상 6.0질량% 이하의 범위의 CaO와, 0.5질량% 이상 6.5질량% 이하의 범위의 SrO와, 0.1질량% 이상 3.0질량% 이하의 범위의 TiO_2를 포함하고,

상기 B_2O_3의 함유율(질량%)에 대한 Al_2O_3의 함유율(질량%)의 비율(Al_2O_3/B_2O_3)이 0.35~0.54의 범위에 있으며,

상기 SiO_2의 함유율(질량%)(SI), 상기 B_2O_3의 함유율(질량%)(B), 상기 MgO의 함유율(질량%)(M), 상기 CaO의 함유율(질량%)(C), 상기 SrO의 함유율(질량%)(SR), 및 상기 TiO_2의 함유율(질량%)(T)이 하기 식(1)을 충족하는 것을 특징으로 하는 유리섬유용 유리 조성물.

$$6.90 \leq 100 \times (B/SI)^2 \times \{SR/(C+SR)\}^{2/3} \times \{T/(M+T)\}^{1/2} \leq 12.30 \quad \cdots(1)$$

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 SI, B, M, C, SR 및 T가 하기 식(2)을 충족하는 것을 특징으로 하는 유리섬유용 유리 조성물.

$$9.56 \leq 100 \times (B/SI)^2 \times \{SR/(C+SR)\}^{2/3} \times \{T/(M+T)\}^{1/2} \leq 11.77 \quad \cdots(2)$$

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 SI, B, M, C, SR 및 T가 하기 식(3)을 충족하는 것을 특징으로 하는 유리섬유용 유리 조성물.

$$10.00 \leq 100 \times (B/SI)^2 \times \{SR/(C+SR)\}^{2/3} \times \{T/(M+T)\}^{1/2} \leq 11.35 \quad \cdots(3)$$

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 SI, B, M, C, SR 및 T가 하기 식(4)을 충족하는 것을 특징으로 하는 유리섬유용 유리 조성물.

$$10.15 \leq 100 \times (B/SI)^2 \times \{SR/(C+SR)\}^{2/3} \times \{T/(M+T)\}^{1/2} \leq 10.85 \quad \cdots(4)$$

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 SI, B, M, C, SR 및 T가 하기 식(5)을 충족하는 것을 특징으로 하는 유리섬유용 유리 조성물.

$$10.35 \leq 100 \times (B/SI)^2 \times \{SR/(C+SR)\}^{2/3} \times \{T/(M+T)\}^{1/2} \leq 10.78 \quad \cdots(5)$$

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재한 유리섬유용 유리 조성물로 이루어지는 유리섬유.

청구항 7

제6항에 기재한 유리섬유를 포함하는 것을 특징으로 하는 유리섬유 직물.

청구항 8

제6항에 기재한 유리섬유를 포함하는 것을 특징으로 하는 유리섬유 강화 수지 조성물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 유리섬유용 유리 조성물, 이 유리섬유용 유리 조성물로 이루어지는 유리섬유, 이 유리섬유를 포함하는 유리섬유 직물, 및 이 유리섬유를 포함하는 유리섬유 강화 수지 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 유리섬유는 원하는 조성을 갖는 유리섬유용 유리 조성물이 되도록 조합된 유리 원료를 유리 용융로에서 용융하여 용융 유리(유리섬유용 유리 조성물의 용융물)로 하고, 이 용융 유리를 수개로부터 수천개의 노즐 팁을 형성한 노즐 플레이트를 갖는 용기(부싱)로부터 토출하고, 고속으로 감음으로써 잡아늘이면서 냉각하고 고체화하여 섬유형상으로 함으로써(이하, 이 조작을 '방사'라고 말하는 경우가 있음) 제조되어 있다. 상기 부싱은 예를 들어 백금 등의 귀금속에 의해 형성되어 있다.

[0003] 종래 유리섬유는 수지 성형품의 강도를 향상시키기 위해서 다양한 용도로 널리 이용되고 있으며, 이 수지 성형품은 서버, 스마트 폰이나 노트북 PC 등의 전자기기의 케이스 또는 부품에 이용되는 것이 증가되고 있다.

[0004] 일반적으로 유리는 교류 전류에 대해서 에너지를 열로서 흡수하므로, 상기 수지 성형품을 상기 전자기기의 케이스 또는 부품에 이용하면 이 수지 성형품이 발열되는 문제가 있다.

[0005] 여기서, 유리에 흡수되는 유전손실 에너지는 유리의 성분 및 구조에 의해 정해지는 유전율 및 유전정접에 비례하여 하기 식(A)으로 나타난다.

[0006] $$W=kfv^{2}\times\varepsilon^{1/2}\times\tan\delta \qquad \cdots(A)$$

[0007] 여기서, W는 유전손실 에너지, k는 정수, f는 주파수, v^{2}는 전위 경도, ε는 유전율, tanδ는 유전정접을 나타낸다. 식(A)으로부터, 유전율 및 유전정접이 클수록, 또한 주파수가 높을수록 유전손실이 커지고, 상기 수지 성형품의 발열이 커지는 것을 알 수 있다.

[0008] 최근에 상기 전자기기의 케이스 또는 부품에 이용되는 교류 전류의 주파수(상기 식(A)의 f)가 높아지고 있는 것으로 인해, 유전손실 에너지를 저감시키기 위해서 상기 전자기기의 케이스 또는 부품에 이용되는 유리섬유에 보다 낮은 유전율 및 보다 낮은 유전정접이 요구되고 있다. 특히 1/2제곱 되는 유전율보다 상기 식(A)에 부여하는 영향이 큰 것으로 인해 낮은 유전정접이 요구되고 있다.

[0009] 이러한 요구에 대응하여, 본 출원인은 낮은 유전율 및 낮은 유전정접을 구비하고, 또한 효율적인 유리섬유화를 가능하게 하기 위해서 분상의 발생이 억제되며, 나아가 고온에서의 점성이 저감된 유리섬유용 유리 조성물로서, 유리섬유용 유리 조성물 전량에 대해서 52.0질량%~59.5질량%의 범위의 SiO_2와, 17.5질량%~25.5질량%의 범위의 B_2O_3와, 9.0질량%~14.0질량%의 범위의 Al_2O_3와, 0.5질량%~6.0질량%의 범위의 SrO와, 1.0질량%~5.0질량%의 범위의 MgO와, 1.0질량%~5.0질량%의 범위의 CaO를 포함하고, F_2 및 Cl_2를 합계로 0.1질량%~3.0질량%의 범위로 포함하는 유리섬유용 유리 조성물을 제안했다(특허문헌 1 참조). 또한 분상이란, 단일상의 유리가 열 등에 의해 조성이 다른 유리상을 형성하는 상분리 현상이다. 분상이 발생했을 경우에는 유리섬유의 화학적 내구성이 저하되고, 분상의 발생이 특히 현저한 경우에는 용융 유리의 섬유화가 어려워진다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) [특허문헌 1] 특허 제6468409호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 그러나 특허문헌 1의 유리섬유용 유리 조성물로부터 형성된 유리섬유는 100개 이상의 노즐 팁을 형성한 노즐 플

레이트를 필요로 하는 부싱을 구비한 유리 용융로를 이용하여 공업적으로 대량 생산했을 경우, 방사 중에 유리 섬유의 절단이 발생되며, 제조 효율이 저하되는 문제가 있다.

[0012] 본 발명자들은 상기 문제가 일어나는 이유에 대해서 예의 검토를 거듭하여, 방사 중의 유리섬유의 절단이 맥리의 발생에 의한 것임을 발견했다. 여기서, 100개 미만의 노즐 팁을 형성한 노즐 플레이트를 갖는 작은 부싱을 구비한 유리 용융로에서는 부싱의 크기에 맞추어서 유리 용융로의 용적이 작고, 유리 용융로 내의 온도나 유리 원재료의 휘발량이 비교적 균일하다. 한편, 100개 이상의 노즐 팁을 형성한 노즐 플레이트를 필요로 하는 큰 부싱을 구비한 유리 용융로를 이용하는 경우에는 부싱의 크기에 맞추어서 유리 용융로의 용적도 크기 때문에, 유리 용융로 내의 온도나 유리 원재료의 휘발량의 분산이 생기는 경우가 있으며, 이들 분산에 기인하여 유리 조성에 치우침이 생긴다. 이 치우침에 의해 생긴 이종의 유리가 용융과정에서 줄무늬 형상이 되고, 유리 중의 굴절률의 차이로서 나타나는 것이 맥리이다. 맥리가 발생한 경우에는, 용융 유리를 부싱으로부터 토출하고, 고속으로 감음으로써 잡아늘일 때에, 맥리가 발생한 부분에 조성차가 있기 때문에 점성차가 생기고, 이 점성차가 용융 유리의 연신을 저해하기 때문에 방사 중의 유리섬유 절단이 생기기 쉬워지는 것으로 추정된다.

[0013] 본 발명은 이러한 문제를 해소하여, 저 유전정접을 구비하고, 분상의 발생이 억제되고, 고온에서의 점성이 저감되며, 나아가 맥리의 발생이 저감된 유리섬유용 유리 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한 본 발명은 이 유리섬유용 유리 조성물로부터 형성되는 유리섬유, 이 유리섬유를 포함하는 유리섬유 직물, 및 이 유리섬유를 이용한 유리섬유 강화 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 이러한 목적을 달성하기 위해서, 본 발명의 유리섬유용 유리 조성물은 유리섬유용 유리 조성물 전량에 대해서 52.0질량% 이상 57.5질량% 이하의 범위의 SiO_2와, 19.5질량% 이상 25.5질량% 이하의 범위의 B_2O_3와, 8.0질량% 이상 13.0질량% 이하의 범위의 Al_2O_3와, 0질량% 이상 2.0질량% 이하의 범위의 MgO와, 0질량% 이상 6.0질량% 이하의 범위의 CaO와, 0.5질량% 이상 6.5질량% 이하의 범위의 SrO와, 0.1질량% 이상 3.0질량% 이하의 범위의 TiO_2를 포함하고, 상기 B_2O_3의 함유율(질량%)에 대한 Al_2O_3의 함유율(질량%)의 비율이 0.35~0.54의 범위에 있으며, 상기 SiO_2의 함유율(질량%)(SI), 상기 B_2O_3의 함유율(질량%)(B), 상기 MgO의 함유율(질량%)(M), 상기 CaO의 함유율(질량%)(C), 상기 SrO의 함유율(질량%)(SR), 및 상기 TiO_2의 함유율(질량%)(T)이 하기 식(1)을 충족하는 것을 특징으로 한다.

[0015] $$6.90 \leq 100 \times (B/SI)^2 \times \{SR/(C+SR)\}^{2/3} \times \{T/(M+T)\}^{1/2} \leq 12.30 \quad \cdots(1)$$

[0016] 본 발명의 유리섬유용 유리 조성물에 의하면, 상술한 범위의 SiO_2, B_2O_3, Al_2O_3, MgO, CaO, SrO, 및 TiO_2를 포함하고, 또한 B_2O_3의 함유율에 대한 Al_2O_3의 함유율의 비율이 상술한 범위이며, 상기 식(1)을 충족하는 경우에 저 유전정접을 구비하고, 분상의 발생이 억제되고, 고온에서의 점성이 저감되며, 나아가 맥리의 발생이 저감된다.

[0017] 또한 여기서 저 유전정접을 구비한다는 것은, 유전정접이 주파수 10GHz에서 0.0018 이하인 것을 의미한다. 또한 고온에서의 점성이 저감된다는 것은, 1000포이즈 온도(용융 유리의 점도가 1000포이즈(100Pa·s)가 되는 온도)가 1375℃ 이하가 되는 것을 의미한다.

[0018] 또한 본 발명의 유리섬유용 유리 조성물은 상기 SI, B, M, C, SR 및 T가 하기 식(2)을 충족하는 것이 바람직하다.

[0019] $$9.56 \leq 100 \times (B/SI)^2 \times \{SR/(C+SR)\}^{2/3} \times \{T/(M+T)\}^{1/2} \leq 11.77 \quad \cdots(2)$$

[0020] 상기 SI, B, M, C, SR 및 T가 상기 식(2)을 충족함으로써, 본 발명의 유리섬유용 유리 조성물은 보다 확실하게 저 유전정접을 구비하고, 분상의 발생이 보다 확실하게 억제되고, 고온에서의 점성이 보다 확실하게 저감되며, 나아가 맥리의 발생이 보다 확실하게 저감된다.

[0021] 또한 본 발명의 유리섬유용 유리 조성물은 상기 SI, B, M, C, SR 및 T가 하기 식(3)을 충족하는 것이 더 바람직하다.

[0022] $$10.00 \leq 100 \times (B/SI)^2 \times \{SR/(C+SR)\}^{2/3} \times \{T/(M+T)\}^{1/2} \leq 11.35 \quad \cdots(3)$$

[0023] 상기 SI, B, M, C, SR 및 T가 상기 식(3)을 충족함으로써, 본 발명의 유리섬유용 유리 조성물은 보다 낮은 유전

정접을 구비하고, 보다 확실하게 분상의 발생이 억제되고, 보다 확실하게 고온에서의 점성이 저감되며, 나아가 맥리의 발생이 보다 저감된다.

[0024] 또한 여기서 보다 낮은 유전정접을 구비한다는 것은, 유전정접이 주파수 10 GHz에서 0.0017 이하인 것을 의미한다.

[0025] 또한 본 발명의 유리섬유용 유리 조성물은 상기 SI, B, M, C, SR 및 T가 하기 식(4)을 충족하는 것이 특히 바람직하다.

[0026] $10.15 \leq 100 \times (B/SI)^2 \times \{SR/(C+SR)\}^{2/3} \times \{T/(M+T)\}^{1/2} \leq 10.85$ …(4)

[0027] 상기 SI, B, M, C, SR 및 T가 상기 식(4)을 충족함으로써, 본 발명의 유리섬유용 유리 조성물은 보다 낮은 유전정접을 보다 확실하게 구비하고, 보다 확실하게 분상의 발생이 억제되고, 고온에서의 점성이 보다 저감되며, 나아가 보다 확실하게 맥리의 발생이 보다 저감된다.

[0028] 또한 여기서 고온에서의 점성이 보다 저감된다는 것은, 1000포이즈 온도(용융 유리의 점도가 1000포이즈(100Pa·s)가 되는 온도)가 1370℃ 미만이 되는 것을 의미한다.

[0029] 또한 본 발명의 유리섬유용 유리 조성물은 상기 SI, B, M, C, SR 및 T가 하기 식(5)을 충족하는 것이 가장 바람직하다.

[0030] $10.35 \leq 100 \times (B/SI)^2 \times \{SR/(C+SR)\}^{2/3} \times \{T/(M+T)\}^{1/2} \leq 10.78$ …(5)

[0031] 상기 SI, B, M, C, SR 및 T가 상기 식(5)을 충족함으로써, 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물은 보다 낮은 유전정접을 보다 확실하게 구비하고, 보다 확실하게 분상의 발생이 억제되고, 보다 확실하게 고온에서의 점성이 보다 저감되며, 나아가 보다 확실하게 맥리의 발생이 보다 저감된다.

[0032] 본 발명의 유리섬유는 전술한 본 발명의 유리섬유용 유리 조성물로 이루어진다. 본 발명의 유리섬유는 예를 들어 전술한 본 발명의 유리섬유용 유리 조성물을 용융하여 얻어진 용융물을 1개~8000개의 노즐 팁 또는 구멍을 형성한 노즐 플레이트를 갖는 부싱으로부터 토출하고, 고속으로 감음으로써 잡아늘이면서 냉각하고, 고체화하여 섬유형상으로 형성함으로써 얻을 수 있다. 따라서, 본 발명의 유리섬유는 전술한 본 발명의 유리섬유용 유리 조성물과 동일한 유리 조성을 구비한다.

[0033] 본 발명의 유리섬유 직물은 전술한 본 발명의 유리섬유를 포함한다.

[0034] 본 발명의 유리섬유 강화 수지 조성물은 전술한 본 발명의 유리섬유를 포함한다. 본 발명의 유리섬유 강화 수지 조성물은 예를 들어 수지(열가소성 수지 또는 열경화성 수지), 유리섬유, 그 외의 첨가제를 포함하는 유리섬유 강화 수지 조성물에 있어서, 유리섬유 강화 수지 조성물 전량에 대해서 10질량%~90질량%의 유리섬유를 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 다음에, 본 발명의 실시형태에 대해서 더 상세하게 설명한다.

[0036] 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물은 유리섬유용 유리 조성물 전량에 대해서 52.0질량% 이상 57.5질량% 이하의 범위의 SiO_2와, 19.5질량% 이상 25.5 질량% 이하의 범위의 B_2O_3와, 8.0질량% 이상 13.0질량% 이하의 범위의 Al_2O_3와, 0질량% 이상 2.0질량% 이하의 범위의 MgO와, 0질량% 이상 6.0질량% 이하의 범위의 CaO와, 0.5질량% 이상 6.5질량% 이하의 범위의 SrO와, 0.1질량% 이상 3.0질량% 이하의 범위의 TiO_2를 포함하고, 상기 B_2O_3의 함유율(질량%)에 대한 Al_2O_3의 함유율(질량%)의 비율이 0.35~0.54의 범위에 있으며, 상기 SiO_2의 함유율(질량%)(SI), 상기 B_2O_3의 함유율(질량%)(B), 상기 MgO의 함유율(질량%)(M), 상기 CaO의 함유율(질량%)(C), 상기 SrO의 함유율(질량%)(SR), 및 상기 TiO_2의 함유율(질량%)(T)이 상기 식(1)을 충족한다. 또한 상기 유리섬유용 유리 조성물에 의하면, 상술한 범위의 SiO_2, B_2O_3, Al_2O_3, MgO, CaO, SrO, 및 TiO_2를 포함하고, 또한 B_2O_3의 함유율에 대한 Al_2O_3의 함유율의 비율이 상술한 범위이며, 상기 식(1)을 충족하는 경우에 저 유전정접을 구비하고, 분상의 발생이 억제되고, 고온에서의 점성이 저감되며, 나아가 맥리의 발생이 저감된다.

[0037] 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물은 유리섬유용 유리 조성물 전량에 대해서 SiO_2의 함유율이 52.0질량% 미

만이면, 이 유리섬유용 유리 조성물로부터 형성되는 유리섬유의 기계적 강도가 크게 저하되며, 이 유리섬유가 갖는 유리섬유 강화 수지 조성물에서의 보강재로서의 기능이 손상된다. 또한 이 유리섬유가 산성 환경하에 놓였을 때에 열화되기 쉬워진다. 한편, 유리섬유용 유리 조성물 전량에 대해서 SiO_2의 함유율이 57.5질량% 초과이면, 고온에서의 점성이 높아지기 때문에 유리 원재료를 용융시키는 온도가 높아지고, 제조 비용의 관점으로부터, 100개 이상의 노즐 팁을 형성한 노즐 플레이트를 필요로 하는 부싱을 구비한 유리 용융로를 이용한 공업적인 유리섬유 제조에 적합하지 않게 된다.

[0038] 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물에 있어서, 유리섬유용 유리 조성물 전량에 대한 SiO_2의 함유율은 52.5질량% 이상 55.5질량% 이하인 것이 바람직하고, 53.1질량% 이상 55.0질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 53.3질량% 이상 54.7질량% 이하인 것이 더 바람직하고, 53.5질량% 이상 54.3질량% 이하인 것이 특히 바람직하며, 53.6질량% 이상 54.2질량% 이하인 것이 가장 바람직하다.

[0039] 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물은 유리섬유용 유리 조성물 전량에 대해서 B_2O_3의 함유율이 19.5질량% 미만이면, 유리섬유용 유리 조성물의 유전정접을 충분히 저감시킬 수 없다. 한편, 유리섬유용 유리 조성물 전량에 대해서 B_2O_3의 함유율이 25.5질량% 초과이면, 다른 성분의 함유량에 상관없이 분상의 발생을 충분히 억제할 수 없다.

[0040] 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물에 있어서, 유리섬유용 유리 조성물 전량에 대한 B_2O_3의 함유율은 22.5질량% 이상 24.8질량% 이하인 것이 바람직하고, 22.8질량% 이상 24.7질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 23.0질량% 이상 24.6질량% 이하인 것이 더 바람직하고, 23.1질량% 이상 24.5질량% 이하인 것이 특히 바람직하며, 23.2질량% 이상 24.4질량% 이하인 것이 가장 바람직하다.

[0041] 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물은 유리섬유용 유리 조성물 전량에 대해서 Al_2O_3의 함유율이 8.0질량% 미만이면, 다른 성분의 함유량에 상관없이 분상의 발생을 충분히 억제할 수 없다. 한편, 유리섬유용 유리 조성물 전량에 대해서 Al_2O_3의 함유율이 13.0질량% 초과이면, 유리섬유용 유리 조성물의 유전정접을 충분히 저감시킬 수 없다.

[0042] 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물에 있어서, 유리섬유용 유리 조성물 전량에 대한 Al_2O_3의 함유율은 11.1질량% 이상 12.9질량% 이하인 것이 바람직하고, 11.4질량% 이상 12.8질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 11.6질량% 이상 12.7질량% 이하인 것이 더 바람직하고, 11.9질량% 이상 12.6질량% 이하인 것이 특히 바람직하며, 12.0질량% 이상 12.5질량% 이하인 것이 가장 바람직하다.

[0043] 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물은 유리섬유용 유리 조성물 전량에 대해서 MgO의 함유율이 2.0질량% 초과이면, 다른 성분의 함유량에 상관없이 맥리의 발생을 충분히 저감시킬 수 없다.

[0044] 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물에 있어서, 유리섬유용 유리 조성물 전량에 대한 MgO의 함유율은 0질량% 이상 1.4질량% 이하인 것이 바람직하고, 0질량% 이상 1.1질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 0질량% 이상 0.9질량% 이하인 것이 더 바람직하고, 0질량% 이상 0.7질량% 이하인 것이 특히 바람직하며, 0질량% 이상 0.5질량% 이하인 것이 가장 바람직하다.

[0045] 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물은 유리섬유용 유리 조성물 전량에 대해서 CaO의 함유율이 6.0질량% 초과이면, 분상의 발생을 억제하면서 유리섬유용 유리 조성물의 유전정접을 충분히 저감시킬 수 없다.

[0046] 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물에 있어서, 유리섬유용 유리 조성물 전량에 대한 CaO의 함유율은 1.5질량% 이상 5.5질량% 이하인 것이 바람직하고, 2.0질량% 이상 5.3질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 2.5질량% 이상 5.2질량% 이하인 것이 더 바람직하고, 2.8질량% 이상 5.1질량% 이하인 것이 특히 바람직하고, 3.0질량% 이상 5.0질량% 이하인 것이 특히 바람직하며, 3.0질량% 이상 4.9질량% 이하인 것이 가장 바람직하다.

[0047] 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물은 유리섬유용 유리 조성물 전량에 대해서 SrO의 함유율이 0.5질량% 미만 또는 6.5질량% 초과이면, 유리섬유용 유리 조성물의 유전정접을 충분히 저감시킬 수 없다.

[0048] 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물에 있어서, 유리섬유용 유리 조성물 전량에 대한 SrO의 함유율은 1.5질량% 이상 6.0질량% 이하인 것이 바람직하고, 2.0 질량% 이상 5.5질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 2.2질량% 이상 5.3질량% 이하인 것이 더 바람직하고, 2.3질량% 이상 5.2질량% 이하인 것이 특히 바람직하고, 2.5질량% 이상 4.7질량% 이하인 것이 특히 바람직하며, 2.8질량% 이상 4.5질량% 이하인 것이 가장 바람직하다.

[0049] 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물은 유리섬유용 유리 조성물 전량에 대해서 TiO_2의 함유율이 0.1질량% 미만이면, 고온에서의 점성이 높아지기 때문에 유리 원재료를 용융시키는 온도가 높아지고, 제조 비용의 관점으로부터, 100개 이상의 노즐 팁을 형성한 노즐 플레이트를 필요로 하는 부싱을 구비한 유리 용융로를 이용한 공업적인 유리섬유 제조에 적합하지 않게 된다. 한편, 유리섬유용 유리 조성물 전량에 대해서 TiO_2의 함유율이 3.0질량% 초과이면, 유리섬유용 유리 조성물의 유전정접을 충분히 저감시킬 수 없다.

[0050] 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물에 있어서, 유리섬유용 유리 조성물 전량에 대한 TiO_2의 함유율은 0.2질량% 이상 2.8질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.2질량% 이상 2.7질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.3질량% 이상 2.6질량% 이하인 것이 더 바람직하고, 0.4질량% 이상 2.5질량% 이하인 것이 특히 바람직하며, 0.5질량% 이상 2.0질량% 이하인 것이 가장 바람직하다.

[0051] 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물은 유리섬유용 유리 조성물 전량에 대해서 F_2 및 Cl_2를 합계로 0.1질량% 이상 2.0질량% 이하의 범위로 포함해도 된다. F_2 및 Cl_2는 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물에 이 범위로 포함됨으로써 고온에서의 점성 저감에 기여한다. 한편, F_2 및 Cl_2가 합계로 2.0질량% 초과로 함유되면, 유리섬유용 유리 조성물의 화학적 내구성이 악화될 우려가 있다.

[0052] 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물이 F_2 및 Cl_2를 포함하는 경우, 유리섬유용 유리 조성물 전량에 대한 F_2 및 Cl_2의 합계 함유율은 0.2질량% 이상 1.8질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.5질량% 이상 1.5질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.6질량% 이상 1.4질량% 이하인 것이 더 바람직하고, 0.7질량% 이상 1.3질량% 이하인 것이 특히 바람직하고, 0.8질량% 이상 1.2질량% 이하인 것이 특히 바람직하며, 0.8질량% 이상 1.0질량% 이하인 것이 가장 바람직하다.

[0053] 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물이 F_2를 포함하는 경우, 유리섬유용 유리 조성물 전량에 대한 F_2의 함유율은 0.2질량% 이상 1.8질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.5질량% 이상 1.5질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.6질량% 이상 1.4질량% 이하인 것이 더 바람직하고, 0.7질량% 이상 1.3질량% 이하인 것이 특히 바람직하고, 0.8질량% 이상 1.2질량% 이하인 것이 특히 바람직하며, 0.8질량% 이상 1.0질량% 이하인 것이 가장 바람직하다.

[0054] 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물이 F_2를 0.4질량% 이상 포함하는 경우에는, Cl_2를 실질적으로 포함하지 않아도 된다(즉, Cl_2의 함유율이 0.01질량% 미만이어도 된다).

[0055] 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물은 유리섬유용 유리 조성물 전량에 대해서 0질량%~3.0질량%의 범위에서 ZnO를 포함해도 된다. 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물이 ZnO를 포함하는 경우, ZnO의 함유율이 3.0질량% 초과이면 실투물이 발생하기 쉬워지고, 안정된 유리섬유 제조가 불가능하게 된다.

[0056] 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물이 ZnO를 포함하는 경우, 유리섬유용 유리 조성물 전량에 대한 ZnO의 함유율은 2.5질량% 이하인 것이 바람직하고, 1.5질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 0.5질량% 이하인 것이 더 바람직하다.

[0057] 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물은 유리섬유용 유리 조성물 전량에 대해서 0질량% 이상 1.0질량% 이하의 범위에서 Fe_2O_3를 포함해도 된다. 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물이 Fe_2O_3를 포함하는 경우, 유리섬유 중에 포함되는 기포를 억제하는 관점으로부터는, Fe_2O_3의 함유율을 0.1질량% 이상 0.6질량% 이하의 범위로 하는 것이 유효하다.

[0058] 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물은 유리섬유용 유리 조성물 전량에 대해서 0질량% 이상 1.0질량% 이하의 범위에서 SnO_2를 포함해도 된다. 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물이 SnO_2를 포함하는 경우, 유리섬유 중에 포함되는 기포를 억제하는 관점으로부터는, SnO_2의 함유율을 0.1질량% 이상 0.6질량% 이하의 범위로 하는 것이 유효하다.

[0059] 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물에 있어서, Na_2O, K_2O 및 Li_2O의 합계 함유율이 유리섬유용 유리 조성물 전량에 대해서 1.0질량% 미만이며, 또한 각 성분의 함유율이 0.4질량% 미만이면 Na_2O, K_2O 또는 Li_2O를 포함해도 된다. 유리섬유용 유리 조성물 전량에 대해서 Na_2O, K_2O 및 Li_2O의 합계 함유율이 1.0질량% 이상, 또는 각 성분

의 함유율이 0.4질량% 이상이면, 유리섬유용 유리 조성물의 유전율 및 유전정접이 대폭적으로 악화된다.

[0060] 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물에 있어서, ZrO_2의 함유율이 유리섬유용 유리 조성물 전량에 대해서 0.4질량% 미만이면 ZrO_2를 포함해도 된다. 유리섬유용 유리 조성물 전량에 대해서 ZrO_2의 함유율이 0.4질량% 이상이면 실투물이 발생하기 쉬워지고, 안정된 유리섬유 제조가 불가능하게 된다.

[0061] 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물에 있어서, Cr_2O_3의 함유율이 유리섬유용 유리 조성물 전량에 대해서 0.05질량% 미만이면 Cr_2O_3를 포함해도 된다. 유리섬유용 유리 조성물 전량에 대해서 Cr_2O_3의 함유율이 0.05질량% 이상이면 실투물이 발생하기 쉬워지고, 안정된 유리섬유 제조가 불가능하게 된다.

[0062] 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물은 원재료에 기인하는 불순물로서, Ba, P, Mn, Co, Ni, Cu, Mo, W, Ce, Y, La의 산화물을 합계로 유리섬유용 유리 조성물 전량에 대해서 1.0질량% 미만 포함해도 된다. 특히, 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물이 불순물로서 BaO, P_2O_5, CeO_2, Y_2O_3, 또는 La_2O_3를 포함하는 경우, 그 함유량은 각각 독립적으로 0.40질량% 미만인 것이 바람직하고, 0.20질량% 미만인 것이 보다 바람직하고, 0.10질량% 미만인 것이 더 바람직하고, 0.05질량% 미만인 것이 특히 바람직하며, 0.01질량% 미만인 것이 가장 바람직하다.

[0063] 또한 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물이 원재료에 기인하는 불순물로서 Bi_2O_3, Gd_2O_3, Pr_2O_3, Sc_2O_3, 또는 Yb_2O_3를 포함하는 경우, 그 함유량은 각각 독립적으로 0.10질량% 미만인 것이 바람직하고, 0.05질량% 미만인 것이 보다 바람직하며, 0.01질량% 미만인 것이 더 바람직하다.

[0064] 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물에 있어서, SiO_2, B_2O_3, Al_2O_3, MgO, CaO, SrO 및 TiO_2의 합계 함유율은 97.0질량% 이상이며, 97.5질량% 이상인 것이 바람직하고, 98.0질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 98.5질량% 이상인 것이 더 바람직하고, 98.8질량% 이상인 것이 특히 바람직하며, 99.0질량%인 것이 가장 바람직하다.

[0065] 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물에 있어서, 상기 B_2O_3의 함유율(질량%)에 대한 Al_2O_3의 함유율(질량%)의 비율(Al_2O_3/B_2O_3)은 0.35~0.54의 범위에 있다. B_2O_3의 함유율 및 Al_2O_3의 함유율의 범위가 상술한 범위이며, Al_2O_3/B_2O_3가 0.35 미만이면 분상의 발생을 충분히 억제할 수 없다. 한편, B_2O_3의 함유율 및 Al_2O_3의 함유율의 범위가 상술한 범위이며, Al_2O_3/B_2O_3가 0.54 초과이면 유전정접을 충분히 저감시킬 수 없거나, 맥리의 발생을 충분히 저감시킬 수 없다.

[0066] 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물에 있어서, 상기 B_2O_3의 함유율(질량%)에 대한 Al_2O_3의 함유율(질량%)의 비율(Al_2O_3/B_2O_3)은 0.49~0.53의 범위에 있는 것이 바람직하고, 0.50~0.53의 범위에 있는 것이 보다 바람직하며, 0.50~0.52의 범위에 있는 것이 더 바람직하다.

[0067] 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물에 있어서, 상기 SiO_2의 함유율(질량%)(SI), 상기 B_2O_3의 함유율(질량%)(B), 상기 MgO의 함유율(질량%)(M), 상기 CaO의 함유율(질량%)(C), 상기 SrO의 함유율(질량%)(SR), 및 상기 TiO_2의 함유율(질량%)(T)가 하기 식(1)을 충족한다.

[0068] $$6.90 \leq 100 \times (B/SI)^2 \times \{SR/(C+SR)\}^{2/3} \times \{T/(M+T)\}^{1/2} \leq 12.30 \quad \cdots(1)$$

[0069] 상기 SI, B, M, C, SR 및 T가 상기 식(1)을 충족함으로써, 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물은 저 유전정접을 구비하고, 분상의 발생이 억제되고, 고온에서의 점성이 저감되며, 나아가 맥리의 발생이 저감된다.

[0070] 또한 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물에 있어서, 상기 SI, B, M, C, SR 및 T는 하기 식(2)을 충족하는 것이 바람직하다.

[0071] $$9.56 \leq 100 \times (B/SI)^2 \times \{SR/(C+SR)\}^{2/3} \times \{T/(M+T)\}^{1/2} \leq 11.77 \quad \cdots(2)$$

[0072] 상기 SI, B, M, C, SR 및 T가 상기 식(2)을 충족함으로써, 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물은 보다 확실하게 저 유전정접을 구비하고, 분상의 발생이 보다 확실하게 억제되고, 고온에서의 점성이 보다 확실하게 저감되며, 나아가 맥리의 발생이 보다 확실하게 저감된다.

[0073] 상기 SI, B, M, C, SR 및 T가 상기 식(2)을 충족하는 경우, 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물은 유리섬유용 유리 조성물의 전량에 대해서 53.1질량% 이상 55.0질량% 이하의 범위의 SiO_2와, 22.5질량% 이상 24.8질량%

이하의 범위의 B_2O_3와, 11.1질량% 이상 12.9질량% 이하의 범위의 Al_2O_3와, 0질량% 이상 1.4질량% 이하의 범위의 MgO와, 1.5질량% 이상 5.5질량% 이하의 범위의 CaO와, 1.5질량% 이상 6.0질량% 이하의 범위의 SrO와, 0.4질량% 이상 2.5질량% 이하의 범위의 TiO_2를 포함하고, 상기 B_2O_3의 함유율(질량%)에 대한 Al_2O_3의 함유율(질량%)의 비율(Al_2O_3/B_2O_3)이 0.49~0.53의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0074] 또한 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물에 있어서, 상기 SI, B, M, C, SR 및 T는 하기 식(3)을 충족하는 것이 더 바람직하다.

[0075] $$10.00 \leq 100 \times (B/SI)^2 \times \{SR/(C+SR)\}^{2/3} \times \{T/(M+T)\}^{1/2} \leq 11.35 \quad \cdots(3)$$

[0076] 상기 SI, B, M, C, SR 및 T가 상기 식(3)을 충족함으로써, 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물은 보다 낮은 유전정접을 구비하고, 보다 확실하게 분상의 발생이 억제되고, 보다 확실하게 고온에서의 점성이 저감되며, 나아가 맥리의 발생이 보다 저감된다.

[0077] 상기 SI, B, M, C, SR 및 T가 상기 식(3)을 충족하는 경우, 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물은 유리섬유용 유리 조성물의 전량에 대해서 53.1질량% 이상 55.0질량% 이하의 범위의 SiO_2와, 22.5질량% 이상 24.8질량% 이하의 범위의 B_2O_3와, 11.1질량% 이상 12.9질량% 이하의 범위의 Al_2O_3와, 0질량% 이상 1.4질량% 이하의 범위의 MgO와, 2.5질량% 이상 5.5질량% 이하의 범위의 CaO와, 2.5질량% 이상 4.7질량% 이하의 범위의 SrO와, 0.4질량% 이상 2.5질량% 이하의 범위의 TiO_2를 포함하고, 상기 B_2O_3의 함유율(질량%)에 대한 Al_2O_3의 함유율(질량%)의 비율(Al_2O_3/B_2O_3)이 0.50~0.53의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0078] 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물에 있어서, 상기 SI, B, M, C, SR 및 T가 하기 식(4)을 충족하는 것이 특히 바람직하다.

[0079] $$10.15 \leq 100 \times (B/SI)^2 \times \{SR/(C+SR)\}^{2/3} \times \{T/(M+T)\}^{1/2} \leq 10.85 \quad \cdots(4)$$

[0080] 상기 SI, B, M, C, SR 및 T가 상기 식(4)을 충족함으로써, 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물은 보다 낮은 유전정접을 보다 확실하게 구비하고, 보다 확실하게 분상의 발생이 억제되고, 고온에서의 점성이 보다 저감되며, 나아가 보다 확실하게 맥리의 발생이 보다 저감된다.

[0081] 상기 SI, B, M, C, SR 및 T가 상기 식(4)을 충족하는 경우, 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물은 유리섬유용 유리 조성물의 전량에 대해서 53.1질량% 이상 54.3질량% 이하의 범위의 SiO_2와, 23.1질량% 이상 24.5질량% 이하의 범위의 B_2O_3와, 11.6질량% 이상 12.7질량% 이하의 범위의 Al_2O_3와, 0질량% 이상 1.1질량% 이하의 범위의 MgO와, 2.5질량% 이상 5.5질량% 이하의 범위의 CaO와, 2.5질량% 이상 4.7질량% 이하의 범위의 SrO와, 0.4질량% 이상 2.5질량% 이하의 범위의 TiO_2를 포함하고, 상기 B_2O_3의 함유율(질량%)에 대한 Al_2O_3의 함유율(질량%)의 비율(Al_2O_3/B_2O_3)이 0.50~0.53의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0082] 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물에 있어서, 상기 SI, B, M, C, SR 및 T가 하기 식(5)을 충족하는 것이 가장 바람직하다.

[0083] $$10.35 \leq 100 \times (B/SI)^2 \times \{SR/(C+SR)\}^{2/3} \times \{T/(M+T)\}^{1/2} \leq 10.78 \quad \cdots(5)$$

[0084] 상기 SI, B, M, C, SR 및 T가 상기 식(5)을 충족함으로써, 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물은 보다 낮은 유전정접을 보다 확실하게 구비하고, 보다 확실하게 분상의 발생이 억제되고, 보다 확실하게 고온에서의 점성이 보다 저감되며, 나아가 보다 확실하게 맥리의 발생이 보다 저감된다.

[0085] 상기 SI, B, M, C, SR 및 T가 상기 식(5)을 충족하는 경우, 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물은 유리섬유용 유리 조성물의 전량에 대해서 53.1질량% 이상 54.2질량% 이하의 범위의 SiO_2와, 23.1질량% 이상 24.4질량% 이하의 범위의 B_2O_3와, 11.6질량% 이상 12.5질량% 이하의 범위의 Al_2O_3와, 0질량% 이상 1.1질량% 이하의 범위의 MgO와, 2.5질량% 이상 5.0질량% 이하의 범위의 CaO와, 3.0질량% 이상 4.7질량% 이하의 범위의 SrO와, 0.5질량% 이상 2.5질량% 이하의 범위의 TiO_2를 포함하고, 상기 B_2O_3의 함유율(질량%)에 대한 Al_2O_3의 함유율(질량%)의 비율(Al_2O_3/B_2O_3)이 0.50~0.52의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0086] 또한 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물에 있어서, 전술한 각 성분의 함유율의 측정은, 경원소인 Li에 대해서는 ICP 발광 분광 분석장치를 이용하고, 그 외의 원소는 파장 분산형 형광 X선 분석장치를 이용하여 행할 수 있다.

[0087] 측정 방법으로서는, 처음에 유리 배치(유리 원료를 혼합하여 조합한 것), 또는 유리섬유(유리섬유 표면에 유기물이 부착되어 있는 경우, 또는 유리섬유가 유기물(수지) 중에 주로 강화재로서 포함되어 있는 경우에는, 예를 들어 300℃~650℃의 머플로에서 0.5시간~24시간 정도 가열하여 유기물을 제거하고 나서 이용한다)를 백금 도가니에 넣고, 전기로 내에서 유리 배치에 있어서는 1550℃의 온도로, 유리섬유에 있어서는 1400℃의 온도로 6시간 보유하여 교반하면서 용융시킴으로써 균질의 용융 유리를 얻는다. 다음에, 얻어진 용융 유리를 카본판 상에 유출시켜서 유리 컬릿을 제작한 후, 분쇄하고 분말화하여 유리 분말을 얻는다. 경원소인 Li에 대해서는 유리 분말을 산으로 가열 분해한 후, ICP 발광 분광 분석장치를 이용하여 정량 분석한다. 그 외의 원소는 유리 분말을 프레스기로 원반형상으로 성형한 후, 파장 분산형 형광 X선 분석장치를 이용하여 정량 분석한다. 이들 정량분석 결과를 산화물 환산하여 각 성분의 함유량 및 전량을 계산하고, 이들 수치로부터 전술한 각 성분의 함유율을 구할 수 있다.

[0088] 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물은 용융 고체화 후에 전술한 조성이 되도록 조합된 유리 원료(유리 배치)를 용융한 후, 냉각하고 고체화함으로써 얻을 수 있다.

[0089] 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물에 있어서, 1000포이즈 온도는 1330℃~1400℃의 범위이고, 바람직하게는 1340℃~1390℃의 범위이고, 보다 바람직하게는 1345℃~1380℃의 범위이며, 더 바람직하게는 1350℃~1375℃의 범위이다. 또한 본 발명의 유리섬유용 유리 조성물에 있어서, 액상 온도(용융 유리의 온도를 저하시켰을 때에 최초로 결정의 석출이 생기는 온도)는 1050℃~1240℃의 범위이고, 바람직하게는 1100℃~1210℃의 범위이고, 보다 바람직하게는 1130℃~1200℃의 범위이며, 더 바람직하게는 1150℃~1195℃의 범위이다. 또한 본 발명의 유리섬유용 유리 조성물에 있어서, 1000포이즈 온도와 액상 온도 사이의 온도범위(작업 온도범위)는 200℃ 이상이고, 바람직하게는 200℃~400℃의 범위이며, 보다 바람직하게는 210℃~360℃의 범위이다.

[0090] 본 실시형태의 유리섬유용 유리 조성물로부터 본 실시형태의 유리섬유를 형성할 때에는, 우선 전술한 바와 같이 조합한 유리 원료를 유리 용융로에 공급하고, 상기 1000포이즈 온도 이상의 온도역, 구체적으로는 1450℃~1550℃의 범위의 온도로 용융한다. 그리고 상기 온도로 용융된 용융 유리를 소정의 온도로 제어된 100개~8000개의 노즐 팁 또는 구멍으로부터 토출하고, 고속으로 감음으로써 잡아늘이면서 냉각하고 고체화함으로써 유리섬유가 형성된다.

[0091] 여기서, 1개의 노즐 팁 또는 구멍으로부터 토출되어 냉각 및 고체화된 유리단섬유(유리 필라멘트)는 통상적으로 진원형의 단면 형상을 가지며, 3.0㎛~35.0㎛의 직경을 갖는다. 낮은 유전특성이 요구되는 용도에는, 상기 유리 필라멘트는 3.0㎛~6.0㎛의 직경을 갖는 것이 바람직하며, 3.0㎛~4.5㎛의 범위의 직경을 갖는 것이보다 바람직하다. 한편, 상기 노즐 팁이 비원형 형상을 가지고, 용융 유리를 급냉하는 돌기부나 노치부를 갖는 경우에는, 온도 조건을 제어함으로써 비원형(예를 들어, 타원형, 장원형)의 단면 형상을 갖는 유리 필라멘트가 얻어진다. 유리 필라멘트가 타원형 또는 장원형의 단면 형상을 갖는 경우, 단면 형상의 단경에 대한 장경의 비(장경/단경)는 예를 들어 2.0~10.0의 범위에 있으며, 단면적을 진원으로 환산했을 때의 섬유 지름(환산 섬유지름)이 3.0㎛~35.0㎛의 범위에 있다.

[0092] 본 실시형태의 유리섬유는 통상적으로 상기 유리 필라멘트가 10개~8000개 집속된 유리 섬유속(유리 스트랜드)의 형상을 취하고, 1tex(g/km)~10000tex(g/km)의 범위의 중량을 구비한다. 또한 복수의 노즐 팁 또는 구멍으로부터 토출된 유리 필라멘트는 1개의 유리 섬유속에 집속되는 경우도 있고, 복수개의 유리 섬유속에 집속되는 경우도 있다.

[0093] 본 실시형태의 유리섬유는 상기 유리 스트랜드에 더 다양한 가공을 행하여 얻어지는 얀, 직물, 편물, 부직포(촙드 스트랜드 매트나 다축 부직포를 포함함), 촙드 스트랜드, 로빙, 파우더 등의 다양한 형태를 취할 수 있다.

[0094] 본 실시형태의 유리섬유는 유리 필라멘트의 집속성의 향상, 유리섬유와 수지의 접착성의 향상, 유리섬유와 수지 또는 무기 재료의 혼합물 중에서의 유리섬유의 균일 분산성의 향상 등을 목적으로 하여, 그 표면이 유기물로 피복되어도 된다. 이와 같은 유기물로서는, 전분, 우레탄 수지, 에폭시 수지, 아세트산 비닐 수지, 아크릴 수지, 변성 폴리프로필렌(특히 카르본산 변성 폴리프로필렌), (폴리)카르본산(특히 말레인산)과 불포화 단량체의 공중합체 등을 들 수 있다. 또한 본 실시형태의 유리섬유는 이들 수지에 더하여, 실란 커플링제, 윤활제, 계면활성제 등을 포함하는 수지 조성물로 피복되어 있어도 된다. 또한 본 실시형태의 유리섬유는 상기 수지를 포함하지

않고, 실란 커플링제, 계면활성제 등을 포함하는 처리제 조성물로 피복되어 있어도 된다. 이와 같은 수지 조성물 또는 처리제 조성물은 수지 조성물 또는 처리제 조성물에 피복되어 있지 않은 상태의 본 실시형태의 유리섬유의 질량을 기준으로 하여 0.03질량%~2.0질량%의 비율로 유리섬유를 피복한다. 또한 유기물에 의한 유리섬유의 피복은 예를 들어 유리섬유의 제조 공정에 있어서, 롤러형 어플리케이터 등의 공지된 방법을 이용하여 수지 용액 또는 수지 조성물 용액을 유리섬유에 부여하고, 그 후, 수지 용액 또는 수지 조성물 용액이 부여된 유리섬유를 건조시킴으로써 행할 수 있다. 또한 직물의 형태를 취하는 본 실시형태의 유리섬유를 처리제 조성물 용액 중에 침지시키고, 그 후, 처리제 조성물이 부여된 유리섬유를 건조시킴으로써 행할 수 있다.

[0095] 여기서, 실란 커플링제로서는, 아미노실란(γ-아미노프로필트리에톡시실란, N-β-(아미노에틸)-γ-아미노프로필트리메톡시실란, N-β-(아미노에틸)-N'-β-(아미노에틸)-γ-아미노프로필트리메톡시실란, γ-아닐리노프로필트리메톡시실란 등), 클로르실란(γ-클로로프로필트리메톡시실란 등), 에폭시실란(β-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, γ-글리시독시프로필트리메톡시실란 등), 메르캅토실란(γ-메르캅토트리메톡시실란 등), 비닐실란(비닐트리메톡시실란, N-β-(N-비닐벤질아미노에틸)-γ-아미노프로필트리메톡시실란 등), (메타)아크릴실란(γ-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 등)을 들 수 있다. 본 실시형태에서는 상기 실란 커플링제를 단독으로 이용해도 되고, 또는 2종 이상 조합시켜서 이용해도 된다.

[0096] 윤활제로서는, 변성 실리콘 오일, 동물유(우지 등) 및 이 수소 첨가물, 식물유(대두유, 야자유, 유채유, 팜유, 피마자유 등) 및 이 수소 첨가물, 동물성 왁스(밀랍, 라놀린 등), 식물성 왁스(칸데릴라 왁스, 카르나바 왁스 등), 광물계 왁스(파라핀 왁스, 몬탄 왁스 등), 고급 포화 지방산과 고급 포화 알코올의 축합물(라우릴스테아레이트 등의 스테아린산 에스테르 등), 폴리에틸렌이민, 폴리알킬폴리아민알킬아마이드 유도체, 지방산 아미드(예를 들어, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민 등의 폴리에틸렌폴리아민과, 라우린산, 미리스틴산, 팔미틴산, 스테아린산 등의 지방산과의 탈수 축합물 등), 제4급 암모늄염(라우릴트리메틸암모늄클로라이드 등의 알킬트리메틸암모늄염 등)을 들 수 있다. 본 실시형태에서는 상기 윤활제는 단독으로 이용해도 되고, 또는 2종 이상을 조합시켜서 이용해도 된다.

[0097] 계면활성제로서는, 비이온계 계면활성제, 양이온계 계면활성제, 음이온계 계면활성제, 양성 계면활성제를 들 수 있다. 본 실시형태에서는 상기 계면활성제를 단독으로 이용해도 되고, 또는 2종 이상을 조합시켜서 이용해도 된다.

[0098] 비이온계 계면활성제로서는, 에틸렌옥사이드프로필렌옥사이드알킬에테르, 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌-블록 코폴리머, 알킬폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌-블록 코폴리머 에테르, 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 지방산 모노에스테르, 폴리옥시에틸렌 지방산 디에스테르, 폴리옥시에틸렌소르비탄 지방산 에스테르, 글리세롤 지방산 에스테르에틸렌옥사이드 부가물, 폴리옥시에틸렌 캐스터오일에테르, 경화 피마자유 에틸렌옥사이드 부가물, 알킬아민에틸렌옥사이드 부가물, 지방산 아미드에틸렌옥사이드 부가물, 글리세롤 지방산 에스테르, 폴리글리세린 지방산 에스테르, 펜타에리트리톨 지방산 에스테르, 소르비톨 지방산 에스테르, 소르비탄 지방산 에스테르, 자당 지방산 에스테르, 다가 알코올 알킬에테르, 지방산 알칸올아미드, 아세틸렌글리콜, 아세틸렌알코올, 아세틸렌글리콜의 에틸렌옥사이드 부가물, 아세틸렌알코올의 에틸렌옥사이드 부가물을 들 수 있다.

[0099] 양이온계 계면활성제로서는, 염화 알킬디메틸벤질암모늄, 염화 알킬트리메틸암모늄, 알킬디메틸에틸암모늄에틸설페이트, 고급 알킬아민염(아세트산염이나 염산염 등), 고급 알킬아민에의 에틸렌옥사이드 부가물, 고급 지방산과 폴리알킬렌폴리아민의 축합물, 고급 지방산과 알칸올아민과의 에스테르의 염, 고급 지방산 아미드의 염, 이미다졸린형 양이온성 계면활성제, 알킬피리디늄염을 들 수 있다.

[0100] 음이온계 계면활성제로서는, 고급 알코올 황산 에스테르염, 고급 알킬에테르 황산 에스테르염, α-올레핀 황산 에스테르염, 알킬벤젠 술폰산염, α-올레핀 술폰산염, 지방산 할라이드와 N-메틸타우린의 반응생성물, 술포숙신산 디알킬에스테르염, 고급 알코올 인산 에스테르염, 고급 알코올 에틸렌옥사이드 부가물의 인산 에스테르염을 들 수 있다.

[0101] 양성 계면활성제로서는, 알킬아미노프로피온산 알칼리 금속염 등의 아미노산형 양성 계면활성제, 알킬디메틸베타인 등의 베타인형 양성 계면활성제, 이미다졸린형 양성 계면활성제를 들 수 있다.

[0102] 본 실시형태의 유리섬유 직물은 전술한 본 실시형태의 유리섬유를 포함한다. 구체적으로는, 본 실시형태의 유리섬유 직물은 전술한 본 실시형태의 유리섬유를 적어도 경사 또는 위사의 일부로서 그 자체의 공지된 직기에 의해 제직함으로써 얻을 수 있다. 상기 직기로서는, 예를 들어 에어 제트 또는 워터 제트 등의 제트식 직기, 셔틀

식 직기, 레피아 직기 등을 들 수 있다. 또한 상기 직기에 의한 직조방법으로서는, 예를 들어 평직, 주자직, 사자직, 능직 등을 들 수 있으며, 제조 효율의 관점으로부터 평직이 바람직하다. 본 실시형태의 유리섬유 직물은 전술한 본 실시형태의 유리섬유를 경사 및 위사로서 이용하는 것이 바람직하다.

[0103] 본 실시형태의 유리섬유 직물에 있어서, 전술한 본 실시형태의 유리섬유는 필라멘트 지름 3.0㎛~9.0㎛의 유리 필라멘트가 35개~400개 집속되고, 0회~1.0회/25㎜의 꼬임을 구비하고, 0.9tex(g/1000m)~69.0tex(g/1000m)의 질량을 구비하는 것이 바람직하다.

[0104] 본 실시형태의 유리섬유 직물에 있어서, 전술한 본 실시형태의 유리섬유를 경사 또는 위사로서 이용하는 경우, 경사 직밀도는 40개~120개/25㎜인 것이 바람직하고, 위사 직밀도는 40개~120개/25㎜인 것이 바람직하다.

[0105] 본 실시형태의 유리섬유 직물은 제직된 후에 탈유처리, 표면처리, 및 개섬처리가 시행되어도 된다.

[0106] 탈유처리로서는, 유리섬유 직물을 분위기 온도가 350℃~400℃인 가열로 내에 40시간~80시간 배치하고, 유리섬유에 부착되어 있는 유기물을 가열 분해하는 처리를 들 수 있다.

[0107] 표면처리로서는, 상기 실란 커플링제, 또는 상기 실란 커플링제 및 상기 계면활성제를 포함하는 용액 중에 유리섬유 직물을 침지시키고, 여분의 물을 짜낸 후, 80℃~180℃의 온도 범위에서 1분~30분간 가열 건조시키는 처리를 들 수 있다.

[0108] 개섬처리로서는, 예를 들어 유리섬유 직물의 경사에 30N~200N의 장력을 걸면서, 수류 압력에 의한 개섬, 액체를 매체로 한 고주파의 진동에 의한 개섬, 면압을 갖는 유체의 압력에 의한 개섬, 롤에 의한 가압에서의 개섬 등을 행하여, 경사 및 위사의 실폭을 넓히는 처리를 들 수 있다.

[0109] 본 실시형태의 유리섬유 직물은 7.0g/m^2~190.0g/m^2의 범위를 구비하고, 8.0㎛~200.0㎛의 범위의 두께를 구비하는 것이 바람직하다.

[0110] 본 실시형태의 유리섬유 직물의 경사의 실폭은 110㎛~600㎛인 것이 바람직하며, 위사의 실폭은 110㎛~600㎛인 것이 바람직하다.

[0111] 본 실시형태의 유리섬유 직물은 상기 실란 커플링제, 또는 상기 실란 커플링제 및 상기 계면활성제를 포함하는 표면 처리층을 구비해도 된다. 본 실시형태의 유리섬유 직물이 이 표면 처리층을 포함하는 경우, 이 표면 처리층은 표면 처리층을 포함하는 유리섬유 직물의 전량에 대해서 예를 들어 0.03질량%~1.50질량%의 범위의 질량을 구비할 수 있다.

[0112] 본 실시형태의 유리섬유 강화 수지 조성물은 전술한 본 실시형태의 유리섬유를 포함한다. 구체적으로는, 본 실시형태의 유리섬유 강화 수지 조성물은 수지(열가소성 수지 또는 열경화성 수지), 유리섬유, 그 외의 첨가제를 포함하는 유리섬유 강화 수지 조성물에 있어서, 유리섬유 강화 수지 조성물 전량에 대해서 10질량%~90질량%의 유리섬유를 포함한다. 또한 본 실시형태의 유리섬유 강화 수지 조성물은 유리섬유 강화 수지 조성물 전량에 대해서 90질량%~10질량%의 수지를 포함하고, 그 외의 첨가제를 0질량%~40질량%의 범위에서 포함한다.

[0113] 여기서, 상기 열가소성 수지로서는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 스티렌/무수 말레산 수지, 스티렌/말레이미드 수지, 폴리아크릴로니트릴, 아크릴로니트릴/스티렌(AS) 수지, 아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌(ABS) 수지, 염소화 폴리에틸렌/아크릴로니트릴/스티렌(ACS) 수지, 아크릴로니트릴/에틸렌/스티렌(AES) 수지, 아크릴로니트릴/스티렌/아크릴산 메틸(ASA) 수지, 스티렌/아크릴로니트릴(SAN) 수지, 메타크릴 수지, 폴리염화 비닐(PVC), 폴리염화 비닐리덴(PVDC), 폴리아미드, 폴리아세탈, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리트리메틸렌테레프탈레이트(PTT), 폴리카보네이트, 폴리아릴렌설파이드, 폴리에테르술폰(PES), 폴리페닐술폰(PPSU), 폴리페닐렌에테르(PPE), 변성 폴리페닐렌에테르(m-PPE), 폴리아릴에테르케톤, 액정 폴리머(LCP), 불소 수지, 폴리에테르이미드(PEI), 폴리아릴레이트(PAR), 폴리술폰(PSF), 폴리아미드이미드(PAI), 폴리아미노비스말레이미드(PABM), 열가소성 폴리이미드(TPI), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 에틸렌/아세트산 비닐(EVA) 수지, 아이오노머(IO) 수지, 폴리부타디엔, 스티렌/부타디엔 수지, 폴리부틸렌, 폴리메틸펜텐, 올레핀/비닐알코올 수지, 환상 올레핀 수지, 셀룰로오스 수지, 폴리 유산 등을 들 수 있다.

[0114] 구체적으로, 폴리에틸렌으로서는, 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 중밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), 초고분자량 폴리에틸렌 등을 들 수 있다.

[0115] 폴리프로필렌으로서는, 이소택틱 폴리프로필렌, 어택틱 폴리프로필렌, 신디오택틱 폴리프로필렌 및 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.

[0116] 폴리스티렌으로서는, 어택틱 구조를 갖는 어택틱 폴리스티렌인 범용 폴리스티렌(GPPS), GPPS에 고무 성분을 가한 내충격성 폴리스티렌(HIPS), 신디오택틱 구조를 갖는 신디오택틱 폴리스티렌 등을 들 수 있다.

[0117] 메타크릴 수지로서는, 아크릴산, 메타크릴산, 스티렌, 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 메타크릴산 에틸, 아크릴산 부틸, 메타크릴산 부틸, 지방산 비닐에스테르 중 1종을 단독으로 중합한 중합체, 또는 2종 이상을 공중합한 중합체 등을 들 수 있다.

[0118] 폴리염화 비닐로서는, 종래에 공지된 유화 중합법, 현탁 중합법, 마이크로 현탁중합법, 괴상 중합법 등의 방법에 의해 중합되는 염화 비닐 단독 중합체, 또는 염화 비닐 모노머와 공중합 가능한 모노머와의 공중합체, 또는 중합체에 염화 비닐 모노머를 그래프트 중합한 그래프트 공중합체 등을 들 수 있다.

[0119] 폴리아미드로서는, 폴리카프로아미드(나일론 6), 폴리헥사메틸렌아디파미드(나일론 66), 폴리테트라메틸렌아디파미드(나일론 46), 폴리테트라메틸렌세바스아미드(나일론 410), 폴리펜타메틸렌아디파미드(나일론 56), 폴리펜타메틸렌세바스아미드(나일론 510), 폴리헥사메틸렌세바스아미드(나일론 610), 폴리헥사메틸렌도데칸아미드(나일론 612), 폴리데카메틸렌아디파미드(나일론 106), 폴리데카메틸렌세바스아미드(나일론 1010), 폴리데카메틸렌도데칸아미드(나일론 1012), 폴리운데칸아미드(나일론 11), 폴리운데카메틸렌아디파미드(나일론 116), 폴리도데칸아미드(나일론 12), 폴리크실렌아디파미드(나일론 XD6), 폴리크실렌세바스아미드(나일론 XD10), 폴리메타크실릴렌아디파미드(나일론 MXD6), 폴리파라크실릴렌아디파미드(나일론 PXD6), 폴리테트라메틸렌테레프탈아미드(나일론 4T), 폴리펜타메틸렌테레프탈아미드(나일론 5T), 폴리헥사메틸렌테레프탈아미드(나일론 6T), 폴리헥사메틸렌이소프탈아미드(나일론 6I), 폴리노나메틸렌테레프탈아미드(나일론 9T), 폴리데카메틸렌테레프탈아미드(나일론 10T), 폴리운데카메틸렌테레프탈아미드(나일론 11T), 폴리도데카메틸렌테레프탈아미드(나일론 12T), 폴리테트라메틸렌이소프탈아미드(나일론 4I), 폴리비스(3-메틸-4-아미노헥실)메탄테레프탈아미드(나일론 PACMT), 폴리비스(3-메틸-4-아미노헥실)메탄이소프탈아미드(나일론 PACMI), 폴리비스(3-메틸-4-아미노헥실)메탄도데칸아미드(나일론 PACM12), 폴리비스(3-메틸-4-아미노헥실)메탄테트라데칸아미드(나일론 PACM14) 등의 성분 중 1종, 혹은 2종 이상의 성분을 조합시킨 공중합체나 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.

[0120] 폴리아세탈로서는, 옥시메틸렌 단위를 주된 반복단위로 하는 단독 중합체, 및 주로 옥시메틸렌 단위로 이루어지고, 주쇄 중에 2개~8개의 인접하는 탄소 원자를 갖는 옥시알킬렌 단위를 함유하는 공중합체 등을 들 수 있다.

[0121] 폴리에틸렌테레프탈레이트로서는, 테레프탈산 또는 그 유도체와 에틸렌글리콜을 중축합함으로써 얻어지는 중합체 등을 들 수 있다.

[0122] 폴리부틸렌테레프탈레이트로서는, 테레프탈산 또는 그 유도체와 1,4-부탄디올을 중축합함으로써 얻어지는 중합체 등을 들 수 있다.

[0123] 폴리트리메틸렌테레프탈레이트로서는, 테레프탈산 또는 그 유도체와 1,3-프로판디올을 중축합함으로써 얻어지는 중합체 등을 들 수 있다.

[0124] 폴리카보네이트로서는, 디히드록시디아릴 화합물과 디페닐카보네이트 등의 탄산 에스테르를 용융상태에서 반응시키는 에스테르 교환법에 의해 얻어지는 중합체, 또는 디히드록시아릴 화합물과 포스겐을 반응시키는 포스겐법에 의해 얻어지는 중합체를 들 수 있다.

[0125] 폴리아릴렌설파이드로서는, 직쇄형 폴리페닐렌설파이드, 중합 후에 경화반응을 행함으로써 고분자량화한 가교형 폴리페닐렌설파이드, 폴리페닐렌설파이드설폰, 폴리페닐렌설파이드에테르, 폴리페닐렌설파이드케톤 등을 들 수 있다.

[0126] 폴리페닐렌에테르로서는, 폴리(2,3-디메틸-6-에틸-1,4-페닐렌에테르), 폴리(2-메틸-6-클로로메틸-1,4-페닐렌에테르), 폴리(2-메틸-6-히드록시에틸-1,4-페닐렌에테르), 폴리(2-메틸-6-n-부틸-1,4-페닐렌에테르), 폴리(2-에틸-6-이소프로필-1,4-페닐렌에테르), 폴리(2-에틸-6-n-프로필-1,4-페닐렌에테르), 폴리(2,3,6-트리메틸-1,4-페닐렌에테르), 폴리[2-(4'-메틸페닐)-1,4-페닐렌에테르], 폴리(2-브로모-6-페닐-1,4-페닐렌에테르), 폴리(2-메틸-6-페닐-1,4-페닐렌에테르), 폴리(2-페닐-1,4-페닐렌에테르), 폴리(2-클로로-1,4-페닐렌에테르), 폴리(2-메틸-1,4-페닐렌에테르), 폴리(2-클로로-6-에틸-1,4-페닐렌에테르), 폴리(2-클로로-6-브로모-1,4-페닐렌에테르), 폴리(2,6-디-n-프로필-1,4-페닐렌에테르), 폴리(2-메틸-6-이소프로필-1,4-페닐렌에테르), 폴리(2-클로로-6-메틸-1,4-페닐렌에테르), 폴리(2-메틸-6-에틸-1,4-페닐렌에테르), 폴리(2,6-디브로모-1,4-페닐렌에테르), 폴리(2,6-디클로로-1,4-페닐렌에테르), 폴리(2,6-디에틸-1,4-페닐렌에테르), 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌에테르) 등을 들 수 있다.

[0127] 변성 폴리페닐렌에테르로서는, 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르와 폴리스티렌의 폴리머 알로이, 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르와 스티렌/부타디엔 공중합체의 폴리머 알로이, 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르와 스티렌/무수 말레산 공중합체의 폴리머 알로이, 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르와 폴리아미드의 폴리머 알로이, 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르와 스티렌/부타디엔/아크릴로니트릴 공중합체의 폴리머 알로이, 상기 폴리페닐렌에테르의 폴리머쇄 말단에 아미노기, 에폭시기, 카르복시기, 스티릴기 등의 관능기를 도입한 것, 상기 폴리페닐렌에테르의 폴리머쇄 측쇄에 아민기, 에폭시기, 카르복시기, 스티릴기, 메타크릴기 등의 관능기를 도입한 것 등을 들 수 있다.

[0128] 폴리아릴에테르케톤으로서는, 폴리에테르케톤(PEK), 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리에테르케톤케톤(PEKK), 폴리에테르에테르케톤케톤(PEEKK) 등을 들 수 있다.

[0129] 액정 폴리머(LCP)로서는, 서모트로픽 액정 폴리에스테르인 방향족 히드록시카르보닐 단위, 방향족 디히드록시 단위, 방향족 디카르보닐 단위, 지방족 디히드록시 단위, 지방족 디카르보닐 단위 등으로부터 선택되는 1종 이상의 구조단위로 이루어지는 (공)중합체 등을 들 수 있다.

[0130] 불소 수지로서는, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 퍼플루오로알콕시 수지(PFA), 불화 에틸렌프로필렌 수지(FEP), 불화 에틸렌테트라플루오로에틸렌 수지(ETFE), 폴리비닐플로라이드(PVF), 폴리불화 비닐리덴(PVDF), 폴리클로로트리플루오로에틸렌(PCTFE), 에틸렌/클로로트리플루오로에틸렌 수지(ECTFE) 등을 들 수 있다.

[0131] 아이오노머(IO) 수지로서는, 올레핀 또는 스티렌과 불포화 카르본산의 공중합체이며, 카르복실기의 일부를 금속 이온으로 중화하여 이루어지는 중합체 등을 들 수 있다.

[0132] 올레핀/비닐알코올 수지로서는, 에틸렌/비닐알코올 공중합체, 프로필렌/비닐알코올 공중합체, 에틸렌/아세트산 비닐 공중합체 비누화물, 프로필렌/아세트산 비닐 공중합체 비누화물 등을 들 수 있다.

[0133] 환상 올레핀 수지로서는, 시클로헥센 등의 단환체, 테트라시클로펜타디엔 등의 다환체, 환상 올레핀 모노머의 중합체 등을 들 수 있다.

[0134] 폴리 유산으로서는, L체의 단독 중합체인 폴리 L-유산, D체의 단독 중합체인 폴리 D-유산, 또는 그 혼합물인 스테레오 컴플렉스형 폴리 유산 등을 들 수 있다.

[0135] 셀룰로오스 수지로서는, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 히드록시셀룰로오스, 히드록시메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시에틸메틸셀룰로오스, 히드록시프로필메틸셀룰로오스, 셀룰로오스아세테이트, 셀룰로오스프로피오네이트, 셀룰로오스부틸레이트 등을 들 수 있다.

[0136] 또한 상기 열경화성 수지로서는, 불포화 폴리에스테르 수지, 비닐에스테르 수지, 에폭시(EP) 수지, 멜라민(MF) 수지, 페놀 수지(PF), 우레탄 수지(PU), 폴리이소시아네이트, 폴리이소시아누레이트, 폴리이미드(PI), 유리아(UF) 수지, 실리콘(SI) 수지, 프란(FR) 수지, 벤조구아나민(BR) 수지, 알키드 수지, 크실렌 수지, 비스말레이미드트리아진(BT) 수지, 디알릴프탈레이트 수지(PDAP) 등을 들 수 있다.

[0137] 구체적으로, 불포화 폴리에스테르 수지로서는, 지방족 불포화 디카르본산과 지방족 디올을 에스테르화 반응시킴으로써 얻어지는 수지를 들 수 있다.

[0138] 비닐에스테르 수지로서는, 비스계 비닐에스테르 수지, 노볼락계 비닐에스테르 수지를 들 수 있다.

[0139] 에폭시 수지로서는, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 E형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 비스페놀 M형 에폭시 수지(4,4'-(1,3-페닐렌디이소프리디엔) 비스페놀형 에폭시 수지), 비스페놀 P형 에폭시 수지(4,4'-(1,4-페닐렌디이소프리디엔) 비스페놀형 에폭시 수지), 비스페놀 Z형 에폭시 수지(4,4'-시클로헥사디엔 비스페놀형 에폭시 수지), 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 테트라페놀기 에탄형 노볼락형 에폭시 수지, 축합환 방향족 탄화수소 구조를 갖는 노볼락형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 크실릴렌형 에폭시 수지나 페닐 아랄킬형 에폭시 수지 등의 아랄킬형 에폭시 수지, 나프틸렌에테르형 에폭시 수지, 나프톨형 에폭시 수지, 나프탈렌 디올형 에폭시 수지, 2관능 내지 4관능 에폭시형 나프탈렌 수지, 비나프틸형 에폭시 수지, 나프탈렌 아랄킬형 에폭시 수지, 안트라센형 에폭시 수지, 페녹시형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지, 노르보르넨형 에폭시 수지, 아다만탄형 에폭시 수지, 플루오렌형 에폭시 수지 등을 들 수 있다.

[0140] 멜라민 수지로서는, 멜라민(2,4,6-트리아미노-1,3,5-트리아진)과 포름알데히드의 중축합으로 이루어지는 중합체를 들 수 있다.

[0141] 페놀 수지로서는, 페놀 노볼락 수지, 크레졸 노볼락 수지, 비스페놀 A형 노볼락 수지 등의 노볼락형 페놀 수지, 메티롤형 레졸 수지, 디메틸렌에테르형 레졸 수지 등의 레졸형 페놀 수지, 또는 아릴알킬렌형 페놀 수지 등을 들 수 있으며, 이 중의 1종, 또는 2종 이상을 조합시킨 것을 들 수 있다.

[0142] 유리아 수지로서는, 요소와 포름알데히드의 축합에 의해 얻어지는 수지를 들 수 있다.

[0143] 상기 열가소성 수지 또는 상기 열경화성 수지는 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상 조합시켜서 이용해도 된다.

[0144] 본 실시형태의 유리섬유 강화 수지 조성물은 낮은 유전 특성이 요구되는 용도로 이용됨으로 인해, 상기 수지로서는 에폭시 수지, 변성 폴리페닐렌에테르, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리프로필렌, 불소 수지, 액정 폴리머(LCP)가 바람직하다.

[0145] 상기 그 외의 첨가제로서는, 유리 섬유 이외의 강화 섬유(예를 들어, 탄소 섬유, 금속 섬유), 유리 섬유 이외의 충진제(예를 들어, 유리 파우더, 탈크, 마이카), 난연제, 자외선 흡수제, 열안정제, 산화 방지제, 대전방지제, 유동성 개량제, 안티블록킹제, 윤활제, 핵제, 항균제, 안료 등을 들 수 있다.

[0146] 본 실시형태의 유리섬유 강화 수지 조성물은 본 실시형태의 상기 유리섬유 직물에 그 자체의 공지된 방법에 의해 상기 수지를 함침시키고 반경화시킨 프리프레그이어도 된다.

[0147] 본 실시형태의 유리 섬유 강화 수지 조성물은 사출 성형법, 사출 압축 성형법, 2색 성형법, 중공 성형법, 발포 성형법(초임계 유체도 포함함), 인서트 성형법, 인몰드 코팅 성형법, 압출 성형법, 시트 성형법, 열 성형법, 회전 성형법, 적층 성형법, 프레스 성형법, 블로우 성형법, 스탬핑 성형법, 인퓨젼법, 핸드 레이업법, 스프레이업법, 레진 트랜스퍼 몰딩법, 시트 몰딩 컴파운드법, 벌크 몰딩 컴파운드법, 인발 성형법, 필라멘트 와인딩법 등의 공지된 성형법으로 성형하여 다양한 유리섬유 강화 수지 성형품을 얻을 수 있다. 또한 상기 프리프레그를 경화시키는 것에 의해서도 유리섬유 강화 수지 성형품을 얻을 수 있다.

[0148] 이와 같은 성형품의 용도로서는, 예를 들어 전자기기 케이스, 전자부품(프린트 배선기판), 차량 외장부재(범퍼, 펜더, 본넷, 에어 댐, 휠 커버 등), 차량 내장부재(도어 트림, 천정재 등), 차량 엔진 둘레부재(오일 팬, 엔진 커버, 인테이크 매니폴드, 배기 매니폴드 등), 머플러 관련부재(소음부재 등), 고압 탱크 등을 들 수 있다.

[0149] 또한 본 실시형태의 유리섬유는 본 실시형태의 유리섬유 강화 수지 조성물 이외에도, 석고나 시멘트와 같은 무기재료의 보강재로서도 바람직하게 이용할 수 있다. 예를 들어, 석고(특히, 두께 4㎜~60㎜의 석고 보드)의 보강재로서 이용되는 경우, 상기 범위를 구비하는 유리섬유는 석고의 전 질량에 대해서 0.1질량%~4.0질량%의 범위에서 포함될 수 있다.

[0150] 다음에 본 발명의 실시예 및 비교예를 나타낸다.

[0151] **실시예**

[0152] 우선, 용융 고체화 후의 유리 조성이, 표 1에 나타난 실시예 1~실시예 5 및 비교예 1~비교예 5의 각 조성이 되도록 유리 원료를 혼합하여 유리 배치를 얻었다.

[0153] 다음에, 실시예 1~실시예 5 또는 비교예 1~비교예 5의 유리섬유용 유리 조성에 대응하는 유리 배치를 1550℃, 6시간으로 용융하여 균질의 유리 컬릿을 얻었다. 그 다음에, 80㎜ 지름의 백금 도가니에 넣고, 1500℃, 4시간 용융한 것을 도가니로부터 꺼내서 유리 벌크를 얻었다. 그 다음에, 얻어진 유리 벌크를 580℃, 8시간으로 소둔하여 시험편을 얻었다. 얻어진 시험편에 대해서, 이하에 나타내는 방법으로 유전정접, 및 분상 특성을 측정 또는 평가했다. 또한 시험편 작성과정에서 얻어지는 유리 컬릿을 이용하여 1000포이즈 온도를 측정했다.

[0154] 또한 실시예 1~실시예 5 또는 비교예 1~비교예 5의 유리섬유용 유리 조성에 대응하는 유리 배치 또는 상기 유리 컬릿을 유리 용융로 내에서 1550℃로 용융하여 얻어진 용융물을 200개의 노즐 팁을 형성한 노즐 플레이트를 갖는 부싱으로부터 토출하고, 냉각하고 고체화하여 유리 비드를 얻었다. 얻어진 유리 비드를 580℃, 8시간의 조건으로 서냉하고, 서냉된 유리 비드 중 적어도 40개를 이용하여 이하에 나타내는 방법으로 맥리 특성을 평가했다.

[0155] 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0156] [유전정접의 측정방법]

[0157] 시험편을 연마하고, 80㎜×3㎜(두께 1㎜)의 연마 시험편을 작성했다. 그 다음에, 얻어진 연마 시험편을 절건한 후, 23℃, 습도 60%의 실내에 24시간 보관했다. 그 다음에, 얻어진 연마 시험편에 대해서, JIS C 2565:1992에 준거하여 주식회사 에이이티 제품 공동공진기법 유전율 측정장치 ADMS010c1(상품명)을 이용하여 10 GHz에서의

유전정접(산일률(Df))을 측정했다.

[0158] [분상 특성의 평가방법]

[0159] 원반형상의 시험편을 흑색의 판과 백색의 판의 경계 상에 방치하고, 시험편의 상면으로부터 시험편을 통해서 흑색 판과 백색 판의 경계면을 관찰했다. 시험편내에 백탁(분상)이 보이지 않고, 상기 경계면이 명확하게 관찰될 수 있는 경우에 "A", 시험편 내에 약간의 백탁의 보여지지만, 상기 경계면이 명확하게 관찰될 수 있는 경우에 "B", 시험편 내의 백탁에 의해 경계면이 명확하게 관찰될 수 없는 경우에 "C"로 평가했다.

[0160] [1000포이즈 온도의 측정방법]

[0161] 회전 점도계 부속 고온 전기로(시바우라 시스템 주식회사 제품)를 이용하여 백금 도가니 내에서 유리 컬릿을 용융하고, 회전식 브룩필드형 점도계를 이용하여 용융온도를 변화시키면서 연속적으로 용융 유리의 점도를 측정하고, 회전 점도가 1000포이즈일 때에 대응하는 온도를 측정함으로써 구했다.

[0162] [맥리 특성의 평가방법]

[0163] 배율 20배~50배의 광학 현미경으로 유리 비드를 관찰하고, 맥리를 갖는 유리 비드의 개수를 계측했다. 관찰한 전체 수 중에서 맥리를 갖는 유리 비드가 40% 이하인 경우에 "A", 40% 초과 60% 이하인 경우에 "B", 60% 초과인 경우에 "C"로 평가했다.

표 1

[0164]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
SiO_2함유율(SI)(질량%)	53.6	54.2	54.6	54.4	54.2	54.6	55.6	55.6	57.1	55.6
B_2O_3함유율(B)(질량%)	24.4	23.8	22.9	23.0	23.4	23.4	25.4	24.4	19.8	23.1
Al_2O_3함유율(질량%)	12.5	12.0	11.5	12.0	12.0	11.0	12.0	8.5	10.7	12.5
MgO함유율(M)(질량%)	0	0.5	0.7	0.3	0.9	2.0	2.0	2.0	0.9	1.9
CaO함유율(C)(질량%)	5.0	3.5	2.8	4.3	2.0	5.0	0.0	0.5	5.5	2.0
SrO함유율(SR)(질량%)	3.0	4.0	4.5	3.5	5.0	1.0	2.0	6.0	4.5	4.0
TiO_2함유율(T)(질량%)	0.5	1.0	2.0	1.5	1.5	2.0	2.0	2.0	0.5	0.1
F_2함유율(질량%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.8
합계 함유율(질량%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Al_2O_3/B_2O_3	0.51	0.50	0.50	0.52	0.51	0.47	0.47	0.35	0.54	0.54
$100\times(B/SI)^2\times\{SR/(SR+C)\}^{(2/3)}\times\{T/(T+M)\}^{(1/2)}$	10.78	10.35	10.97	9.56	11.77	3.93	14.76	12.91	4.22	2.95
유전정접	0.0017	0.0017	0.0017	0.0018	0.0017	0.0018	0.0013	0.0015	0.0022	0.0018
1000포이즈 온도(℃)	1358	1367	1370	1360	1370	1338	1430	1377	1377	1400
분상	A	A	A	A	A	C	B	B	B	A
맥리	A	A	A	A	B	-	C	C	B	C

[0165] 표 1에 나타내는 바와 같이, 실시예 1~실시예 5에 나타나는 유리섬유용 유리 조성물 전량에 대해서 52.0질량% 이상 57.5질량% 이하의 범위의 SiO_2와, 19.5질량% 이상 25.5질량% 이하의 범위의 B_2O_3와, 8.0질량% 이상 13.0질량% 이하의 범위의 Al_2O_3와, 0질량% 이상 2.0질량% 이하의 범위의 MgO와, 0질량% 이상 6.0질량% 이하의 범위의 CaO와, 0.5질량% 이상 6.5질량% 이하의 범위의 SrO와, 0.1질량% 이상 3.0질량% 이하의 범위의 TiO_2를 포함하고,

상기 B_2O_3의 함유율(질량%)에 대한 Al_2O_3의 함유율(질량%)의 비율(Al_2O_3/B_2O_3)이 0.35~0.54의 범위에 있으며, 상기 SiO_2의 함유율(질량%)(SI), 상기 B_2O_3의 함유율(질량%)(B), 상기 MgO의 함유율(질량%)(M), 상기 CaO의 함유율(질량%)(C), 상기 SrO의 함유율(질량%)(SR), 및 상기 TiO_2의 함유율(질량%)(T)이 하기 식(1)을 충족하는 본 발명의 유리섬유용 유리 조성물은 저 유전정접(0.0018 이하의 유전정접)을 구비하고, 분상의 발생이 억제되고, 고온에서의 점성이 저감되며(1375℃ 이하의 1000포이즈 온도를 구비함), 나아가 맥리의 발생이 저감되었다.

[0166] $$6.90 \leq 100 \times (B/SI)^2 \times \{SR/(C+SR)\}^{2/3} \times \{T/(M+T)\}^{1/2} \leq 12.30 \quad \cdots(1)$$

[0167] 한편, 비교예 1~비교예 5의 유리섬유용 유리 조성물에서는, 상기 식(1)을 충족하지 않기 때문에 유전정접이 높거나(유전정접이 0.0018 초과), 분상이 발생하거나, 고온에서의 점성이 저감되어 있지 않거나(1000포이즈 온도가 1375℃ 초과), 또는 맥리가 발생하는 문제 중 어느 하나가 발생하고 있었다.

[0168] [실시예 6]

[0169] 용융 고체화 후의 유리 조성이 실시예 1과 동일한 조성이 되도록 유리 원료를 혼합하여 유리 배치를 얻었다. 그 다음에, 상기 유리 배치를 1550℃로 용융하여 얻어진 용융물을, 200개의 노즐 팁을 형성한 노즐 플레이트를 갖는 부싱으로부터 토출하고, 소정의 속도로 감음으로써 잡아늘이면서 냉각 고체화하여 진원형상의 원형 단면을 구비하고, 섬유 지름 5㎛의 유리섬유(유리 필라멘트)를 형성시켰다. 얻어진 200개의 유리 필라멘트에 어플리케이터로 집속제를 부여하여 집속시키고, 콜릿에 감아서 유리 섬유속을 얻었다. 일련의 조작(방사)을 6시간 계속한 결과, 유리섬유의 절단은 발생하지 않았다.

[0170] [비교예 6]

[0171] 용융 고체화 후의 유리 조성이 비교예 5와 동일한 조성이 되도록 유리 원료를 혼합하여 유리 배치를 얻었다. 그 다음에, 상기 유리 배치를 1550℃로 용융하여 얻어진 용융물을, 200개의 노즐 팁을 형성한 노즐 플레이트를 갖는 부싱으로부터 토출하고, 소정의 속도로 감음으로써 잡아늘이면서 냉각 고체화하여 진원형상의 원형 단면을 구비하고, 섬유 지름 5㎛의 유리섬유(유리 필라멘트)를 형성시켰다. 얻어진 200개의 유리 필라멘트에 어플리케이터로 집속제를 부여하여 집속시키고, 콜릿에 감아서 유리 섬유속을 얻었다. 일련의 조작(방사)을 6시간 계속한 결과, 15회의 유리섬유의 절단이 발생했다.

[0172] 실시예 6 및 비교예 6으로부터, 본 발명의 유리섬유용 유리 조성물이면, 유리섬유 및 유리 섬유속을 이들 절단을 억제하여 제조 가능한 것으로 확인되었다. 또한 방사를 6시간 계속했을 경우의 유리섬유의 절단 회수가 7회 이하이면 공업적인 제조에 견딜 수 있으므로, 본 발명의 유리섬유용 유리 조성물은 충분히 이 수준을 충족하는 것으로 확인되었다. 또한 공업적으로 유리섬유를 제조하는 경우, 방사를 6시간 계속했을 경우의 유리섬유의 절단 회수는 5회 이하가 바람직하고, 3회 이하가 보다 바람직하며, 1회 이하가 더 바람직하다.