



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년08월09일
 (11) 등록번호 10-1887211
 (24) 등록일자 2018년08월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C03C 3/087 (2006.01) C03C 13/06 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
 C03C 3/087 (2013.01)
 C03B 37/01 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7025450
- (22) 출원일자(국제) 2014년02월18일
 심사청구일자 2016년12월28일
- (85) 번역문제출일자 2015년09월16일
- (65) 공개번호 10-2015-0121073
- (43) 공개일자 2015년10월28일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2014/053031
- (87) 국제공개번호 WO 2014/125108
 국제공개일자 2014년08월21일
- (30) 우선권주장
 10 2013 202 565.3 2013년02월18일 독일(DE)
 10 2014 202 850.7 2014년02월17일 독일(DE)
- (56) 선행기술조사문헌
 KR1020020067059 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 에이에스 발미에라스 스티클라 스키에드라
 라트비아 발미에라 엘브이-4201 캄푸 이에라 13
- (72) 발명자
 프라이어스-다임러, 하인쯔-쥬르겐
 독일 01723 빌스트루프 빌스트루퍼가 11
- (74) 대리인
 박장원

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 김은정

(54) 발명의 명칭 **내열성 알루미늄실리케이트 유리 섬유 및 이의 생산을 위한 방법 및 이의 용도**

(57) 요약

본 발명은 다음의 조성물을 가지는 내열성 알루미늄실리케이트 유리섬유에 관한 것이다; 52-60 중량%의 SiO₂, 12-16 중량%의 Al₂O₃, < 0.4 중량%의 Fe₂O₃, 0.03-0.3 중량%의 Na₂O, 0.3-0.7 중량%의 K₂O, 18-24 중량%의 CaO, 0.4-0.8 중량%의 MgO, 1-5 중량%의 TiO₂, 0.5-3 중량%의 BaO, 0-2 중량%의 SrO, 0-3 중량%의 ZrO₂, 0-1 중량%의 CuO이며, 상기 알칼리 금속 산화물들의 총 비율은 최대 1.0 중량%이고, SrO, CuO, ZrO₂ 산화물들의 총 비율은 0.1 내지 4.0 중량%의 범위 내에 존재하며, 상기 내열성 알루미늄실리케이트 유리 섬유는 >760 °C의 전이온도 및 <1260 °C, 좋게는 ≤1230 °C의 섬유 형성 온도를 가진다.

(52) CPC특허분류
C03C 13/06 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

52 - 60 중량%	SiO ₂
14 - 16 중량%	Al ₂ O ₃
< 0.4 중량%	Fe ₂ O ₃
0.03 - 0.3 중량%	Na ₂ O
0.3 - 0.7 중량%	K ₂ O
20 - 22 중량%	CaO
0.4 - 0.8 중량%	MgO
1 - 5 중량%	TiO ₂
0.5 - 3 중량%	BaO
0 - 2 중량%	SrO
0 - 3 중량%	ZrO ₂ ,
0 - 1 중량%	CuO

의 조성물로 이루어진 내열성 알루미늄오실리케이트 유리 섬유로서,

상기 Na₂O 및 K₂O 알칼리 금속 산화물들의 총 분획은 총 중량에서 최대 1.0 중량%이고,

상기 SrO, CuO, ZrO₂ 산화물들의 총 분획은 0.1 내지 4.0 중량%의 범위 내에 존재하며,

상기 내열성 알루미늄오실리케이트 유리 섬유는 >760 °C의 전이온도 및 <1260 °C의 섬유 형성 온도 (10^{3.0} dPa·s의 점도)를 가지고,

760 °C의 온도 스트레치 후 9 내지 15 μm 범위의 직경을 가지는 상기 유리 섬유의 남아있는 잔류 강도는 상온에서의 초기 인열 강도와 비교하여 10% 내지 15%의 범위 내인 것인, 내열성 알루미늄오실리케이트 유리 섬유.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 유리 섬유는 0.25 중량%의 최대 분획으로 Na₂O를 가지는 것을 특징으로 하는 것인, 내열성 알루미늄오실리케이트 유리 섬유.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 유리 섬유는 54.0 내지 58.0 중량%의 범위 내 분획으로 SiO₂를 가지는 것을 특징으로 하는 것인, 내열성 알루미늄오실리케이트 유리 섬유.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 유리 섬유는 0.5 내지 0.8 중량%의 범위 내 분획으로 MgO 및 최대 0.3 중량%의 분획으로 Fe₂O₃를 가지는 것을 특징으로 하는 것인, 내열성 알루미늄오실리케이트 유리 섬유.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 유리 섬유는 필라멘트 형태 또는 스테이플 섬유의 형태로 존재하는 것을 특징으로 하는

것인, 내열성 알루미늄실리케이트 유리 섬유.

청구항 6

다음의 단계들을 포함하는 제1항 내지 제5항 중 어느 하나의 항의 내열성 알루미늄실리케이트 유리 섬유의 생산 방법:

a. 다음의 산화물 분획들을 가지는 유리 용융물(glass melt)의 제조 단계로서:

52 내지 60 중량%	SiO ₂
14 내지 16 중량%	Al ₂ O ₃
< 0.4 중량%	Fe ₂ O ₃
0.03 내지 0.3 중량%	Na ₂ O
0.3 내지 0.7 중량%	K ₂ O
20 내지 22 중량%	CaO
0.4 내지 0.8 중량%	MgO
1 내지 5 중량%	TiO ₂
0.5 내지 3 중량%	BaO
0 내지 2 중량%	SrO
0 내지 3 중량%	ZrO ₂ ,
0 내지 1 중량%	CuO

상기 Na₂O 및 K₂O 알칼리 금속 산화물들의 총 분획은 총 중량에서 최대 1.0 중량%이고,

상기 SrO, CuO, ZrO₂ 산화물들의 총 분획은 0.1 내지 4.0 중량%의 범위 내에 존재하며,

b. 상기 용융물을 필라멘트 또는 스테이플 섬유로 변형시키는 단계,

c. 상기 단계 b.에서 얻은 필라멘트 또는 스테이플 섬유를 냉각시키는 단계,

d. 상기 단계 c.에서 얻은 냉각된 필라멘트를 실을 잣도록 감거나 또는 직물(textiles)을 제조하는 단계,

e. 상기 단계 d.에서 얻은 감겨진 필라멘트나 직물 또는 단계 c.에서 얻은 냉각된 스테이플 섬유를 건조시키는 단계.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 유리 용융물을 제조하는 경우 BaO의 총 분획 중 하나의 분획이 0.4 중량%의 분획인 황산 바륨으로서 첨가되는 것을 특징으로 하는 것인, 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 유리 용융물로부터 얻어지는 필라멘트 및 스테이플 섬유는 사이징제에 의해 처리되는 것을 특징으로 하는 것인, 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 사이징제는 무기물을 포함하는 것을 특징으로 하는 것인, 방법.

청구항 10

높은 인장 유리 섬유, 연사(twine), 플리스(fleece), 천(fabric) 또는 직물, 또는 촉매, 필터 또는 다른 섬유

제품을 위한 천의 생산을 위한 제1항 내지 제5항 중 어느 하나의 항의 내열성 알루미늄실리케이트 유리 섬유.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 직물은 열적으로 호발되고 마무리(finish) 처리된 내열성 알루미늄실리케이트 유리 섬유로 이루어진 것을 특징으로 하는 것인, 내열성 알루미늄실리케이트 유리 섬유.

청구항 12

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 내열성 알루미늄실리케이트 유리 섬유 및 이의 생산을 위한 방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고온 세그먼트(segment)에 많은 무기섬유들이 존재한다. 예들로는 실리카 섬유, 유리 섬유, 세라믹 섬유, 생분해성 섬유, 다결정성 섬유 및 석영 섬유를 포함한다. 내열성 섬유는 고온이 조절될 필요가 있는 어느 경우에서나 이용된다. 더 나아가, 건물 내 소방(fire protection)이 적용의 하나의 분야이다. 금광석, 철 및 알루미늄 생산을 위한 거대 산업 구조 설비 및 산업 용광로에서의 용도 외에도, 당업자는 또한 가전 제품, 자동차 산업, 뿐만 아니라 항공우주 산업 같은 분야에서 갈수록 더 많이 내열성 유리 섬유 사용을 알 수 있다.

[0003] 현대 첨단 기술 적용들에서, 열적 절연 및/또는 분리의 기능 외에도, 섬유는 또한 플라스틱 및 콘크리트의 강화에 점점 더 중요한 역할을 하고 있다. 본 명세서에서 이용되는 강화 섬유는 둘러싸인 매체와 좀더 좋은 결합을 위해 기능화된 표면과 함께, 높은 인장 강도를 가져야만 한다.

[0004] 많은 섬유 물질들이 방직사(yarn), 연사(twine), 직물(weaves) 및 다른 천(fabric)을 위한 섬유 물질을 위한 방법들 같은 직물 방법들에 의해 추가적으로 가공된다. 여기서도, 상술한 제품들이 강화를 위해 주로 이용되기 때문에 기계적인 파라미터들이 매우 중요하다.

[0005] 내열성 미네랄 섬유는 대부분 40 중량% 이상의 SiO₂의 중량 분획과 함께 SiO₂, Al₂O₃ 및 CaO 산화물들로 구성된다. 적용 분야에 따라, 섬유는 알칼리 및 알칼리 토금속 산화물들(예컨대, Li₂O, Na₂O, K₂O, MgO, CaO) 및 전이 금속 산화물들(예컨대, TiO₂, ZrO₂ 및 Y₂O₃)의 첨가에 의해 화학적 조성에서 특이적으로 변형될 수 있다. 당업자는 알루미늄 실리케이트 섬유 또는 RCF (refractory ceramic fiber), 고온 유리 섬유, AES (biosoluble fibers), 스펀 공정을 통해 제조된 다결정성 섬유, 및 실리케이트 섬유를 대체적으로 구별한다.

[0006] 유리 섬유의 생산을 위해, 당업자는 원료 베이스를 나타내는 지시와 함께 유리 원료, 재활용된 유리, 화산석 또는 석회를 이용한다. 유리 및 돌 혼합물들의 용융물은 기본적으로 유리 섬유의 생산을 위한 4개의 다른 방법들을 이용하여 섬유 형성 장치를 통해 5 내지 30 μm의 직경을 가진 섬유로 가공된다. 상기 필라멘트들이 백 이상으로 구성된 다발로 형성되어 드럼 위로 끌어당겨지는데, 소위 실을 잣는 것(spin thread)이다.

[0007] 노즐 드로잉 공정(drawing process)에서, 균질하게 용융된 유리 덩어리는 백금 노즐 통의 수백 개의 노즐 구멍을 통해 끊임없이 흘러간다. 중력과 인장력을 이용하여, 5 내지 30 μm의 직경을 가진 유리 섬유들을 생산한다. 중력 덕분에, 보충하는 유리 용융물의 양이 일정하게 유지되고, 드로잉 속도를 다양하게 함으로써, 상기 유리 필라멘트의 직경을 조절할 수 있다. 출현하는 필라멘트들을 대류 냉각 또는 물에 의한 냉각의 작동 하에서 냉각시키고 드럼 상에 감는다. 와인딩(winding) 공정 전에, 상기 필라멘트들을 코팅한다.

[0008] 막대(rod) 드로잉 공정에서, 2 내지 8 mm의 직경을 가진 여러 개의 유리 막대를 함께 묶어 고정하고 부드러운 때까지 토치 불꽃으로 더 낮은 말단을 가열한다. 상기 유리 막대의 더 낮은 말단에서 용융된 끈적이는 유리를 중력 및 인장력에 의해 유리 실로 뽑아낸다. 종게는 유리 섬유 플리스 및 직물 유리 방직사는 상기 막대 드로잉 공정에 의해 제조된다.

[0009] 원심분리 공정에서, 상기 유리 용융물은 기류의 활동 하에서 원심력에 의해 미네랄 섬유로 해체되어 수득 챔버 또는 중력 샤프트에서 원료 펠트로서 수득된다.

- [0010] 노즐 분출 방법을 이용하여, 매우 가늘고 짧은 유리 섬유를 얻을 수 있다. 여기에서 상기 유리 용융물을 고압 및 100 m/s까지의 속도로 상기 용융물 통의 하단 노즐로 밀어넣는다. 상기 섬유는 여기에서 짧은 조각들로 파괴된다.
- [0011] 천연적으로 부서지기 쉬운 유리는 얇은 실로 뽑아진 경우 상온에서 높은 유연성 및 인장 강도를 가진다. 아라미드 섬유 또는 탄소 섬유와 다르게, 유리 섬유는 비정질 구조를 특징으로 한다. 치밀한 창유리에서처럼, 분자 배향이 불규칙하다. 따라서 유리는 응결된 액체로서 간주될 수 있다. 유리 온도 또는 전이온도(T_g)로 알려진 어떤 온도를 넘은 후에, 상기 네트워크의 디커플링(decoupling)이 일어나고, 그 결과 유리 마다 형태 안정성에서의 변화를 겪는다. 이러한 공정에서, 전체적 또는 부분적으로 비정질성 부위들이 고무-탄성 및 높은 점도 상태로 변화한다. 상기 전이온도를 초과하는 경우, 비정질성 유리 섬유의 강도 및 견고함이 유의하게 하락한다.
- [0012] 당업자는 정의상 유리의 전이 부위의 위치를 식별하는데 이용되는 온도로서 상기 용어 "전이온도"(T_g)를 이해한다. 상기 전이온도는 고체화된 유리의 부서지기 쉬운-탄성 행동과 부드러워진 유리의 점소성 행동 간의 경계이다. 평균적으로 상기 전이온도는 $10^{13.3}$ dPa · s의 점도에 위치하고 DIN ISO 7884-8:1998-02에 따라 결정될 수 있다. 이에 상기 전이 부위는 탄성-부서지기 쉬운 행동으로부터 높은 점도의 액체 거동으로의 유리의 전이를 형성한다. 유리의 길이에서의 변화는 소위 전이 부위 위쪽에서 더 크며, 전위 부위의 평균 값은 전이점(T_g) 아래 보다는 전이점에 의해 특징지어진다.
- [0013] 그 결과, 유리 타입은 상기 전이온도 이상에서 높은 점성을 보이고 유체가기 때문에 유리 타입은 상기 전이온도 미만에서만 기계적 응력(stress)을 견딜 수 있다. 따라서, 증가된 내열성을 가져야만 하는 제품을 위해 높은 전이온도를 특징으로 하는 유리 섬유에 대한 수많은 요구가 있다.
- [0014] WO 96/39362 및 DE 2 320 720 A1은 유리 섬유의 생산을 위한 봉산 및 불소가 없는 유리 혼합물을 기재하고 있는데, E 유리에 기반된 유리 섬유의 생산과 비교하여 환경적인 부담이 최소화된다. 여전히 E 유리 타입의 특성, 용융(melting) 및 공정 조건을 달성하기 위해, 최소 2.0 중량%의 CaO 또는 TiO_2 산화물들에 대한 대체물로서 높은 분획의 MgO가 상기 유리 혼합물에 첨가된다. 여전히 높은 분획의 MgO로 인해, 그러한 유리 조성물은 혼합된 결정을 형성하는 강한 경향성을 가져 상기 결과적인 유리 타입이 거친 결정 구조를 가진다. 좋지 못한 화학적 및 열적 내성 뿐 아니라 응력 균열(stress cracks)에 대한 경향은 상술한 유리 타입들이 가진 단점이다.
- [0015] US 3,847,627 A는 17 내지 24 중량%의 범위에서의 큰 CaO 함량 및 1.5 내지 4.0 중량%의 범위에서의 MgO 함량을 가지는 유리 조성물을 개시하고 있는데, 상기 조성물의 섬유 형성온도는 적어도 1228 °C의 온도를 가진다. 상기 전이온도에 대한 어떠한 값도 이러한 문서에서 발견되지 않는다.
- [0016] EP 2 321 231 A1으로부터 Fe_2O_3 의 저 분획이지만, Cr_2O_3 의 택일적인 부가에 기반되어 좋은 광 투과도/굴절 지수를 가지는 고온 및 화학적 내성의 유리 섬유가 알려져 있다. 상기 기재된 유리 조성물의 내열성은 약 760 °C 근처이다. 상기 내열성은 수많은 적용을 위해 충분하지 않다. 추가적인 단점은 1270 °C를 넘는 유리 섬유의 생산에 요구되는 섬유 형성 온도이다.
- [0017] 현재, 760°C를 상당히 초과하는 전이온도를 갖는 두 가지 타입의 유리 섬유가 상업적으로 알려져 있다.
- [0018] 먼저 소위 S-유리 섬유 또는 HM-유리 섬유가 있는데, 이들은 높은 강도 및 높은 E 모듈러스에 의해 특징지어지고, 이에 따라 이들의 강도 특히 견고함(rigidity)에 대한 상당히 높은 요구에 따라 구조적 부품(parts)의 강화에 이용될 수 있다. 단점으로서, 일부 유리 타입을 위해 매우 순수하고 비싼 산화물들이 일반적인 유리 원료 대신에 이용되며, 동시에 약 1700 °C 근처의 이러한 산화물 혼합물의 높은 용융 온도는 유리 용융 통(glass melting vats) 및 이의 구성 부품의 증가된 부식을 야기한다. 한편으로는 높아진 부식은 상기 유리 용융 통의 사용 기간을 짧게 하고 다른 한편으로는 나쁜 유리 질을 야기하여, 특수한 용융 방법들을 필요로 한다.
- [0019] 용융 통의 구성 부품의 경제적으로 매력적인 수명을 달성하기 위해, 유리 조성물의 용융 온도는 1400 °C 미만이어야 한다. 하지만, 현재 알려진 유리 조성물은, 용융 온도가 낮춰지는 경우 유리의 내열성에 대한 특징적인 전이온도도 낮아지는 단점을 가진다.
- [0020] 한편, E 유리 및 특이적 유리 섬유 양자로부터 만들어지는 화학적으로 후처리된(after-treated) 내열성 유리 섬유가 알려져 있다. 상기 화학적 처리 전 특수한 유리 섬유는 주로 SiO_2 및 Na_2O 로 구성된다. 추가적인 단계들에서, 어떤 산화물(Na_2O)이 뜨거운 산에서 오랜 시간 동안 상기 유리 섬유들로부터 전체적 또는 부분적으로 추출된

후, 중화되고 화학적으로 후처리된 후 마무리된다. 그러한 후처리된 유리 섬유에 1000℃의 온도까지 스트레스를 가할 수 있다. 복잡한 제조 공정으로 인해, 그러한 유리 타입들을 생산하는 데 많은 비용이 든다.

[0021] 그러므로, 개선된 특성을 가지는 내열성 알루미늄오실리케이트 유리 섬유에 대한 증가된 요구가 지속적으로 존재한다. 특히, 통상적인 C, E 및 ECR 유리 타입들 간 그리고 한편으로는 많은 비용이 드는 화학적으로 후처리된 유리 타입들 간의 내열성의 측면에서 차이(gap)를 없애고, 다른 한편으로는 1000 ℃의 온도까지 스트레스될 수 있는 내열성 알루미늄오실리케이트 유리 섬유를 제공하기 위한 필요가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0022] 따라서, 본 발명이 해결하고자 제안하는 문제는 >760 ℃의 전이온도를 특징으로 하며, 액체 온도(T_l) 뿐 아니라 용융 온도(T_s) 및 섬유 형성 온도(T_f)를 가능한 한 낮은 내열성 알루미늄오실리케이트 유리 섬유를 제공하는 것이다. 배출 방식을 위해, 붕소 및 불소 화합물의 사용이 회피될 것이다.

과제의 해결 수단

[0023] 본 발명에 따르면, 상기 문제는 다음의 조성물을 가지는 내열성 알루미늄오실리케이트 유리 섬유에 의해 해결된다:

[0024]	45 - 61 중량%	SiO ₂
[0025]	12 - 25 중량%	Al ₂ O ₃
[0026]	0.15 - 0.6 중량%	Fe ₂ O ₃
[0027]	0.03 - 0.6 중량%	Na ₂ O
[0028]	0.3 - 1.2 중량%	K ₂ O
[0029]	16 - 30 중량%	CaO
[0030]	0.4 - 0.8 중량%	MgO
[0031]	1 - 10 중량%	TiO ₂
[0032]	0.5 - 5 중량%	BaO
[0033]	0 - 10 중량%	SrO
[0034]	0 - 8 중량%	CuO
[0035]	0 - 5 중량%	ZrO ₂ ,

[0036] 상기 SrO, CuO, ZrO₂ 산화물들 중 최소 하나가 존재한다. 특정 산화물과 관련하여, 0 중량%(wt.%)의 분획은 상기 산화물이 검출 한계 미만의 분획으로 존재할 수 있다는 것을 의미한다. 상기 원료 또는 공정 기술과 관계된 불순물은 이로부터 배제된다.

[0037] 상기 내열성 알루미늄오실리케이트 유리 섬유는 산화붕소(boroxide)를 포함하는 원료의 첨가 없이 용융되는 부산이 결핍된 조성물로 구성된다.

[0038] 놀랍게도, 상기 알루미늄오실리케이트 유리 섬유의 비정질 SiO₂ 네트워크가 특히 스트론튬 및/또는 구리 및/또는 지르코늄 원자를 도핑(doping)함으로써 영향받을 수 있어 상기 물질의 물리적 파라미터, 특히 전이온도(T_g), 용융 온도(T_s) 및 섬유 형성 온도(T_f)에서의 변화를 초래한다는 것이 밝혀졌다. 상술한 산화물의 언급된 중량 분획은 당업계에 알려진 유리 섬유들(E 유리, ECR 유리 및 C 유리)과 비교하여 특히 본 발명의 유리 섬유의 기계적 특징(예컨대, 인장 강도, 탄성률, 탄성, 연신율(elongation), 파괴 강도(breaking strength), 유연성(flexibility), 등)을 증가시키기에 적합한 것으로 증명되었다.

- [0039] 상기 용융물의 냉각 하에서, 외래 이온을 이용한 비정질 SiO₂ 네트워크의 도핑은 준안정성 비정질 변형으로부터 에너지-선호되는 결정성 변형으로의 전이를 방해한다. 놀랍게도, 스트론튬 및/또는 구리 및/또는 바륨 원자 같은 네트워크 변형인자(transformers)와의 도핑은 이를 위해 특히 유용한 것으로 증명되었다.
- [0040] 상기 언급된 네트워크 변형인자들과 알려진 유리 조성물의 SiO₂ 네트워크의 도핑에 의해, T_g는 760 °C를 초과하여 증가될 수 있으며, 동시에 T_s 및 T_f는 낮춰지거나 또는 일정하게 유지될 수 있다. 상기 선택된 조성물 덕분에, 그러한 유리 용융은 낮은 온도에서 연속적인 유리 섬유 생산에 적합하다.
- [0041] ZrO₂의 첨가는 Al₂O₃보다 더 높은 전이온도를 증가시키지만, 동시에 용융 온도도 높인다.
- [0042] 놀랍게도, 전이온도는 CaO, SrO 및 BaO 산화물들에 의해 거의 영향받지 않지만, SiO₂, Al₂O₃, MgO, ZrO₂ 및 TiO₂ 산화물들은 상기 전이온도를 증가시키는 것이 밝혀졌다. 반면에, Na₂O, K₂O 및 CuO 산화물들은 적은 양에서조차도 상기 전이온도를 매우 많이 낮춘다.
- [0043] 더 나아가, SiO₂, Al₂O₃ 및 ZrO₂ 산화물들은 용융 온도 T_s 및 섬유 형성 온도 T_f를 높인다는 것이 알려졌다. 대조적으로, 원료를 통해 영향 없이 유리 내로 유입되는 Fe₂O₃ 산화물은 전이온도 뿐 아니라 용융 온도 T_s 및 섬유 형성 온도 T_f 모두를 낮춘다.
- [0044] TiO₂의 첨가는 전이온도를 높이고 섬유 형성 온도 및 용융 온도를 낮춘다.
- [0045] 한편, CuO의 첨가된 분획은 T_s 및 T_f의 저하에 기여한다.
- [0046] SiO₂를 훼손시키는 ZrO₂는 T_g 뿐 아니라, 용융 온도 및 섬유 형성 온도를 높인다.
- [0047] 본 발명의 유리 섬유는 필라멘트의 형태 및 스테이플 섬유(staple fibers)의 형태에서 모두 존재할 수 있다.
- [0048] 본 발명의 유리 섬유의 섬유 직경은 종게는 5 - 30 μm, 특히 종게는 5 - 25 μm이다.
- [0049] 본 발명의 하나의 구현예에 따르면, 알루미늄노실리케이트 유리 섬유는 종게는 1 - 8 중량%의 SrO, 특히 2 - 6 중량%의 SrO 및/또는 종게는 0.5 - 6 중량%의 CuO, 특히 0 - 1.0 중량%의 CuO, 및/또는 종게는 3 중량%의 ZrO₂, 특히 0 - 2.0 중량%의 SrO를 포함한다.
- [0050] 본 발명의 선호되는 구현예에서, 본 발명의 알루미늄노실리케이트 유리 섬유의 조성물은 다음의 산화물 분획(전체적인 조성물의 측면에서)을 가진다:
- | | | |
|--------|----------------|--------------------------------|
| [0051] | 52 - 60 중량% | SiO ₂ |
| [0052] | 12 - 16 중량% | Al ₂ O ₃ |
| [0053] | < 0.4 중량% | Fe ₂ O ₃ |
| [0054] | 0.03 - 0.3 중량% | Na ₂ O |
| [0055] | 0.3 - 0.7 중량% | K ₂ O |
| [0056] | 18 - 24 중량% | CaO |
| [0057] | 0.4 - 0.8 중량% | MgO |
| [0058] | 1 - 5 중량% | TiO ₂ |
| [0059] | 0.5 - 3 중량% | BaO |
| [0060] | 0 - 2 중량% | SrO |
| [0061] | 0 - 3 중량% | ZrO ₂ , |
| [0062] | 0 - 1 중량% | CuO |

- [0063] 상기 Na₂O 및 K₂O 알칼리 금속 산화물들의 총 분획은 총 중량에서 최대 1.0 중량%이고,
- [0064] 상기 SrO, CuO, ZrO₂ 산화물들의 총 분획은 0.1 내지 4.0 중량%의 범위 내에 존재하며,
- [0065] 상기 내열성 알루미늄오실리케이트 유리 섬유는 >760 °C의 전이온도 및 <1260 °C, 총계는 ≤1230 °C의 섬유 형성 온도(10^{3.0} dPa · s의 점도)를 가진다.
- [0066] 본 발명에 따른 알루미늄오실리케이트 유리 섬유는 생산 후 다음의 특징을 가진다:
 - [0067] a) 전이온도 >760 °C
 - [0068] b) 섬유 형성 온도 <1260 °C, 총계는 ≤1230 °C,
 - [0069] c) 용융 온도 <1400 °C.
- [0070] 놀랍게도, 본 발명에 따른 유리 섬유 및 상기 유리 섬유의 생산 후 만들어진 천의 초기 인열 강도(tear strength)는 당업계에 알려진 E 유리 타입 및 ECR 유리 타입의 초기 인열 강도보다 약 15% 이상이다.
- [0071] 9 내지 15 μm의 직경을 가지는 본 발명의 유리 섬유 및 상기 유리 섬유로부터 만들어진 천의, 760 °C의 온도 스트레치 후 남아있는 잔류 강도(상대적 잔류 인열 강도)는 상온에서의 초기 인열 강도와 비교하여 10% 내지 15%의 범위에서 특히 유리하다.
- [0072] 강도(Strength)는 물질이 소성 변형(plastic deformation)에서 나타내는 기계적 저항성을 보여주는 물성이다. 본 발명에 따르면, 강도는 인장 강도를 의미한다. 상기 인장 강도는 파괴 없는 인장 응력(tensile stress)에 대한 상기 유리 섬유의 가장 높은 저항성이다. 최대 힘에서 인장 강도 및 연신율(elongation)을 당업자에게 익숙한 인장 시험(pull test)으로 측정한다.
- [0073] 정의에 따라, 잔류 인열 강도는 열적 또는 화학적 스트레치 후, 유리 섬유 또는 이로부터 형성되는 천의 잔류 인장 강도이다. 유리 섬유 또는 이로부터 형성되는 천의 열적 또는 화학적 스트레치 후 상기 남아있는 잔류 인열 강도 (상대적인 잔류 인열 강도)는 상기 유리 섬유 또는 천의 초기 인열 강도에 대한 백분율로서 나타낼 수 있다.
- [0074] 유리 섬유 또는 이로부터 형성되는 천의 잔류 인열 강도는 상기 유리 섬유 또는 천이 파단될 때까지 일정한 속도의 피드(feed)의 활동 하에서 적합한 인장 테스트 기계에서 클램핑함으로써 온도 스트레치(stress) 전 및 후에 결정한다.
- [0075] 온도 처리에 있어서, 테스트 천 스트립(5 x 30 cm)을 열적 캐비닛에서 1시간 동안 일정한 온도에 노출한다. 냉각 후, 이러한 테스트 천의 뉴턴 힘 및 밀리미터 길이에서의 그 변화를 측정함으로써 상기 인열 강도를 결정한다.
- [0076] 열적 스트레치 없는 상기 테스트 천의 초기 강도 및 열-처리된 테스트 천의 인열 강도를 결정한다. 상대적인 잔류 인열 강도는 상기 비-열-처리된 테스트 천의 초기 강도에 대한 상기 열-처리된 테스트 천의 인열 강도의 백분율 비율로부터 나온다.
- [0077] 더욱이, 놀랍게도, SrO, ZrO₂, 및/또는 CuO 산화물들을 포함하는 본 발명의 조성물을 가지는 알루미늄오실리케이트 유리 섬유가 알칼리에 대해 우수한 저항성을 가진다는 것이 밝혀졌다.
- [0078] 유리 섬유의 알칼리 저항성을 결정하는 방법은 당업자에게 매우 익숙하고 ETAG 004 (렌더링을 가지는 외부 열적 절연 복합체 시스템(External Thermal Insulation Composite Systems with Rendering) - Edition 08/2011 - 장기 측정) 또는 DIN EN 13496:1999-06 (단기 측정) 같은 상응하는 가이드라인에서 알 수 있다.
- [0079] 본 발명에 따른 조성물의 알루미늄오실리케이트 유리 섬유의 천은 유리하게도 단기(short-term) 알칼리 처리 후 최소 70%의 잔류 인열 강도 (DIN EN 13496:1999-06에 따라) 및 장기(long-term) 알칼리 처리 후 최소 65%의 잔류 인열 강도 (ETAG 004에 따라)를 가진다.
- [0080] Na₂O 및 K₂O는 수용성 산화물이어서 전이온도 T_g의 원치 않는 저하를 초래한다는 것이 밝혀졌다. 본 발명의 선호되는 구현예에서, 본 발명에 따른 유리 조성물은 1.0 중량%의 최대 조합된 분획과 함께 Na₂O 및 K₂O 알칼리 금속 산화물을 가진다. 총계는, 본 발명의 유리 조성물은 0.25 중량%의 최대 분획과 함께 Na₂O 알칼리 금속 산화물을

가진다.

- [0081] 하지만, 복잡한 인자(complicating factor)로서, 대부분의 산화물들이 서로 반응하여 본 발명의 유리 조성물 내 개별 산화물의 효과가 이들의 분획에 매우 크게 의존적이라는 것이 밝혀졌다. 따라서 본 발명의 알루미늄실리케이트 유리 섬유는 특히 선호되는 유리 조성물은 (전체 조성물의 측면에서) SiO₂의 분획이 54.0 내지 58.0 중량%의 범위로 존재하는 것을 특징으로 한다.
- [0082] 본 발명의 알루미늄실리케이트 유리 섬유는 특히 선호되는 유리 조성물은 14.0과 16.0 중량%의 범위 내 Al₂O₃의 분획 및 20.0 내지 22.0 중량%의 범위 내 CaO의 분획을 가진다.
- [0083] 동일한 맥락에서, 본 발명에 따른 유리 조성물은 요구되는 MgO 및 Fe₂O₃ 산화물들, 총계는 0.5 및 0.8 중량%의 범위 내 MgO의 분획 및 최대 0.3 중량%의 Fe₂O₃의 분획을 가진다.
- [0084] 본 발명의 특히 유리한 구현예에서, 본 발명의 유리 조성물은 4.0 내지 6.0 중량%의 범위 내 총 분획과 조합된 TiO₂ 및 BaO 산화물을 가진다.
- [0085] 특히 선호되는 유리 조성물과 함께 본 발명에 따른 유리 섬유는 최소 765 °C, 특히 가장 유리하게는 최소 770 °C의 전이온도를 가진다. 높은 전이온도 덕분에, 본 발명의 유리 섬유는 더 높은 스트레스를 특히 안정맞춤으로 견딜 수 있다.
- [0086] 동시에, 본 발명에 따른 유리 조성물은 효율적으로 용융되고 유리 섬유로 제조될 수 있다.
- [0087] 유리의 온도 스트레스는 근본적으로 SiO₂ 네트워크에서 결점의 형성을 초래한다. 상기 SiO₂ 네트워크에 대한 이러한 구조적 손상은 상온으로 냉각된 후에도 그대로 남아있다.
- [0088] 본 발명에 따른 산화물들의 조성물 덕분에, 760 °C의 온도 스트레스 후 상기 용융물로부터 얻어지는 유리 필라멘트는 동일한 온도 스트레스 후 E 유리, ECR 유리 및 C 유리의 인열 강도와 동일하거나 또는 이보다 더 높은 잔류 인열 강도를 특징으로 한다.
- [0089] 760 °C의 온도 스트레스 후 본 발명에 따른 내열성 알루미늄실리케이트 유리 섬유는 당업계에서 알려진 유리 섬유(E 유리, ECR 유리 및 C 유리)보다 SiO₂ 네트워크에 대한 덜한 구조적 손상을 가진다. 따라서 본 발명에 따른 알루미늄실리케이트 유리 섬유는 온도 스트레스 없는 상온에서의 초기 강도 (초기 인열 강도)와 관련하여 760 °C의 온도 스트레스 후에 최소 10%의 잔류 인열 강도를 특징으로 한다.
- [0090] 본 발명의 유리 섬유는 필라멘트 형태 및 스테이플 섬유의 형태 모두로 존재할 수 있다.
- [0091] 또한 본 발명은 다음의 단계를 가지는 내열성 알루미늄실리케이트 유리 섬유의 생산방법에 관한 것이다:
- [0092] a. 다음의 산화물 분획들을 가지는 유리 용융물(glass melt)의 제조 단계로서:
- [0093] 45 - 61 중량% SiO₂
- [0094] 12 - 25 중량% Al₂O₃
- [0095] 0.15 - 0.6 중량% Fe₂O₃
- [0096] 0.03 - 0.6 중량% Na₂O
- [0097] 0.3 - 1.2 중량% K₂O
- [0098] 16 - 30 중량% CaO
- [0099] 0.4 - 0.8 중량% MgO
- [0100] 1 - 10 중량% TiO₂
- [0101] 0.5 - 5 중량% BaO
- [0102] 0 - 10 중량% SrO

- [0103] 0 - 8 중량% CuO
- [0104] 0 - 5 중량% ZrO₂,
- [0105] 상기 SrO, CuO, ZrO₂ 산화물들 중 최소 하나가 존재하는 단계.
- [0106] b. 상기 용융물을 필라멘트 또는 스테이플 섬유로 변형시키는 단계,
- [0107] c. 상기 결과적인 필라멘트 또는 스테이플 섬유를 냉각시키는 단계,
- [0108] d. 상기 필라멘트를 실을 잣도록 감거나(spin threads) 또는 직물(textiles)을 제조하는 단계,
- [0109] e. 상기 결과적인 필라멘트 또는 스테이플 섬유 또는 직물을 건조시키는 단계.
- [0110] 본 발명에 따른 방법은 내열성 유리 섬유가 760 °C의 온도 스트레스 후 실(threads) 및 천의 잔류 강도가 상온에서의 초기 강도와 비교하여 10% 이도록 생산된다는 장점을 가진다.
- [0111] 현재, 9 내지 15 μm 사이 범위의 직경을 가지는 본 발명의 유리 섬유 및 760 °C의 온도 스트레스 후 이로부터 제조되는 천의 잔류 인열 강도가 상온에서 초기 인열 강도와 비교하여 10% 및 15% 사이의 범위 내에 있다는 것이 유리하다는 것이 이미 밝혀졌다.
- [0112] 본 발명은 용융 온도 (T_s), 액체화 온도 (T_l) 및 섬유 형성 온도 (T_f)가 섬유 제조에 있어서 경제적인 생산 및 안정적인 공정을 위해 낮춰지는 추가적인 장점을 가진다.
- [0113] 따라서, 본 발명에 따른 유리 조성물은 다음의 특성을 가진다:
- [0114] a) 전이온도 >760 °C,
- [0115] b) 섬유 형성 온도 <1260 °C,
- [0116] c) 용융 온도 <1400 °C.
- [0117] 하나의 방법이 내열성 유리 섬유의 생산을 위한 본 발명의 방법의 하나의 특히 유용한 구현예라는 것이 밝혀졌고, 상기 방법에서
- [0118] a. (전체적인 조성물의 측면에서) 다음의 산화물 분획들을 가지도록 유리 용융물이 제조된다:
- [0119] 52 - 60 중량% SiO₂
- [0120] 12 - 16 중량% Al₂O₃
- [0121] < 0.4 중량% Fe₂O₃
- [0122] 0.03 - 0.3 중량% Na₂O
- [0123] 0.3 - 0.7 중량% K₂O
- [0124] 18 - 24 중량% CaO
- [0125] 0.4 - 0.8 중량% MgO
- [0126] 1 - 5 중량% TiO₂
- [0127] 0.5 - 3 중량% BaO
- [0128] 0 - 2 중량% SrO
- [0129] 0 - 3 중량% ZrO₂,
- [0130] 0 - 1 중량% CuO
- [0131] 상기 Na₂O 및 K₂O 알칼리 금속 산화물들의 총 분획은 총 중량에서 최대 1.0 중량%이고,
- [0132] 상기 SrO, CuO, ZrO₂ 산화물들의 총 분획은 0.1 내지 4.0 중량%의 범위 내에 존재하며,

- [0133] 상기 내열성 알루미늄노실리케이트 유리 섬유는 >760℃의 전이온도 및 <1260℃의 섬유 형성 온도를 가지고,
- [0134] 다음 단계가 실시된다:
- [0135] b. 상기 용융물을 필라멘트 또는 스테이플 섬유로 변형시키는 단계,
- [0136] c. 상기 결과적인 필라멘트 또는 스테이플 섬유를 냉각시키는 단계,
- [0137] d. 상기 필라멘트를 실을 잣도록 감거나 또는 직물을 제조하는 단계,
- [0138] e. 상기 결과적인 필라멘트 또는 스테이플 섬유 또는 직물을 건조시키는 단계.
- [0139] 놀랍게도, 본 발명에 따른 SrO의 분획 덕분에 상기 유리 용융물의 점도(viscosity)은 T_s 및 T_f 에 대한 높은 온도에서 저하되고, 이에 따라 상기 유리 용융물의 흐름 거동 (유동학)이 이롭게 개선된다는 것이 밝혀졌다.
- [0140] 본 발명에 따른 TiO_2 의 분획은 상기 유리 조성물의 용융 온도를 낮추는 것이 뜻밖에도 밝혀졌다. 더욱이, TiO_2 , SrO 및 CuO는 더 높은 온도에서 유동(flux)에 유리하게 기능하여, 낮은 온도 영역(전이 영역 T_g)에서 유리 조성물의 점도를 증가시킨다. TiO_2 의 너무 높은 분획은 원하지 않은 결정화를 유발할 수 있기 때문에 불리한 것처럼 보인다.
- [0141] 본 발명의 하나의 특히 선호되는 구현예에서, 본 발명에 따른 유리 조성물은 1 내지 5 중량%, 가장 좋게는 2.5 내지 3.5 중량%의 분획으로 TiO_2 를 가진다.
- [0142] 좋게는, 본 발명에 따른 유리 용융물은 0.25 중량%의 최대 분획으로 알칼리 금속 산화물 Na_2O 를 가진다.
- [0143] 따라서 본 발명의 유리 용융물의 특히 선호되는 조성물은 (전체적인 조성물의 측면에서) SiO_2 의 분획이 54.0 내지 58.0 중량% 범위로 존재하는 것을 특징으로 한다.
- [0144] 특히 좋게는, 본 발명에 따른 유리 용융물의 조성물은 14.0 및 16.0 중량%의 범위 내 Al_2O_3 의 분획 및 20.0 내지 22.0 중량%의 범위 내 CaO의 분획을 가진다.
- [0145] 본 발명의 유리 용융물은 요구되는 MgO 및 Fe_2O_3 산화물들, 좋게는 0.5 내지 0.8 중량%의 범위 내 MgO의 분획 및 최대 0.3 중량%의 Fe_2O_3 분획을 가진다.
- [0146] 본 발명의 특히 유리한 구현예에서, 본 발명에 따른 유리 용융물의 조성물은 4.0 내지 6.0 중량%의 범위 내 총 분획과 조합되어 TiO_2 및 BaO 산화물을 가진다.
- [0147] 액체화 온도 (T_l) 위에서, 상기 유리는 완전히 용융되고 더 이상의 어떠한 결정도 존재하지 않는다.
- [0148] 섬유 형성 온도 (T_f)는 상기 용융물의 점도가 $10^{3.0}$ dPa · s인 유리 용융물의 온도이다. 낮은 T_f 는 상기 용융물을 필라멘트로 변환시키기 위한 드로잉 공정을 단순화시킨다. 이러한 점도에서, 상기 섬유 생산 동안의 스트레스는 가장 낮아서, 상기 섬유의 강도를 증가시킨다. 더 나아가, 더 적은 에너지가 요구되어 생산 비용이 낮게 유지될 수 있다.
- [0149] 본 발명에 따르면, 액화될 때까지 가스 및/또는 전기적 용융(melting)에 의해 용융 통에서 가열하여 산화물 블렌드를 제조한다. 이후, 상기 균질성 유리 용융물이 유리 필라멘트 또는 스테이플 섬유로 변환된다.
- [0150] 상기 혼합물의 완전한 용융 및 상기 유리 용융물의 균질화(homogenization) 후, 필라멘트로 전환되기 전에 상기 유리 용융물을 정제한다. 상기 정제는 상기 유리 용융물로부터 가스 분획을 몰아내서 감소시킨다. 상기 정제를 위한 첨가제는 종종 지시되어 있어 기본적으로 당업자에게 알려져 있다. 그러므로, 암모늄 니트레이트 외에도, 일반적으로 당업자는 상기 유리 용융물의 정제를 위해 소듐 니트레이트 또는 소듐 술페이트를 첨가한다.
- [0151] 놀랍게도 BaO의 첨가가 전이온도에 영향을 미치지 않지만, T_s 및 T_f 온도를 유리하게 낮출 수 있다는 것이 현재 밝혀졌다.
- [0152] 본 발명의 방법의 특히 선호되는 하나의 구현예에서, 유리 용융물을 제조하는 경우 당업자는 소듐 술페이트 또는 소듐 니트레이트 대신에 0.4 중량%의 분획의 바륨 술페이트로서 총 분획의 BaO 분획을 첨가한다.

유리하게는, 바륨 술페이트의 첨가는 정제제로서 기능한다.

- [0153] 상기 용융물의 필라멘트로의 변환은 노즐 드로잉 방법에 의해 일어나며, 상기 필라멘트가 상기 노즐로부터 나오면서 냉각된다. 종게는 열의 소실은 대류성 냉각 및/또는 물 냉각에 의해 실시된다.
- [0154] 상기 유리 용융물의 유리 필라멘트로의 변환 동안 상기 노즐로부터 나오는 유리 실에서 기능하는 높은 드로잉 속도로 인해서, 특히 (그리피스 크랙(Griffith cracks) 같은) 표면하(near-surface) 결함을 가지기 쉬운 유리 구조를 형성한다.
- [0155] 본 발명의 방법의 하나의 구현예에 따르면, 상기 유리 용융물로부터 얻어진 유리 필라멘트는 상기 냉각 공정 후 사이징제(size)로 처리되어 상기 표면하 결함을 수선하거나 또는 메울 수 있다. 표면하 결함의 제거는 개방 구조의 확대를 방해하여, 상기 유리 필라멘트의 균열 경향을 감소시킨다. 상기 물질의 강도도 상기 유리 필라멘트의 사이징(sizing)에 의해서도 증가된다.
- [0156] 상기 사이징의 주요 목적은 이후 공정 단계들에서 상기 유리 섬유를 보호하는 것이다. 본 발명에 따른 유리 섬유 및 호발되지 않은 이의 제품(예컨대 천)은 각 적용에 대한 결합제(bonding agents)를 이용한 사이징에 의해 이미 제공된다.
- [0157] 직접적 로빙(roving)으로부터 유래하는 보다 거친 직물은 매트릭스와 양립할 수 있는 사이징제를 갖는다. 이러한 이유로, 상술한 직물은 호발되지 않는다.
- [0158] 더 미세한 실들로 이루어진 직물은 정상적으로 대개 제거될 필요가 있는 유기 물질, 부분적으로 지방성 물질의 사이징제를 갖는다. 상기 사이징제의 제거는 400 °C 이상의 온도에서 열 처리를 하여 실시된다. 이러한 호발(desizing) 후, 다른 물질이 특정 매트릭스와 양립할 수 있는 직물 위에 도포된다. 열적으로 호발되고 가공(finish) 처리되어 제공되는 내열성 알루미늄노실리케이트 유리 섬유로 이루어진 직물의 경우 강도의 손실이 적다.
- [0159] 본 발명의 방법의 하나의 구현예에 따르면, 상기 사이징제는 종게는 실란 또는 솔-겔 방법에서 유래되는 물질 같은 무기 물질을 포함한다. 100 °C까지의 유리 섬유 온도에서의 생산 공정에서 실란 사이징 또는 솔-겔 사이징을 실시할 수 있다.
- [0160] 실란 사이징제로 처리되었던 유리 실은 실란 없는 사이징제로 처리되었던 유리 실보다 더 높은 강도에 의해 구별된다.
- [0161] 마지막으로, 본 발명은 본 발명에 의해 기재된 대로 내열성 알루미늄노실리케이트 유리 섬유의 용도에 관한 것이다.
- [0162] 본 발명의 하나의 선호되는 구현예에 따른 내열성 알루미늄노실리케이트 유리 섬유는 높은 인장 유리 섬유, 연사(twine), 플리스(fleece), 천(fabric) 또는 직물, 또는 촉매, 필터 또는 다른 섬유 제품을 위한 천의 생산에서 용도를 가진다.
- [0163] 예를 들어 촉매를 위한 천으로서 본 발명의 내열성 알루미늄노실리케이트 유리 섬유의 용도를 위해, 상기 내열성 알루미늄노실리케이트 유리 섬유는 특정한 결을 낼 수 있다.
- [0164] 더욱이, 종게는, 본 발명의 내열성 알루미늄노실리케이트 유리 섬유는 직물의 생산에서 용도를 가지며, 상기 직물은 위빙(weaving) 후 열적으로 호발되고 마무리 처리되며, 낮은 강도 손상을 가지는 내열성 알루미늄노실리케이트 유리 섬유로 구성된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0165] **시료 구현예 1:**
- [0166] 다음의 시료 구현예들의 도움으로, 본 발명은 보다 상세하게 설명될 것이다:
- [0167] 전이온도 및 용융 온도 상에 본 발명에 따른 SrO, CuO, ZrO₂ 산화물들의 분획 영향을 예증하기 위해, 다음 여섯 개의 유리 용융물들을 생산하였고, 이들의 조성물은 Fe₂O₃, Na₂O, K₂O, CaO, MgO, TiO₂ 및 BaO의 동일한 분획을 가졌다.
- [0168] 다음의 표 1은 본 발명에 따른 내열성 알루미늄노실리케이트 유리 섬유의 화학적 조성물 (유리 1-6번)과 비교하여 알루미늄노실리케이트 유리 섬유 (레퍼런스 유리 타입)의 현재 이용되는 화학적 조성물의 요약을 보여준다. 모든

정보는 중량%이다.

표 1

유리 타입의 온도 파라미터에 대한 산화물의 영향

구성성분	시료 구현예, 유리 번호:						레퍼런스 유리 타입		
	1	2	3	4	5	6	ECR	E 유리	C 유리
SiO ₂	48.6	48.6	48.6	46.6	48.6	46.6	59.2	53.4	68.3
Al ₂ O ₃	15.6	15.6	13.6	15.6	13.6	15.6	14.1	14.8	2.8
Fe ₂ O ₃	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.1
Na ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.2	13.7
K ₂ O	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.2	3.0
CaO	19.9	19.9	19.9	19.9	19.9	19.9	22.8	22.4	5.4
MgO	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.3	0.1	5.0
TiO ₂	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9	2.6	0.2	0.2
BaO	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.0	0.0	0.0
SrO	6.0		6.0	6.0			0.0	0.0	0.0
CuO		6.0			6.0	6.0	0.0	0.0	0.0
ZrO ₂			2.0	2.0	2.0	2.0	0.0	0.0	0.0
B ₂ O ₃							0.0	8.5	1.5
T _g	775	767	783	785	775	778	753	675	527
T _f	1125	1169	1236	1232	1180	1112	1300	1198	1180
T _s	1358	1246	1375	1355	1261	1245	1459	1344	1426

[0170] 표 1에 대해 유리 타입을 위한 유리 블렌드는 용융 통에서 액체가 될 때까지 가열한다. 중력 및 견인력(pulling force)을 이용하여, 유리 실을 노즐 드로잉 방법으로 만들고 회전하는 스푼(spool)에 감았다. 냉각(cooldown)을 위해, 상기 노즐로부터 나오는 유리 섬유를 대류 냉각 및 물 냉각으로 처리한다.

[0171] 전이온도는 고형화된 유리의 취성-탄성 거동과 연질화된 유리의 점소성 거동 간의 경계이다. 평균적으로, 전이온도는 10^{13.3} dPa·s의 점도에 위치하고 굴절된 연신 곡선의 밀변으로 귀결되는 접선들의 교점으로 DIN ISO 7884-8:1998-02에 따라 결정될 수 있다.

[0172] 산화물의 분획들이 개별 유리 섬유 온도 파라미터들 (T_g, T_f 및 T_s)에 대해 영향을 미친다는 것을 표 1로부터 알 수 있다. 레퍼런스 유리 타입과 비교하여, 본 발명의 모든 실험적 유리 타입들은 더 높은 T_g를 가지고, T_g는 760 °C보다 더 크다. 동시에, 본 발명의 실험적 유리 타입의 T_s 및 T_f는 평균적으로 100 °C 및 50 °C까지 낮아진다.

[0173] 그들 중 본 발명의 실험적 유리 타입들과 관련하여, 6 중량%의 SrO의 분획은 T_s, T_f 및 T_g의 증가를 유도한다. 한편, 6 중량%의 CuO의 첨가된 분획은 T_s 및 T_f의 저하에 기여한다. SiO₂의 분획을 감소시키면서 넣은 2 중량%의 ZrO₂ 분획은 T_g의 증가를 유도하면서, T_f 및 T_g 온도 파라미터는 CuO 분획에 의해 감소된다. TiO₂는 SrO처럼 기능하여, T_g를 증가하고 T_f 및 T_s를 감소시킨다.

[0174] 시료 구현예 2:

[0175] 전이온도 및 섬유형성 온도에 대한, 본 발명에 따른 SrO, CuO, ZrO₂ 산화물들의 분획 영향을 예증하기 위해, 다음 일곱 개의 유리 용융물들을 추가적으로 제조하였다. 표 2는 8 내지 13의 번호를 가지는 유리 타입에 대해 상응하는 조성물을 제공한다. 정제제로서, 바륨 숄레이트만을 BaO의 총 분획의 측면에서 0.4 중량%의 분획으로 상기 유리 용융물들에 첨가하였다.

[0176] 표 2는 본 발명에 따른 내열성 알루미늄실리케이트 유리 섬유유의 일곱 개의 시료 유리 조성물 (유리 7-13번)과 비교하여 3개의 상업적으로 이용가능한 알루미늄실리케이트 유리 섬유 (참고 유리 타입)의 화학적 조성물을 보여준다. 모든 정보는 중량%이다.

[0177] ZrO₂의 첨가 (유리 8번 내 0.3 중량%)는 T_g를 증가시키지만, 동시에 T_f의 증가를 유도한다. SrO (유리 10번 내 4.0 중량%)의 첨가 덕분에, T_s가 1363 °C로 현저하게 낮춰질 수 있는 반면에, 동시에 T_g가 약간 증가한다. 양 산화물이 조합하여 이용된다면(유리 11번 및 12번을 참고하라), T_g, T_f 및 T_i 상 이들의 효과는 상기 유리 조성물의 각각 총 분획에 의존하지만, CuO의 첨가 (유리 13번 내 0.1 중량%)는 특징적인 온도의 정밀한 조절을 허용한다.

[0178] 더욱이, 유리 11번은 8.3 중량%의 총 농도로 TiO₂를 포함하고, 이는 T_g를 증가시키며 동시에 용융 온도 및 섬유 형성 온도를 낮춘다.

표 2

[0179] 유리 타입의 온도 파라미터에 대한 산화물의 영향

구성성분	시료 구현예, 유리 번호:							레퍼런스 유리 타입		
	7	8	9	10	11	12	13	ECR	E 유리	C 유리
SiO ₂	58.3	56.0	58.2	52.5	46.0	54.5	54.5	59.2	53.4	68.3
Al ₂ O ₃	13.5	15.2	15.4	15.5	12.0	14.8	14.8	14.1	14.8	2.8
Fe ₂ O ₃	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.1
Na ₂ O	0.0	0.2	0.2	0.2	0.0	0.2	0.2	0.1	0.2	13.7
K ₂ O	0.6	0.7	0.7	0.7	0.6	0.7	0.7	0.6	0.2	3.0
CaO	22.0	22.0	20.0	22.0	20.0	20.4	20.3	22.8	22.4	5.4
MgO	0.6	0.6	0.6	0.5	0.6	0.6	0.6	0.3	0.1	5.0
TiO ₂	2.6	2.6	2.6	2.4	8.3	3.5	3.5	2.6	0.2	0.2
BaO	2.0	2.0	2.0	2.0	0.3	2.0	2.0	0	0	0
SrO				4.0	8.0	1.0	1.0	0	0	0
ZrO ₂		0.3			4.0	2.0	2.0	0	0	0
CuO							0.1	0	0	0
B ₂ O ₃								0	8.5	1.5
T _g [°C]	757	765	760	764	763	772	763	753	675	527
T _f [°C]	1161	1186	1212	1151	1127	1230	1215	1285	1156	1011
T _s [°C]	1449	1421	1482	1363	1350	1450	1448	1458	1345	1425

[0180] 시료 구현예 3 - 온도 스트레스 후 잔류 인열 강도의 결정

[0181] 초기 인열 강도를 결정하기 위해, 클램프들 사이에 10 cm의 거리를 가지는 10 kN의 최대 인열력(tearing force) 및 100 mm/분의 일정한 피드 속도(feed rate)를 가진 인열 테스트 기계 (Zwick GmbH & Co. KG) 상 3중 측정 하에서 스트립 형태 (날실 방향에서 5 x 30 cm 및 가로 방향에서 5 x 30 cm) 내 테스트 천을 테스트하고 3개의 테스트 천의 평균값을 계산하였다.

[0182] 온도 스트레스

[0183] 내열성의 결정을 위해, 스트립 형태 (5 x 30 cm; 9 μm 유리 실) 내 테스트 천을 400 °C의 열적 캐비닛에서 1시간 동안 처리하였다. 이후 상기 테스트 천을 상기 열적 캐비닛에서 꺼내어 상온에서 약 20 °C 근처로 냉각시킨다.

[0184] 상술한 바를 따라함에 있어, 스트립 형태 (5 x 30 cm; 9 μm 유리 실) 내 테스트 천들을 500 °C, 600 °C, 650 °C, 700 °C, 750 °C 또는 800 °C의 열적 캐비닛에서 1시간 동안 처리한 후 상온에서 약 20 °C 근처로 냉각시킨

다.

- [0185] 상기 열-처리되고 냉각된 테스트 칩의 잔류 인열 강도의 테스트를 초기 인열 강도의 측정과 유사하게 실시한다.
- [0186] 다음의 표 3은 개별 온도에 대한 상대적인 인열 강도 값, 100%로 추정되는 초기 인열 강도 및 초기 인열 강도의 백분율로서 계산되는 상대적인 잔류 인열 강도 [%]를 보여준다.
- [0187] E 유리 및 ECR 유리의 테스트 칩이 참고로서 이용되었다.

표 3

[0188] **온도 스트레스 후 상대적인 잔류 인열 강도 [%]**

유리	400 °C	600 °C	650 °C	700 °C	750 °C	800 °C
E 유리	13	8	6	1	-	-
ECR	19	10	10	9	5	-
유리 8번	20	15	14	14	11	1

[0189] 표 3은 모든 3개의 테스트 칩의 상대적인 잔류 인열 강도가 증가하는 온도 스트레스 (400부터 700 °C까지)에 따라 감소한다는 것을 보여준다. 750 °C의 온도 스트레스 후 E 유리의 테스트 칩이 어떠한 잔류 강도를 가지지 않는 반면에, ECR 유리의 테스트 칩은 여전히 초기 인열 강도와 비교하여 5%의 상대적인 잔류 인열 강도를 가진다. 더 나아가, 750 °C의 온도 스트레스 후 본 발명에 따른 조성물의 유리 함유의 테스트 칩은 11%의 상대적인 잔류 인열 강도를 여전히 가지고 800 °C의 온도 스트레스 후 초기 인열 강도와 비교하여 1%의 상대적인 잔류 인열 강도가 남아 있다.

[0190] **시료 구현예 4 - 알칼리 내성**

[0191] 시료 구현예 3과 유사하게도, 유리 8번의 본 발명의 유리 함유로부터 제조된 유리 함유 칩의 초기 인열 강도 (표 2 참조, 시료 구현예 2)는 (50 ± 5) mm/분의 일정한 피드 속도에서 결정되었다. 매번, E 유리 또는 ECR 유리 함유의 테스트 칩이 참고로서 이용되었다.

[0192] **DIN EN 13496:1999-06에 따른 단기 알칼리 처리**

[0193] DIN EN 13496:1999-06에 있어서 단기 알칼리 처리 후 잔류 인열 강도의 결정을 위해, 스트립 (5 x 30 cm; 9 μm 유리 실)으로서 테스트 칩들을 가로 방향에서 알칼리 용액 (1 리터의 증류수 당 1 g NaOH, 4 g KOH, 0.5 g Ca(OH)₂)에 담그고 (60 ± 2) °C의 온도에서 24시간 동안 유지시킨다. 테스트 칩 당 7-번 측정으로서 알칼리 내성의 측정이 행해진다.

[0194] 참고로서, 각각의 테스트 칩을 (23 ± 2) °C의 온도 및 (50 ± 5)% 상대 습도에서 최소 24시간 동안 주위 상태에서 유지시켰다.

[0195] 알칼리 용액에서 유지시킨 후, pH 시험지로 측정된 표면 상의 pH 값이 pH 9 미만일 때까지 (20 ± 5) °C의 온도에서 흐르는 탭 물로 상기 테스트 칩을 행궤다. 이후, 상기 테스트 칩을 1시간 동안 0.5% 염산에 놓았다. 이후, pH 지시 종이로 측정하여 7의 pH 값이 얻어질 때까지 많은 움직임 없이 흐르는 탭 물로 상기 테스트 칩을 행궤다. 상기 테스트 칩을 (60 ± 2) °C의 온도에서 60분 동안 건조시킨 후, 테스트 전에 (23 ± 2) °C의 온도 및 (50 ± 5)% 상대 습도에서 최소 24시간 동안 유지시킨다.

[0196] 잔류 인열 강도를 결정하기 위해 (표 4 참조), 상기 테스트 칩을 인열 테스트 기계에 고정시키고 상기 테스트 칩이 찢어질 때까지 (50 ± 5) mm/분의 일정한 피드 속도로 잡아당긴다. 상기 테스트 동안, 상기 힘을 뉴턴으로 측정하고 밀리미터 길이에서의 변화를 측정한다.

[0197] DIN EN 13496:1999-06에 있어서 알칼리 처리 후, 상기 모든 테스트 칩에 대해서 75% 및 76%의 비교할만한 상대적인 잔류 인열 강도가 측정되었다.

[0198] **ETAG 004에 따른 장기 알칼리 처리**

[0199] 테스트 칩 (칩)의 장기 알칼리 내성을 ETAG 004 (에디션 08/2011), 섹션 5.6.7.1.2에 의해 결정된다. 이를 위해, 상기 테스트 칩을 유리 8번 (표 2 참조)에 대해 본 발명에 따른 유리 조성물을 가진 스트립 (5 x 5 cm; 9 μm 유리 실)으로서 가로 방향에서 알칼리 용액 (1 리터의 증류수 당 1 g NaOH, 4 g KOH, 0.5 g Ca(OH)₂)에 담

그고 (28 ± 2) °C의 온도에서 28일 동안 담근다.

[0200] 이후, 상기 테스트 표본을 산성 용액 (4리터의 물에 희석된 5 ml의 35% HCl)에 5분 동안 담근 후 3개의 수조 (water baths) (각각 4리터의 수조)에 연속적으로 위치시킴으로써 행군다. 상기 테스트 천을 5분 동안 각 수조에 둔다.

[0201] 이후, 상기 테스트 천을 (23 ± 2) °C 및 (50 ± 5)% 상대 습도에서 48시간 동안 건조시킨다. 알칼리 처리 후 발견된 상기 잔류 인열 강도가 표 4에 제공된다. 직물 유리 격자에 있어서, 상기 잔류 인열 강도는 초기 인열 강도의 최소 50%임에 틀림없다.

[0202] 유리 8번 (1618.6 N/5 cm)에 대한 본 발명의 유리 섬유로부터 제조된 테스트 천에 있어서, ECR 유리의 테스트 천 (1488.4 N/5 cm 또는 70%)에 대해 69%의 비교할만한 상대적인 인열 강도로 측정되었다. 한편, E 유리의 테스트 천만이 처리되지 않은 테스트 천과 비교하여 64%의 상대적인 잔류 인열 강도를 나타냈다.

[0203] E 유리 또는 ECR 유리의 유리 섬유와 비교하여 본 발명에 따른 유리 섬유의 더 높은 초기 인열 강도는, E 유리 및 ECR 유리와의 유리 8번의 비교에서 보여지듯이, 특히 유리하다는 것이 지적된다.

표 4

[0204] 알칼리 스트레스 후 상대적인 잔류 인열 강도 [in %]

유리	초기 인열 강도 [N/5 cm]	24시간, 60 °C 후 잔류 인열 강도 DIN EN 13496, [N/5 cm]/[%]	28일 후 잔류 인열 강도 ETAG 004, [N/5 cm]/[%]
E 유리	1986.7	1484.4 / 75	1264.8 / 64
ECR	1952.5	1607.4 / 76	1488.4 / 70
유리 8번	2345.5	1769.0 / 75	1618.6 / 69