

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. <sup>8</sup> C03C 13/00 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년01월24일 10-0544804 2006년01월13일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-1999-7004141	(65) 공개번호	10-2000-0068953
(22) 출원일자	1999년05월10일	(43) 공개일자	2000년11월25일
번역문 제출일자	1999년05월10일		
(86) 국제출원번호	PCT/FR1998/001932	(87) 국제공개번호	WO 1999/12858
국제출원일자	1998년09월10일	국제공개일자	1999년03월18일

(81) 지정국

국내특허 : 오스트레일리아, 브라질, 캐나다, 중국, 체코, 일본, 대한민국, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 러시아, 슬로바키아, 터키, 우크라이나, 미국,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴,

(30) 우선권주장      97/11251      1997년09월10일      프랑스(FR)

(73) 특허권자      생-고뱅 베뜨로텍스 프랑스 에스. 아.  
프랑스 에프-73000 샹베리 아브뉴 데 폴라즈 130

(72) 발명자      갈로마르셀로헤르난  
아르헨티나부에노스아이레스보피1055-반펠드-프시아

    게네히텐안판  
    네덜란드엔엘-5682피제이베스트호켈슈트라트17

    바쟁장-폴  
    프랑스에프-95100아르장뎬일뤼엠레크스테너비스127

    끄로소피  
    프랑스에프-92230쑤뤼아길가르논2

    푸르니에파스칼  
    프랑스에프-73000샹베리뤼뤼에일모네88

(74) 대리인      이병호  
                  김영관  
                  홍동오

심사관 : 고흥열

(54) 유기 및/또는 무기 재료 강화용 유리 섬유

**요약**

본 발명은 SiO<sub>2</sub> 58 내지 62중량%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 내지 16중량%, CaO 18중량% 초과, MgO 1.5중량% 초과, CaO + MgO 28중량% 미만, Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O + Li<sub>2</sub>O 2중량% 미만, TiO<sub>2</sub> 1.5중량% 미만, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5중량% 미만, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2중량% 미만 및 F<sub>2</sub> 2중량% 미만을 포함하고, 추가로 기타 성분(들)을 1중량% 미만 포함하며, 세 가지 성분 F<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Li<sub>2</sub>O 중 1종 이상을 0.5중량% 초과로 포함하는 조성의 강화 유리 섬유에 관한 것이다. 상기 유리 섬유는 이의 원가와 섬유 연신력간의 탁월한 절충을 제공하는 조성을 갖는다.

**색인어**

E-유리사, 실투화, 섬유화, 연신력, 강화 유리사

**명세서**

본 발명은 "강화" 유리사(또는 "유리 섬유"), 즉 유기 및/또는 무기 재료의 강화를 위해 사용할 수 있으며 방적사로서 사용할 수 있는 유리사에 관한 것으로, 이러한 유리사는 일반적으로 주울 효과(Joule effect)에 의해 가열되는 부싱(bushing)의 기저에 위치한 오리피스로부터 유출되는 용융된 유리 스트림을 기계적으로 연신하는 공정으로 수득할 수 있다.

더욱 상세하게는, 본 발명은 특히 유리한 신규 조성을 갖는 유리사에 관한 것이다.

강화 유리사 분야는 유리 산업에 있어서 매우 특수한 분야이다. 이들 유리사는 특정한 유리 조성물로부터 제조되는데, 사용되는 유리는 상기한 바와 같은 공정을 사용하여 직경이 수 마이크로미터인 필라멘트의 형태로 연신시킬 수 있어야 하고 강화 기능을 완수하기에 특히 적합한 연속사를 형성하도록 하여야 한다. 따라서, 가장 통상적으로 사용되는 강화용 유리사는 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO 삼원 다이어그램의 1170°C 공융물로부터 유도되는 유리로부터 형성되는 사(yarn), 특히 원형(archetype)이 미국 특허 제2,334,981호 및 제2,571,074호에 기재되어 있는 바와 같은, E-유리사라고 하는 사이다. E-유리사는 본질적으로 실리카, 알루미늄, 석회 및 붕산 무수물을 기재로 하는 조성을 가지며, "E-유리"라고 하는 유리의 조성물에 실질적으로 5 내지 13% 범위의 양으로 존재하는 붕산 무수물은 실리카 부분을 대체하며, E-유리사는 또한 제한된 함량의 알칼리 금속 산화물(본질적으로 Na<sub>2</sub>O 및/또는 K<sub>2</sub>O)을 특징으로 한다.

상기 언급한 2개의 특허 이후, 대기를 오염시킬 생성물의 방출을 감소시키고, 더욱 고가의 성분의 함량을 감소시킴으로써 조성물의 비용을 절감하고, 특히 고온에서의 이의 점도 뿐만 아니라 불투명하게 되는 이의 경향을 감소시킴으로써, 섬유화(상기 언급한 공정에서 부싱으로부터 유리 필라멘트를 연신하는 공정에 상응하는 섬유화 또는 성형 단계)를 수행하는 이러한 유리의 능력을 향상시키고, 상기 및 상기와 같은 특정 특성을 향상시킬 목적으로 다수회 개량한, 상기 성분을 포함하는 유리가 형성되었다. 특히 조성물의 비용을 절감시키기 위한 시도가 있어 왔으나, 이들은 일반적으로 강화사를 수득하기 위한 섬유화성(fiberizability), 이들 유리의 가공성을 열화시켜, 일반적으로 더욱 어렵거나 까다로워져서 현존 섬유화 설비 또는 작업 조건을 개량시킬 필요가 있으며, 수율을 감소시키고 수득되는 스크랩 양을 증가시킬 수 있어, 궁극적으로는 전체적인 제조 비용을 증가시킨다. 따라서, E-유리 조성물보다 훨씬 저렴하지만 통상의 E 유리 조성물과 같이, 어려움 없이 섬유화시킬 수 있는(따라서, 전체적인 제조 비용이 낮은) 조성물의 개발이 여전히 달성되어야 하며 이러한 조성물이 특히 바람직하다.

따라서, 본 발명의 과제는 상기 요구조건을 만족시키는 유리 조성물의 사, 즉 가능한 한 저렴하면서 동시에 특히 양호한 섬유화성을 유지하는 유리 조성물의 사(및 이의 제조 방법)이다.

이러한 목적은 비용과 섬유화성 사이의 가능한 최상의 절충적인 조성을 나타내는 유리사에 의해 성취되는데, 상기 조성은 본질적으로 아래에 정의한 제한치 내의 성분을 포함하고, 추가로 기타 성분(들)을 1중량% 미만 포함하며, 세 가지 성분 F<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Li<sub>2</sub>O 중 1종 이상을 0.5중량% 초과하여 포함한다.

SiO<sub>2</sub> 58 내지 62중량%

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 내지 16중량%

CaO 18중량% 초과

MgO 1.5중량% 초과

CaO + MgO 28중량% 미만

Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O + Li<sub>2</sub>O 2중량% 미만

TiO<sub>2</sub> 1.5중량% 미만

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5중량% 미만

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2중량% 미만

F<sub>2</sub> 2중량% 미만

특히, 본 발명의 바람직한 양태에 따라서, 유리사가 본질적으로 아래에 정의한 제한치 내의 성분을 포함하고, 추가로 기타 성분(들)을 1중량% 미만 포함하며 F<sub>2</sub>를 0.5중량% 초과로 포함한다.

SiO<sub>2</sub> 58 내지 62중량%

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 내지 16중량%

CaO 18중량% 초과

MgO 1.5중량% 초과

CaO + MgO 28중량% 미만

Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O + Li<sub>2</sub>O 2중량% 미만

TiO<sub>2</sub> 1.5중량% 미만

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5중량% 미만

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2중량% 미만

F<sub>2</sub> 2중량% 미만

본 발명의 상기 양태에서, 조성물은 유리하게는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 전혀 함유하지 않을 수 있거나(비용 혜택 및 연기 처리면에서의 이점) 이를 특히 불순물로서(또는 불순물을 거쳐), 0 내지 0.5중량% 범위의 양으로 포함할 수 있다. 변형 양태에서, 상기 조성물은 또한 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0.5 내지 2중량% 포함할 수 있다. 마찬가지로, 상기 조성물은 Li<sub>2</sub>O를 전혀 함유하지 않을 수 있거나(특히 비용 혜택) 0 내지 0.5중량% 범위의 양 또는 0.5 내지 2중량% 범위의 양으로 포함할 수 있다.

본 발명의 또 다른 양태에 따라서, 유리사가 본질적으로 아래에 정의한 제한치내의 성분을 포함하고, 추가로 기타 성분(들)을 1중량% 미만 포함하며 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0.5중량% 초과로 포함한다.

SiO<sub>2</sub> 58 내지 62중량%

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 내지 16중량%

CaO 18중량% 초과

MgO 1.5중량% 초과

CaO + MgO 28중량% 미만

Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O + Li<sub>2</sub>O 2중량% 미만

TiO<sub>2</sub> 1.5중량% 미만

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5중량% 미만

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2중량% 미만

F<sub>2</sub> 2중량% 미만

본 발명의 상기 양태에서, 조성물은 F<sub>2</sub>를 전혀 함유하지 않을 수 있거나(스모크 처리면에서의 이점) 이를 특히 불순물로서 0 내지 0.5중량% 범위의 양으로 포함할 수 있다. 변형 양태에서, 상기 조성물은 또한 F<sub>2</sub>를 0.5 내지 2중량% 포함할 수 있다. 또한, 상기 조성물은 Li<sub>2</sub>O를 전혀 함유하지 않을 수 있거나 0 내지 0.5중량% 범위의 양 또는 0.5 내지 2중량% 범위의 양으로 포함할 수 있다.

본 발명의 제3 양태에서, 유리사는 본 발명에 따라서 정의된 바와 같은 조성을 가지며, 상기 조성물은 Li<sub>2</sub>O를 0.5중량% 초과로 포함한다. 이 양태에서, 조성물은 F<sub>2</sub>를 전혀 함유하지 않을 수 있거나 불순물로서 특히 0 내지 0.5중량% 범위의 양 또는 0.5 내지 2중량% 범위의 양으로 함유할 수 있다. 또한, 상기 조성물은 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 전혀 함유하지 않을 수 있거나 0 내지 0.5중량% 범위의 양 또는 0.5 내지 2중량% 범위의 양으로 포함할 수 있다.

실리카는 본 발명에 따르는 유리의 네트워크를 형성하는 산화물 중 하나이며 이들의 안정성에 있어서 필수적인 역할을 한다. 상기 정의된 제한치의 범주내에서, 상기 성분의 양이 58% 미만일 경우, 유리의 점도가 너무 낮아지고 섬유화 동안 실투화(devitrification)가 너무 쉽게 발생하며; 이의 양이 62%를 초과할 경우, 유리가 너무 점성이어서 용융시키기 어렵게 된다. 바람직하게는, 실리카 함량이 58%를 초과하고(특히 바람직하게는 58.5% 초과) 일반적으로 59 내지 62%이다.

알루미늄은 또한 본 발명에 따르는 유리에 대한 네트워크 포머(network former)를 구성하며 이들 유리의 강도와 관련하여 매우 중요한 역할을 한다. 본 발명에 따라서 정의된 제한치 내에서, 상기 산화물의 양을 10% 미만으로 감소시킬 경우 유리가 실질적으로 증가된 가수분해적 공격을 받게 되는 반면, 상기 산화물의 양을 16% 초과로 증가시킬 경우 실투화의 위험이 있으며 점도를 증가시킨다.

본 발명에 따르는 조성물 중, 석회 및 마그네시아는 본 발명에 따르는 유리의 점도를 조절하고 실투화를 조절 가능하게 한다. 상기 산화물에 대해 정의된 제한치내에서, CaO 및 MgO의 함량이 각각 18 및 1.5% 이상이고, 이들 알칼리 토금속 산화물의 함량의 합을 28% 미만(바람직하게는 27% 미만)으로 유지함으로써, 양호한 섬유화성이 수득되며, 28%를 초과하는 허용될 수 없는 정도가 되면 실투화 현상이 더욱 두드러지게 된다. CaO 및 MgO 함량의 합은 일반적으로 21% 초과, 바람직하게는 23% 초과이고, 유리의 점도는 일반적으로 보다 낮은 함량에서 더욱 높아진다. CaO와 MgO의 함량이 각각 26% 및 10%를 초과하지 않도록 하여, 이들 성분 각각의 함량을 더 높게 할 가능성이 있는 특이적인(각각 규회석 및 투회석 중) 실투화 문제를 피하도록 한다. 또한, 상기 제시된 섬유화 용이성 뿐만 아니라 경제적이고 실질적인 이유로 CaO 및 MgO의 최소 함량은 각각 18 및 1.5%이다. 본 발명에 따르는 대부분의 경우에 있어서, MgO 함량은 2 내지 4% 또는 심지어 2 내지 3.5%이고, CaO 함량은 20 내지 25%이다.

추가로 실투화를 제한하고, 때로는 유리의 점도를 감소시키기 위하여 본 발명에 따르는 유리사의 조성물로 Na<sub>2</sub>O 및 K<sub>2</sub>O를 도입시킬 수 있다. 그러나, 전기 적용의 경우 허용될 수 없는 전기 전도율 증가를 피하고 유리의 가수분해 내성에서의

유해한 감소를 피하기 위해서는 알칼리 금속 산화물  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ 의 함량을 2% 미만으로 유지하여야 한다. 상기 조성물은 단지 1종의 알칼리 금속 산화물( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  및  $\text{Li}_2\text{O}$ 로부터)만을 함유할 수 있거나 2종 이상의 알칼리 금속 산화물의 배합물을 함유할 수 있다. 본 발명에 따르는 조성물이 0.5% 미만의  $\text{F}_2$  및 0.5% 미만의  $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 포함할 경우, 본 발명의 정의에 따라서, 필수적으로  $\text{Li}_2\text{O}$ 를 0.5% 초과로 포함하며, 또한, 임의로,  $\text{Na}_2\text{O}$  및/또는  $\text{K}_2\text{O}$ 를 포함할 수 있다. 본 발명에 따르는 조성물이 0.5% 초과인  $\text{F}_2$  및 0.5% 초과인  $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 포함할 경우, 예를 들어, 유리하게는  $\text{Na}_2\text{O}$  0.5 내지 1%와 임의로  $\text{K}_2\text{O}$ (예를 들어, 0 내지 0.5%) 및/또는  $\text{Li}_2\text{O}$ 를 포함할 수 있다.

본 발명에 따르는 조성물에서, 조성물을 유동화시키기 위하여  $\text{TiO}_2$ 를 사용하며 이는 결정화 지연제의 역할을 한다. 이는 불순물로서 존재할 수 있거나(조성물 중 이의 함량은 0 내지 0.5%임) 조성물에 의도적으로 첨가할 수 있다. 그러나, 조성물에 이를 의도적으로 첨가하기 위해서는 매우 특이적인 특수 원료를 사용하여야 하므로 조성물의 비용을 증가시킨다. 본 발명의 정황내에서, 이의 존재는 1.5% 미만, 바람직하게는 1% 미만의 함량의 경우에서만 유리하다.

산화철( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 형태로 표시)은 일반적으로 본 발명에 따르는 조성물에 불순물로서 존재한다.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  함량은 0.5% 미만으로 유지하여야 하며, 보다 높은  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  함량은 제품의 색상에 허용될 수 없는 정도로 손상을 줄 수 있고 사를 제조하는 공정에서의 열 전달에 손상을 줄 수 있다.

본 발명의 정황내에서, 용융시키기 용이하고 어려움없이 양호한 수율로, 예를 들어, E-유리 조성물을 섬유화시키기 위해 사용되는 통상의 설비로 섬유화시킬 수 있는 유리를 수득하기 위해서는, 함량이 0.5중량% 이상(바람직하게는 0.7중량% 이상)인 불소( $\text{F}_2$ 의 형태로 표시),  $\text{B}_2\text{O}_3$  또는  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 존재가 필수적이다. 이는  $\text{F}_2$  및  $\text{B}_2\text{O}_3$  및  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 함량이 보다 낮을 경우, 매우 고온에서도 섬유화에서의 어려움이 관찰되고/되거나 E-유리 섬유 제조의 경우 관찰되는 용융 조건과 동일한 조건하에서 유리 배치를 용융시킬 경우 본 발명에 따르는 섬유를 수득하기 위하여 사용되는 유리 배치의 용융 속도가 허용될 수 없을 정도로 감소되기 때문이다. 따라서, 본 발명에 따르는 유리는 산업적인 공정 조건하에서 만족스러운 수율로 섬유화시킬 수 있다. 또한, 이들 유리의 점도는 1200 내지 1380°C의 온도에서(또는 1370°C에서도)  $10^{2.5}$ 포이즈(즉, 대략 316 포이즈)이고 1110 내지 1290°C의 온도에서는  $10^3$ 포이즈이어서, 현저한 에너지 소모없이 노의 채널을 통하여 이들을 운반할 수 있도록 하며 E-유리를 섬유화시키기 위한 통상의 설비에 이들을 사용할 수 있도록 한다. 그 결과, 또한 본 발명에 따르는 조성물의 비용을 절감시키기 때문에, 본 발명에 따르는 사의 전체적인 제조 비용이 E-유리사의 통상적인 제조 비용과 비교하여 유리하게 절감된다.

유리의 불투명화 단점, 스모크 처리에서의 현저한 문제점 및 높은 함량의 알칼리 금속 산화물과 관련하여 상기 언급한 문제점을 피하기 위해서는,  $\text{F}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  및  $\text{Li}_2\text{O}$  각각의 양을 또한 2% 미만, 바람직하게는 1.8% 미만, 특히 바람직하게는 1.5% 미만으로 유지하는 것이 유리하며, 이러한 범위는 또한 특히 저렴하고 가공이 용이한 본 발명에 따르는 유리를 수득 가능하게 한다.

하나 이상의 기타 성분(이미 고려된 것과는 상이한 것, 즉,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{TiO}_3$  및  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와는 상이한 것)이 또한 일반적으로 불순물로서 본 발명에 따르는 조성물에 존재할 수 있으며, 이들 기타 성분의 양의 함은 1% 미만으로 유지하여야 하며(유리의 특성이 감퇴되는 위험에 처하지 않도록 하기 위해서), 바람직하게는 0.5% 미만으로 유지하고, 존재하는 다른 성분 각각의 양은 일반적으로 0.5%를 초과하지 않는다.

따라서, 본 발명에 따르는 사는 E-유리사와 같이 제조하여 사용할 수 있으며; 이는 또한 훨씬 저렴하고 E-유리사보다 가수분해적 공격에 대한 내성이 더욱 양호하다.

조성물의 비용, 유리의 섬유화성 및 수득된 사의 특성간에 있어서 양호한 절충을 제공하는, 본 발명에 따르는 특히 유리한 양태 중 하나는 아래에 정의한 제한치로 정의된 조성을 갖고, 또한, 당해 조성물이 세 가지 성분  $\text{F}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  중 1종 이상을 0.7중량% 이상 포함하며 기타 성분(들)을 1중량% 미만(바람직하게는 0.5중량% 미만)으로 포함한다.

$\text{SiO}_2$  58.5 내지 61중량%(바람직하게는 59 내지 61중량%)

$\text{Al}_2\text{O}_3$  11 내지 14중량%

CaO 21 내지 23중량%

MgO 2 내지 3.5중량%

Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O + Li<sub>2</sub>O 0.5 내지 1.8중량%

TiO<sub>2</sub> 0 내지 1중량%

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0 내지 0.4중량%

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.8중량% 이하

F<sub>2</sub> 1.8중량% 이하

특히 유리하계는, 이들 사는, 예를 들어, 아래에 정의한 제한치로 정의되는 조성을 갖고, 또한, 당해 조성물은 세 가지 성분 F<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>O 중 1종 이상을 0.7중량% 이상 포함하며 다른 성분(들)을 1중량% 미만(바람직하게는 0.5중량% 미만)으로 포함한다.

SiO<sub>2</sub> 59.0 내지 60.7중량%(바람직하게는, 59.5 내지 60.7중량%)

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12.2 내지 13.5중량%

CaO 21.6 내지 22.6중량%(바람직하게는, 21.8 내지 22.6중량%)

MgO 2.2 내지 3.1중량%

Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O + Li<sub>2</sub>O 0.6 내지 1.4중량%

TiO<sub>2</sub> 0 내지 0.8중량%

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0 내지 0.4중량%

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.4중량% 이하

F<sub>2</sub> 1.4중량% 이하

본 발명에 따르는 유리는 다음 공정을 이용하여 상기한 조성의 유리로부터 취득한다: 용융된 유리의 다수의 스트림을 연신하여, 1개 이상의 부싱 기관에 위치하는 다수의 오리피스로부터, 1개 이상의 연속 필라멘트 다발(또는 층) 형태로 유동시킨 다음 필라멘트를 1개 이상의 사로 합하여 이동식 지지체상에서 회수하는 공정. 이는 사를 권취 형태로 회수하는 경우 회전식 지지체일 수 있거나, 사를 연신시키기 위해 제공되는 장치에 의해 초핑시키는 경우, 또는 매트 형태를 형성시키도록 사를 연신시키기 위해 제공되는 장치에 의해 사를 사출하는 경우 병진식으로 이동하는 지지체일 수 있다.

따라서, 임의로 다른 전환 공정 후 취득한 사는 여러가지 형태, 즉, 연속사, 초핑된 사, 브레이드(braid), 테이프, 매트, 메쉬, 네트, 베일(또는 사를 구성하는 필라멘트가 해체되어 분산되어 있는 다른 구조물) 등일 수 있으며, 이들 사는 직경 범위가 대략 5 내지 24마이크론일 수 있는 필라멘트로 구성되어 있다.

부싱으로 공급되는 용융된 유리는 일반적으로 임의로 순수한 물질이지만(예를 들어, 화학 산업으로부터 유래), 대부분 중중 천연 물질인 재료(또는 제품 또는 성분)로부터 취득하며, 천연 물질의 경우 때때로 미량의 불순물을 포함하고, 이들 원료(순수한 또는 천연 원료)는 목적하는 조성을 취득하기에 적합한 양으로 혼합한 다음 용융시킨다. 용융된 유리의 온도(및

따라서 이의 점도)는 특히 실투화 문제를 방지하면서 유리를 섬유화할 수 있도록 하고 최상의 가능한 품질의 유리사를 수득할 수 있도록 작업자에 의해 통상적으로 조정된다. 사의 형태로 합하기 전에, 필라멘트를 일반적으로 호제 조성물(size composition; 특히 사의 용도 또는 목적에 따라서 통상적으로 선택)로 피복시켜 이들을 마모로부터 보호하고 강화시킬 물질과의 후속적인 회합을 용이하게 한다.

본 발명에 따르는 사의 특히 유리한 제조방법에 따르면, 용융된 유리를 제조하는데 사용되는 원료 중 적어도 일부가 유리사의 폐기물(또는 "스크랩"), 바람직하게는 강화 유리사의 폐기물, 예를 들어, 본 발명에 따라서 정의된 바와 같은 유리사 및/또는 E-유리사의 폐기물이다. E-유리사의 경우, 이들은, 예를 들어, SiO<sub>2</sub> 52 내지 57중량%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12 내지 16중량%, CaO 16 내지 25중량%, MgO 0 내지 6중량%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 내지 13중량%, 알칼리 금속 산화물(필수적으로 Na<sub>2</sub>O 및/또는 K<sub>2</sub>O) 0 내지 2중량%(이 조성물의 경우 또한 다른 성분(들)을 각 경우 1.5중량%를 초과하지 않는 양으로 포함할 수 있음)을 갖는 유리사의 폐기물이 있으며, 상기 조성의 유리사가 실제로 E-유리사로 간주된다. 특히 놀랍게도, E-유리사의 제조에 있어서 재활용 문제를 일으키는, E-유리사와 같은 유리사의 폐기물을 이 경우 본 발명에 따르는 유리사의 제조에 완전히 재사용할 수 있다. 이들은 용융된 유리를 제조하기 위하여 사용되는 원료(일반적으로 천연 및/또는 순수한 원료)의 배치 내로 어려움없이 재유입할 수 있으며 본 발명에 따라서 정의된 바와 같은 조성물을 수득하기 위하여 재조정한다. 마찬가지로, 본 발명에 따라서 정의되는 바와 같은 사의 폐기물 및/또는 임의로 다른 강화 유리사의 폐기물을 사용할 수 있다. 유리사의 폐기물은 일반적으로 유리사 제조용 부싱하에서 회수되는 권취되지 않은(또는 병진적으로 이동하는 지지체상에서 수집되지 않은) 거부된 유리사로부터 유래되지만 이들은 또한 수득된 제품 가공 완료 스크랩(매트의 절단 단부, 권취된 패키지의 말단 등)으로부터 유래될 수 있으며, 이들 거부된 유리사 및 상기 제품 가공 완료 스크랩은 임의로 처리(예를 들어, 열처리)하여 경우에 따라, 이들에 피복되어 있는 호제를 제거하고 필요에 따라, 본 발명에 따르는 사의 제조용으로 사용되는 다른 원료의 입자 크기에 필적하는 입자 크기를 갖도록 연마한다.

본 발명에 따르는 조성의 용융된 유리를 수득하기 위하여 용융되는 원료의 배치 중에 존재하는 유리사 폐기물의 양은 바람직하게는 배치의 0 내지 35중량%이고, 특히 바람직하게는 배치의 0 내지 25중량%이며, 배치의 5 내지 20중량%를 차지하는 것이 특히 유리하다. 유리사 폐기물을 사용하는 공정이 특히 경제적이며 보다 더 유리한 제조 비용으로, 본 발명에 따라 수득할 수 있도록 한다.

본 발명에 따르는 사로부터 수득한 조성물은 유기 재료 1종 이상 및/또는 무기 재료 1종 이상을 포함하고 유리사를 포함하는데, 상기 유리사의 적어도 일부는 본 발명에 따르는 유리사이다.

임의로, 본 발명에 따르는 유리사를 (예를 들어, 연신 단계 동안) 유기 재료의 필라멘트와 합하여 복합사를 수득할 수 있다. 부연하여, "...를 포함하는 조성을 갖는 유리사"는 본 발명에 따라서, "...를 포함하는 조성의 유리 필라멘트로부터 형성된 사"를 의미하는 것으로 이해되어야 하며, 상기 유리 필라멘트는 필라멘트를 사로 합하기 전에 임의로 유기 필라멘트와 혼합한다.

본 발명에 따르는 유리사에 의해 제공되는 이점은 본 발명을 설명하지만 제한하는 것이 아닌, 다음 실시예를 통하여 더욱 인정될 것이다.

### 실시예 1

본 실시예에서는, 다음 조성을 갖는 용융시킨 유리를 연신시켜 14 $\mu$ m 직경의 유리 필라멘트로 이루어진 유리사를 수득한다.

SiO<sub>2</sub> 60.18중량%

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13.00중량%

CaO 22.00중량%

MgO 2.43중량%

Na<sub>2</sub>O 0.65중량%

K<sub>2</sub>O 0.30중량%

TiO<sub>2</sub> 0.11중량%

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.16중량%

SrO 0.02중량%

F<sub>2</sub> 1.15중량%

상기 유리의 점도는 1341℃의 온도에서 10<sup>2.5</sup>포이즈이고 1255℃에서 10<sup>3</sup>포이즈이다. 또한, 액화 온도는 1180℃이다. 상기 점도 및 온도는 당해 분야의 숙련자에게 숙지된 방법을 이용하여 측정한다.

상기 유리는 또한 통상의 E-유리 조성물과 비교하여 원료 비용 및 제조 비용을 30% 이상 절약할 수 있도록 한다. 또한, 이는 용융시키기에 용이하고 통상의 E-유리 섬유화 설비상에서 섬유화시킬 수 있다.

### 실시예 2

본 실시예에서는, 다음 조성을 갖는 용융시킨 유리를 연신시켜 14μm 직경의 유리 필라멘트로 이루어진 유리사를 수득한다.

SiO<sub>2</sub> 60.82중량%

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 11.70중량%

CaO 21.20중량%

MgO 2.80중량%

Na<sub>2</sub>O 1.10중량%

K<sub>2</sub>O 0.30중량%

TiO<sub>2</sub> 0.10중량%

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.16중량%

SrO 0.02중량%

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.80중량%

상기 유리의 점도는 1351℃의 온도에서 10<sup>2.5</sup>포이즈이고 1262℃에서 10<sup>3</sup>포이즈이다. 또한, 액화 온도는 1180℃이다.

상기 유리는 통상의 E-유리보다 훨씬 더 저렴하고, 이는 용융시키기에 용이하고 통상의 E-유리 섬유화 설비상에서 섬유화시킬 수 있다.

### 비교 실시예

본 실시예에서는, 다음 조성을 갖는 용융시킨 유리를 연신시켜 14μm 직경의 유리 필라멘트로 이루어진 유리사를 수득한다.

SiO<sub>2</sub> 60.80중량%

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12.70중량%

CaO 21.50중량%

MgO 3.20중량%

Na<sub>2</sub>O 0.45중량%

K<sub>2</sub>O 0.10중량%

TiO<sub>2</sub> 0.50중량%

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.30중량%

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.45중량%

상기 유리의 점도는 1382℃의 온도에서 10<sup>2.5</sup>포이즈이다. 또한, 액화 온도는 1200℃이다.

이러한 유리는 선행 실시예의 유리보다 제시된 온도에서 훨씬 더 점성이며 훨씬 더 높은 섬유화 온도를 필요로 한다. 사실, 이 유리는 통상의 E-유리 섬유화 설비상에서 용이하게 섬유화시킬 수 없으며 더 높은 섬유화 온도를 제공할 수 있는 특수 설비를 필요로 한다. 또한, 이 유리는 동일한 조건하에서 선행 실시예의 유리보다 용융시키기가 더욱 어렵다.

본 발명에 따르는 유리는 통상의 E-유리의 통상적인 모든 용도에 유리하게 적합하다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1.

아래에 정의한 제한치 내의 성분을 포함하고, 추가로 기타 성분(들)을 1중량% 미만 포함하며 세 가지 성분 F<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Li<sub>2</sub>O 중 1종 이상을 0.5중량% 초과로 포함하는 조성을 갖는 강화 유리사(reinforcing glass yarn).

SiO<sub>2</sub> 58 내지 62중량%

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 내지 16중량%

CaO 18중량% 초과

MgO 1.5중량% 초과

CaO + MgO 28중량% 미만

Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O + Li<sub>2</sub>O 2중량% 미만

TiO<sub>2</sub> 1.5중량% 미만

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5중량% 미만

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2중량% 미만

F<sub>2</sub> 2중량% 미만

### 청구항 2.

제1항에 있어서, 사를 형성하는 유리의 점도가 1200 내지 1380℃의 온도 범위에서 10<sup>2.5</sup>포이즈이고 1110 내지 1290℃의 온도 범위에서 10<sup>3</sup>포이즈임을 특징으로 하는 강화 유리사.

### 청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 조성 중 CaO와 MgO 함량의 합이 21중량%를 초과하고, CaO와 MgO 함량이 각각 26 및 10 중량%를 초과하지 않음을 특징으로 하는 강화 유리사.

### 청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 아래에 정의한 제한치 내의 성분을 포함하고, 추가로 세 가지 성분 F<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Li<sub>2</sub>O 중 1종 이상을 0.7중량% 초과로 포함하며 기타 성분(들)을 1중량% 미만 포함하는 조성을 가짐을 특징으로 하는 강화 유리사.

SiO<sub>2</sub> 58.5 내지 61중량%

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 11 내지 14중량%

CaO 21 내지 23중량%

MgO 2 내지 3.5중량%

Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O + Li<sub>2</sub>O 0.5 내지 1.8중량%

TiO<sub>2</sub> 0 내지 1중량%

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0 내지 0.4중량%

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.8중량% 이하

F<sub>2</sub> 1.8중량% 이하

### 청구항 5.

제1항에서 정의한 바와 같은 강화 유리사를 포함함을 특징으로 하는, 유리사와 1종 이상의 유기 재료 또는 무기 재료로 제조된 복합물.

### 청구항 6.

용융된 유리의 다수의 스트림을 연신시키고, 이들을 1개 이상의 부싱의 기저에 위치하는 다수의 오리피스로부터 1개 이상의 연속 필라멘트 다발 형태로 유출시킨 다음, 필라멘트를 1개 이상의 사로 합하여 이동식 지지체에서 회수하는, 제1항에서 정의한 바와 같은 강화 유리사의 제조방법.

### 청구항 7.

제6항에 있어서, 부싱(들)내의 오리피스로 공급되는 용융된 유리가 아래에 정의한 제한치 내의 성분을 포함하고, 추가로 기타 성분(들)을 1중량% 미만 포함하며 세 가지 성분  $F_2$ ,  $B_2O_3$  및  $Li_2O$  중 1종 이상을 0.5중량% 초과로 포함하는 조성을 가짐을 특징으로 하는 방법.

$SiO_2$  58 내지 62중량%

$Al_2O_3$  10 내지 16중량%

CaO 18중량% 초과

MgO 1.5중량% 초과

CaO + MgO 28중량% 미만

$Na_2O$  +  $K_2O$  +  $Li_2O$  2중량% 미만

$TiO_2$  1.5중량% 미만

$Fe_2O_3$  0.5중량% 미만

$B_2O_3$  2중량% 미만

$F_2$  2중량% 미만

### 청구항 8.

제6항 또는 제7항에 있어서, 적합한 비율로 혼합되어 있고 적어도 일부가 유리사의 폐기물인 원료로부터 용융된 유리가 수득됨을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 9.

제8항에 있어서, 폐기물이 E 유리사의 폐기물, 제1항에서 정의한 바와 같은 유리사의 폐기물, 또는 이들 둘 다임을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 10.

제8항에 있어서, 폐기물의 함량이 원료의 0 내지 35중량%임을 특징으로 하는 방법.

**청구항 11.**

아래에 정의한 제한치 내의 성분을 포함하고, 추가로 기타 성분(들)을 1중량% 미만 포함하며 세 가지 성분  $F_2$ ,  $B_2O_3$  및  $Li_2O$  중 1종 이상을 0.5중량% 초과로 포함하는, 강화용 유리사 제조용으로 적합한 유리 조성물.

$SiO_2$  58 내지 62중량%

$Al_2O_3$  10 내지 16중량%

CaO 18중량% 초과

MgO 1.5중량% 초과

CaO + MgO 28중량% 미만

$Na_2O$  +  $K_2O$  +  $Li_2O$  2중량% 미만

$TiO_2$  1.5중량% 미만

$Fe_2O_3$  0.5중량% 미만

$B_2O_3$  2중량% 미만

$F_2$  2중량% 미만