(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
C03B 37/016

(11) 공개번호 특2001-0104372
(43) 공개일자 2001년11월24일

(21) 출원번호 10-2001-7011369
(22) 출원일자 2001년09월07일
번역문 제출일자 2001년09월07일
(86) 국제출원번호 PCT/IT2000/00076
(86) 국제출원출원일자 2000년03월08일
(87) 국제공개번호 WO 2000/53536
(87) 국제공개일자 2000년09월14일

(81) 지정국 국내특허 : 아랍에미리트, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아-헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카연방, 알제리, 에스토니아, 스페인, 핀랜드, 영국, 그레나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 라이베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크메니스탄, 터어키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 유고슬라비아, 남아프리카, 짐바브웨,
AP ARIPO특허: 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 탄자니아, 우간다, 짐바브웨,
EA 유라시아특허: 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크메니스탄,
EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀랜드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴,
OA OAPI특허: 부르키나파소, 베넹, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기네, 기네비쏘, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장 NO99A000004 1999년03월08일 이탈리아(IT)

(71) 출원인 노바라 테크놀로지 에스.알.엘.
추후보정
이탈리아 아이-28100 노바라 비아 파우세르 4

(72) 발명자 코스타풀비오
이탈리아아이-27048솜모비아로마92
코스타피에르파올로
이탈리아아이-27048솜모비아로마92
코스타로렌조
이탈리아아이-27048솜모비아로마92

(74) 대리인 이병호

심사청구 : 없음

(54) 삽입물에 점착되는 건조 겔의 제조를 위한 졸-겔 방법 및이에 의해 수득가능한 제품

요약

본 발명에 따라, 건조 겔이 생성되고, 필요한 경우, 비압축성 삽입물 주위에 상응하는 치밀한 유리 바디가 생성되는 졸-겔 방법이 제공된다. 본 방법의 특징적인 면은 졸과 비압축성 삽입물을 유지시키는 용기를 삽입물에 점착되는 습윤 겔이 생성되는 조건하에 전체 겔화 단계 동안 회전시키고, 이어서 건조시키는 단계이다. 본 방법은 청구한 광섬유용 예비성형물의 제조에 특히 유용하다.

대표도

도 2

색인어

비압축성 삽입물, 습윤 겔, 겔화, 광섬유, 예비성형물, 초임계 추출.

명세서

기술분야

본 발명은 비압축성 지수(incompressible index)를 포함하는 제품의 제조를 위한 졸-겔 방법 및 당해 방법으로 제조된 제품에 관한 것이다.

특히, 본 발명은 광섬유용 예비성형물(preform)의 제조방법 및 당해 방법으로 제조된 예비성형물에 관한 것이다.

공지된 바와 같이, 광섬유는 굴절률이 상이한 하나 이상의 중심 부분 및 유리 물질로 제조된 피복(covering) 부분을 포함한다. 광섬유의 2부분 사이의 굴절률의 차이 및 광 방사선이 섬유의 2부분 사이의 경계면에 영향을 미치는 여입사각(glancing angle)은 전반사의 조건을 결정지으며, 따라서, 중심 부분에 대한 광 방사가 한정된다. 이러한 굴절률의 차이는 일반적으로 섬유의 2부분내의 상이한 화학적 조성에 의해 성취되며, 일반적으로 굴절률이 보다 높은 물질이 중심 부분이 된다. 광섬유 제조에 보다 통상적으로 사용되는 물질로는 섬유의 중심 부분용 이산화규소/산화게르마늄의 혼합 조성물의 유리와 피복용 고순도 이산화규소가 있다.

광섬유는 2개의 동축 실린더, 각각 최종 광섬유의 중심 부분 및 피복에 상응하는, 중심 코어 및 외부 피복으로 이루어진, 이른바 " 예비성형물" 을 방사시킴으로써 제조된다. 예비성형물의 전형적인 치수는 직경이 약 5 내지 20cm에서 변화되며, 길이가 약 0.5 내지 1m의 범위에서 변화된다. 코어의 직경은 일반적으로 예비성형물의 전체 직경의 약 1/3이다. 방사 공정 중, 예비성형물은 이를 구성하는 산화 유리의 용융점 이하의 온도로 가열되지만, 이들이 부드러워질 정도로 충분히 가열된다. 따라서, 예비성형물을 구성하는 부분과의 기하학적 관계를 유지시키기 위한 충분한 점도를 가지면서 수득된다.

배경기술

통상적으로, 광섬유용 예비성형물의 제조는 예를 들면, 일반적인 용융 기술 및 계속되는 산화물의 고화(solidification)에 의해 수득된, 최종 치수 및 밀도를 이미 가지고 있는 유리 코어로부터 시작된다. 피복 물질은 2개 이상의 기체 시약 또는 기상(vapor-phase) 시약을 적합한 온도에서 반응시킴을 포함하며, 반응 생성물이 목적하는 물질인, 당해 기술 분야에 화학 증착법(Chemical Vapor Depositon) 또는 CVD로 공지되어 있는, 일반적으로 기상으로부터 화학 증착 기술을 사용하여, 코어 위에 실제로 적층된다. 광섬유의 경우에 있어서, 사염화규소($SiCl_4$) 및 산소가 일반적으로 사용되고, 하기 반응식 I과 같이 반응된다.

화학식 I

$$SiCl_4 + O_2 \rightarrow SiO_2 + 2Cl_2$$

이렇게 형성된 이산화규소(SiO_2)는 반응실내에 존재하는 코어 위에 적층된다. 이와 같은 SiO_2 피복은 초기에 다공성이며, 계속되는 열처리에 의해 치밀화(densification)된다.

예비성형물의 제조에 있어서 오랜 기간 동안 사용되어온 이러한 기술은 CVD에 있어서 SiO_2 부착 단계에 매우 긴 시간이 요구된다는 단점을 가지며, 치밀화 후에 2cm 두께의 피복을 얻기 위해서 통상적으로 약 7시간이 소요된다.

이러한 문제를 극복하기 위해 CVD의 대체 기술이 시도되어져 왔으며, 일반적으로 하이드로알코올 용액으로부터 출발함으로써 유리질 물질이 제공되는 졸-겔 기술의 이용이 상당히 연구되고 있다.

용어 졸-겔은 일반적으로 절차상 세밀한 부분 또는 시약의 선택에 있어서 상이한 수 많은 다양한 방법을 지칭한다. 모든 졸-겔 방법은 다음 단계를 포함한다.

- 제조에 필요한 유리질 산화물인, 3가 이상, 바람직하게는 4가의 M 양이온을 포함하는, 일반적으로 전구체로서 나타내어지는, 졸이라 불리우는 MX_n 화합물의 하이드로알코올 용액의 가수분해 단계;

- 초기에 용액으로 채워진 전체 용액을 점유하는, 겔이라 불리우는 산화물 중합체가 생성되는, 반응식 II에 따르는 M-OH 그룹의 중축합반응 단계[본 단계는 일반적으로 겔화(gelling)라고 정의된다];

반응식 II

$$M-OH + M-OH \rightarrow M-O-M + H_2O$$

- 겉보기 밀도가 상응하는 비다공성 산화물의 이론적 밀도의 약 1/12 내지 1/5의 범위내에 있는, 일체형(monnolithic) 건조 및 다공성 바디(body)가 생성되는 겔을 건조시키는 단계[여기서, 건조 단계는 당해 분야에 " 건조 겔(xerogel)로 공지된 바디를 제공하는 용매의 증발을 조절함으로써, 또는 " 에어로겔(aerogel)" 이 생성되는, 용매의 초임계 추출(hypercritical extraction)에 의해 수행될 수 있다];

- 이론적 밀도를 갖는 유리질 바디가 생성되는, 열 처리에 의해 가능한 건조 겔을 치밀화시키는 단계.

본 졸-겔 기술은 비교적 저비용이고, 제조 시간이 제조하려는 유리질 바디의 치수와 거의 독립적이며, 최종 유리 바디의 화학적 조성 및 치수의 양호한 조절을 나타내기 때문에, 광섬유의 예비성형물의 제조용으로 기대된다.

본 기술은 이산화규소와 산화게르마늄의 혼합 조성물의 균질한 유리의 고체 실린더인, 코어의 제조에 이미 사용되었으며, 본 방법에 의해 극도로 단순함이 수득된다.

중공 실린더로 이루어진 피복 부분은 졸을 용기의 용적 미만의 용적량으로 원통형 용기에 삽입하고, 겔화에 요구되는 모든 시간 동안 용기를 이의 축상에서 빠른 회전에 고정시키므로, 원심력에 의해 졸이 용기의 원통형 벽에 점착되는, 졸-겔 방법에 의해 용이하게 제조될 수 있다. 이와 같이 수득된 겔은 원심력의 작용하에 용기의 내부 표면에 상응하는 원통형 외부 표면과 졸 그 자체의 자유 평형 표면에 상응하는 원통형 내부 표면을 제공한다. 이러한 방식의 유리 관형 바디의 제조는 예를 들면, 미국 특허 제4,680,045호에 기재되어 있다.

미국 특허 제4,775,401호에는 피복이 졸-겔에 의해 제조되고, 이어서 분리하여 제조된 코어 주위가 보다 치밀화된 광섬유의 예비성형물의 제조방법이 기재되어 있다.

비록 졸-겔에 의해 코어와 피복을 분리하여 제조할 수도 있지만, 완전한 예비성형물을 생성시키는 졸-겔 방법이 바람직하다. 실제로, 2개의 분리된 몸체로부터 출발하는 예비성형물의 형성은 예를 들면, 예비성형물을 제조하기 위한 치밀화 단계 중 오염된 입자 또는 기포가 2개의 부분 사이에 트랩핑될 수 있다는 가능성과 같은 몇몇 문제를 야기한다. 이러한 결점은 최종 광섬유내에서도 유지되며, 결과적으로 전송 효율의 손실을 야기하는 빛의 산란의 원인이 된다. 또한, 건조 및 치밀화 단계 중에 분리된 2개의 부분의 이동은 CVD에 의해 피복을 코어 위에 적층시키는 경우에 발생되는 것과 같이, 예비성형물이 고체적으로 응집된 부분으로 이루어지는 경우 보다 더욱 어렵다.

그러나, 지금까지는 졸-겔에 의해 피복을 최종 밀도를 갖는 코어 위에 적층시킴으로써 유사한 예비성형물을 제조할 수 없었는데, 이는 제조 중에 수축(syneresis)으로 공지된 현상에 의해, 겔이 이의 중심 방향으로의 등방성 수축되면서, 졸 용적에 대하여 약 1 내지 3용적%가 감소되기 때문이다. 겔이 내부에 예비성형물의 조밀한 코어와 같은 비압축성 바디를 포함하는 경우, 방사 방향으로의 수축은 방지되지만, 겔의 파괴를 유발하는 강력한 측면 마찰력을 일으키는 접선 방향으로의 수축이 발생된다.

미국 특허 제4,786,302호에는 수축을 억제하는 경질 바디에 대한 겔화의 문제점을 방지하는 예비성형물의 모든 성분의 제조방법이 기재되어 있다. 본 방법에 따르면, 제1 조성인 중공 실린더 겔은 상기에서 언급된 미국 특허 제4,680,045호의 방법에 따라 원심분리에 의해 제조된다. 이와 같이 제조된 중공 실린더에 제1 성분과 상이한 제2 성분을 갖는 졸을 주입하고, 겔화시킨다. 이런 방식으로, 2개의 동심 습윤 겔이 수득되며, 이어서 이들을 함께 건조시키고, 치밀화시켜 예비성형물을 제조할 수 있다. 그러나, 이러한 방법에 의해 예비성형물의 상이한 부분의 2단계 겔화(및 각각의 수축)가 연속적 순간에 발생된다. 특히, 우선 피복의 수축(습윤 겔이 안정한 치수에 도달된 내경을 갖는다)이 발생되며, 계속해서 제2 졸이 외부 겔의 내경으로 한정된 용적을 초기에 점유하는 중공내로 삽입되지만, 이 후의 수축으로 인하여 약간 작은 직경의 겔이 생성된다. 2개의 물리적으로 분리된 중심 바디가 생성되므로, 앞서 논의된 불순물 또는 기포의 존재로 인해 발생 가능한 문제점들이 해결되지 않는다.

따라서, 현재의 기술 수준으로는 피복이 졸-겔에 의해 직접 코어 위에 생성되어 이와 합체되는 광섬유용 예비성형물을 제조하기가 불가능하다.

본 발명의 목적은 비압축성 삽입물(incompressible insert)을 포함하는 제품의 제조를 위한 졸-겔 방법을 제공하는 것이며, 아울러 본 방법에 따라 제조된 제품, 특히 광섬유용 예비성형물을 제공하는 것이다.

발명의 상세한 설명

이러한 목적은 하기 단계로 이루어진, 비압축성 삽입물을 포함하는 제품의 제조를 위한 졸-겔 방법에 의한 본 발명에 따라 성취된다.

비압축성 삽입물을 제공하는 단계(a),

당해 비압축성 삽입물을 견고하게 고정된 위치에 유지시켜 용기의 내부 표면과 삽입물의 외부 표면 사이에 공간이 한정되도록 할 수 있으며, 삽입물의 축 둘레로 회전될 수 있는 용기를 제공하는 단계(b),

삽입물이 용기와 함께 회전하도록 하는 방식으로 삽입물을 용기의 내부에 고정시키는 단계(c),

공간을 졸로 충전시키는 단계(d),

졸 및 삽입물을 포함하는 용기를 졸의 겔화를 완결시키기에 필요한 모든 시간 동안 삽입물의 축 둘레로 회전시키는 단계(e),

용기를 개방하고, 비압축성 삽입물에 점착되어 있는 습윤 겔을 포함하는 복합체를 배출시키는 단계(f), 및

습윤 겔을 건조시키는 단계(g).

놀랍게도 본 발명자들은 이전에 공지된 것과는 대조적으로, 겔의 파손을 일으키는 수축없이 졸-겔 몸체를 비압축성 삽입물 주위에 생성시킬 수 있다는 사실을 발견하였다.

특히, 바람직하게는 규칙적인 다각형 삽입물을 이용하여 최상의 결과를 수득할 수 있음을 발견하였다. 보다 바람직하게는, 삽입물은 원형, 즉 실제로 원통형이다.

또한, 겔화에 필요한 모든 시간 동안, 삽입물이 원형인 경우, 삽입물의 반지름에 따라, 또는 삽입물이 정다각형인 경우, 다각형 단면 상에 내접하고 외접하는 원주의 반지름에 따라 미리설정된 속도에서 졸이 삽입물의 대칭축 둘레로 회전하는 경우에 최상의 결과가 수득된다는 사실을 발견하였다. 이유는 밝혀지지 않았지만, 이러한 조건에서 수축은 졸에 작용하는 원심력에 의해 상쇄될 수 있는 것으로 생각된다.

바람직하게는, 용기를 초 당 라디안(rad/s)으로 측정되는 각속도(ω)와 센티미터(cm)로 측정되는 삽입물의 반지름(r)의 곱(P)이 약 20 내지 약 250rad×cm/s가 되는 속도로 회전시킨다.

바람직하게는, 특히 광섬유용 예비성형물을 수득하는 경우에, 겔의 건조는 초임계 방식으로 수행된다. 이러한 경우, 방법의 최종 조작은 하기 단계를 포함한다.

- 용기를 개방하고, 습윤 겔의 표면이 공기에 노출되지 않도록 하는 방식으로, 액체를 포함하는 조(bath)내부에서 습윤 겔 및 비압축성 삽입물로 이루어진 복합체를 배출시키는 단계;

- 액체를 포함하는 조 및 습윤 겔/비압축성 삽입물을 오토클레이브(autoclave)에 삽입하는 단계; 및

- 초임계 조건에서 용매를 제거하여, 비압축성 삽입물을 포함하는 건조 겔로 이루어진 제조품을 생성시키는 단계.

겔이 용기내에 도포되며, 겔의 세공내에 포함되어는 있는 원액은 졸-겔 합성에 사용되는 전구체에 따라 변화될 수 있는 알코올성 잔류물을 포함하는 수성 액체이다. 예를 들면, 에탄올은 졸-겔 합성에 가장 널리 사용되는 알콕사이드 중 하나인, 테트라-에틸-오르토-실리케이트(TEOS)의 가수분해에 의해 생성된 통상적인 알코올성 잔류물이다.

특히, 겔이 침지되는 조내의 액체 및 겔의 세공내의 액체 모두는 초임계 추출용으로 적합한 액체로 치환된다.

마지막으로, 상술한 방법은 적합한 열 처리에 의해 비압축성 삽입물 주위의 건조 겔을 치밀화시키는, 최종 조작에 의해 종결될 수 있다.

도면의 간단한 설명

본 발명을 이제 첨부된 개략적인 도면에 대하여 설명한다.

- 도 1은 본 발명의 방법에 따른 방법에 사용될 수 있는 용기의 단면도를 나타낸 것이다;

- 도 2는 본 발명의 방법에 따른 광섬유용 예비성형물의 제조에 적합한, 또 다른 용기의 단면도를 나타낸 것이다;

- 도 3은 도 2의 용기내에 비압축성 삽입물을 고정시키는 가능한 방식의 상세도를 나타낸 것이다;

- 도 4는 도 1의 용기를 사용하여 본 발명의 방법에 따라 수득된 제품의 단면도를 나타낸 것이다;

- 도 5는 도 2의 용기를 사용하여 수득한 광섬유용 예비성형물을 나타낸 것이다.

본 발명의 수행 양태

본 발명의 방법에 사용된 용기는 졸과 화학적으로 혼화성이며, 고속 회전 중에 겪게되는 조건에서 변형 또는 변화되지 않고 유지되는 충분한 기계적 강도를 갖는 임의의 물질로 제조될 수 있다.

졸은 일반적으로 약 0.8 내지 1.6g/㎤에서 변화되는 밀도를 가지며, 회전 중에 졸에 의해 용기의 측면 부분 위에 발생되는 압력은 높다. 따라서, 용기의 제조에 바람직한 물질은 금속이다. 또한, 일반적으로 졸은 전구체 화합물 MX_n의 가수분해를 촉진시키는, 일반적으로 HCl인, 소량의 산을 포함하는 하이드로알코올 용액이다. 따라서, 바람직하게는 테플론(Teflon)™ (듀폰의 등록 상표)인, 박층의 플라스틱 물질이 전체적으로 도포된, 예를 들면, 강철과 같은 금속성 물질이 졸에 의한 용기의 벽 상에서의 화학적 에칭(etching)을 방지하기 위해 바람직하다. 또한, 플라스틱 물질로 이루어진 내부 피복을 이용하면 용기의 벽으로부터 습윤 겔의 분리가 촉진된다.

도 1 및 도 2는 본 발명의 방법에 사용된 용기의 가능한 2가지 양태를 나타낸 것이다.

도 1은 용기의 가능한 일반적인 제1의 형태의 단면을 나타낸 것이다.

용기(10)는 기본 용기(11) 및 플랜지 시스템(도면에 나타낸 것과 같은) 또는 커버(12)를 용기(11)에 나사형식으로 조임(이러한 2 부분에 제공된 적합한 상호 나사)으로써 또는 기타 공지된 밀봉 수단에 의해 용기(11)를 밀봉할 수 있는 커버(12)를 포함한다. 용기(11)와 커버(12) 사이의 접촉 영역에 위치한, 예를 들면, 오-링(O-ring)과 같은 개스킷(도면에 나타내지 않음)이 공지된 방법론에 따라 용기를 보다 견고하게 밀봉하는데 사용될 수 있다.

용기(11) 및 커버(12)는 겔화 단계 중의 조건과 같이 용기와 삽입물이 회전하는 조건을 생성시키는 비압축성 삽입물을 고정하는 수단을 제공한다. 이러한 고정 수단은 매우 다양할 수 있다. 도 1에는 용기(11)의 말단에 두개의 톱니(13 및 13'), 및 커버(12)의 중심에 두개의 톱니(14 및 14')가 나타나 있는데, 이러한 톱니는 비압축성 삽입물의 2개의 기재 위에 상응하는 리쎄스(recess)내에 맞물려 있게 된다. 그러나, 톱니와 리쎄스는 보다 많을 수 있거나, 상이하게 위치할 수 있음(용기 위의 이들의 위치 및 삽입물이 상응한 경우)이 분명하다. 또한, 용기의 회전 및 삽입물의 회전은 도 2에 대하여 상세히 설명된 바와 같이, 측면 잠굼(side locking)에 의해 보장될 수 있다.

커버(12)에는 두개의 동일한 개구(15 및 15')가 제공되며, 이중의 하나는 삽입물이 이미 존재하는 밀폐된 용기를 졸로 충전하는 경우에 사용되며, 다른 하나는 충전 중 공기를 배출하는데 사용된다. 충전시, 2개의 개구를, 커버 위의 밀폐 밀봉(hermetic seal)이 개스킷(예:오-링 형태)에 의해 보장될 수 있는 임의의 적합한 성분(예: 나사산처리된 금속 플러그) - 도면에 나타내지 않음 - 으로 밀폐할 수 있다.

마지막으로, 두 성분(16 및 16')은 비압축성 삽입물의 축의 대칭축에 나란히 위치하므로, 이들을 회전에 사용된 장치(예: 선반)에 용기를 고정시키는데 사용할 수 있다. 도 1에서, 이러한 성분은 선반의 척(chuck)에 의해 고정될 수 있는 볼록하게 나온 육각형 보스(boss)(16)(단면이 아니고, 평면으로 나타냄), 및 선반의 테일스톡(tailstock)을 수용하는 중공 성분(16')(단면으로 나타냄)으로서 각각 나타나 있다. 또한, 도 1에 삽입물의 외부 표면과 용기의 내부 표면 사이의 공간(17)을 한정하는, 비압축성 삽입물의 외곽을 점선으로 나타내었다.

도 2는 광섬유용 예비성형물의 제조에 적합한 용기의 단면을 나타낸 것이다. 이 경우에, 용기(20)는 원통형이며, 기본 용기(21) 및 커버(22)를 포함한다. 또한, 본 경우에, 용기(21) 및 커버(22)를 플랜지에 의해 연결된 형태로 나타내었지만, 이들을 임의의 공지된 수단으로 밀봉하여 연결할 수도 있다. 용기의 대칭축이 용기(21)의 원통형 기재 및 커버(22)를 따라 관통한다.

적합한 직경을 갖는 스와질록(Swagelok™) 링크(23 및 23')가 이러한 구멍에 삽입되며, 용기내의 비압축성 삽입물을 고정하는 시스템을 구성한다. 또한, 본 경우에, 도 2에 용기의 내부 벽에 의해 공간(26)을 한정하는 삽입물의 외곽을 점선으로 나타내었다. 스와질록사(Swagelok Co., of Solon, OH, USA)에서 제조되고 시판되는 스와질록 링크(23 및 23')는 널리 공지되어 있고, 사용되고 있으며, 특히 기체 라인의 연결 및 결합시에 사용되며, 약 1㎜ 내지 약 45㎜의 내경을 갖는 것을 이용할 수 있다. 본 장치에서, 특히, 일반적으로 열전쌍(thermocouple)용으로 사용되는, " 보어드-뜨루" (Bored-Through)형의 링크를 이용하는 것이 바람직하다. 삽입물을 이러한 링크로 고정시키는 방법이 하기에 기재되어 있다. 용기(10)의 경우에서와 같이, 커버(22)는 공간(26)을 졸로 채우기 위한 개구와 작동 중 공기를 배출시키기 위한 개구(24 및 24')를 갖는다.

커버(22) 및 용기(21)의 원통형 기재에는 다양한 방식으로 용기(21)와 커버(22)에 부착될 수 있으며, 또한 링크(23 및 23')용 보호 장치를 가질 수도 있는 용기를 회전시키는데 사용되는 장치(예: 육각형면 성분-성분(25)과 같은 도 2에 나타낸 것 중 어느 하나)에 연결된 성분이 제공될 수 있다.

도 3은 예를 들면, 커버(22) 위에 있는 링크를 포함하는 스와질록 ™ 링크를 통해 삽입물을 고정시키고 중심축에 맞추는 방법을 도시한 것이다. 링크(23)는 기본 부분(31), 커버(22)에 나사형식으로 조여지거나(단순화시키기 위해, 링크와 커버 사이에 있는 나사는 도면에 나타내지 않았다) 적합하게 용접된다. 부분(31)의 영역(32)은 나사형식으로 조여진다.

비압축성 삽입물(33)을 부분(31)의 구멍을 통해 삽입하고, 부분(31)과 접촉될때까지 삽입물에 페룰(ferrule)(34)[강철 또는 구리와 같은 금속, 또는 테플론™ 또는 나일론과 같은 중합체성 물질로 제조될 수 있음]을 삽입한다. 페룰로는 나일론 또는 구리가 바람직하다.

마지막으로 암나사를 갖는 부분(35)을 영역(32) 위의 나사를 통해 부분(31) 위에 삽입하고, 조인다. 부분(31) 위의 부분(35)을 조이면 삽입물(33) 위의 페룰이 변형되고 압축되며, 삽입물이 용기의 축에 따라 고정되고, 중심축에 맞추어진다.

본 발명에 따른 방법에 사용된 용기는 본원에서 기술한 용기와 형태 또는 상세한 구조에 있어서 상이할 수 있다. 그러나, 이와 같은 용기의 모든 구성 성분이 회전축 주위에 대칭적으로 배열되어 중량의 균등한 분배가 이루어지고, 고속의 회전 중 용기를 진동시키는 요인을 제거한다는 것이 중요한 점이다.

비압축성 삽입물은 최종 제품의 목적에 따른 임의의 물질로 제조될 수 있다. 바람직하게는, 삽입물은 플라스틱 물질일 필요는 없으며, 겔에 거의 접착력을 갖지 않아야 한다. 에어로겔이 필요한 경우, 오토클레이브내에서의 초임계 건조의 작동이 필요하며, 삽입물의 물질은 복합체인 습윤 겔/삽입물이 침지되는 액체의 초임계 조건에 내성을 가져야만 한다. 이러한 초임계 조건은 액체가 CO_2 액체인 경우 약 40℃의 온도 내지, 저급 알코올의 경우 약 300℃의 범위이다.

마지막으로, 최종 건조 겔 치밀화 처리가 예정된 경우, 일반적으로 800℃ 내지 1400℃ 범위의 온도가 요구되며, 삽입물이 제조되는 물질은 이러한 온도에 내성을 가져야만하므로, 예를 들면, 금속, 고융점의 유리 또는 세라믹이어야 한다.

광섬유 제조의 경우, 비압축성 삽입물은 기타 성분의 산화물 첨가제가 첨가된 실리카 기재의 혼합 유리의 치밀한 실린더이다. 통상적인 삽입물 유리의 화학적 조성은 예를 들면, SiO_2-GeO_2, SiO_2-P_2O_5-GeO_2, SiO_2-Al_2O_3, SiO_2-TiO_2, SiO_2-GeO_2-Ln_2O_3, SiO_2-P_2O_5-GeO_2-Ln_2O_3, SiO_2-Al_2O_3-Ln_2O_3 및 SiO_2-TiO_2-Ln_2O_3 (여기서, Ln은 란탄 계열의 임의의 원소를 나타낸다).

비압축성 삽입물을 도 1의 용기(11)[또는 도 2의 용기(21)]에 삽입하고, 이어서, 커버(12 또는 22)가 부착하고, 밀봉하며, 비압축성 삽입물과 용기를 회전시키기 위해, 톱니와 리쎄스(13, 13', 14 및 14')를 맞물림으로써 또는 도 2에 나타낸 용기에 관하여 상술한 바와 같은 스와질록™ 링크를 통하여 삽입물을 용기에 고정시킨다.

이어서, 용기(11)의 내부 벽과 삽입물에 의해 한정된 공간(17 또는 26)에 졸을 충전시킨다. 졸을 제조하기 위해서는, 예를 들면, 이미 상술한 특허 중에서, 방대한 분야의 문헌을 참조한다. 졸은 임의의 화학적 조성을 가질 수 있지만, 광섬유용 예비성형물의 제조의 경우에 있어서는, 가능한 가장 높은 순도의 SiO_2의 형성이 유도되도록 하는 조성이다. 용기에 도 1의 커버(12) 위의 구멍(15 또는 15') 중 어느 하나를 통해, 또는 도 2의 커버(22) 위의 구멍(24 또는 24') 중 어느 하나를 통해 졸을 충전한다. 공기 배출구(예를 들면, 구멍(15)을 통해 충전시키는 경우에는 구멍(15')가 된다)의 존재로 인하여 용적의 완전한 충전이 보장된다.

커버 위의 개구(15 및 15' 또는 24 및 24')를 밀폐적으로 밀봉한 후, 삽입물의 축 둘레로 회전하도록 하는 장치(예: 선반) 위에 용기를 장착한다. 바람직하게는 회전축은 수평이다.

용기는 바람직하게는 약 30초 내지 1분의 시간내에 미리설정된 회전속도로 운전된다. 각회전 속도(ω)는 수학식 $P = \omega \times r$과 같이 삽입물의 반경(r)과 관계되며, ω(rad/s)와 r(cm)의 곱인 P는 약 20 내지 250(rad×cm/s)이다. P값이 상술한 범위를 벗어나는 경우, 겔은 파괴된다. 이유가 분명치는 않지만, 약 20rad×cm/s 이하의 값에서는 겔 형성에 작용하는 원심력이 수축을 상쇄시키기에 충분치 않은 반면, 약 250rad×cm/s 이상의 값에서는 겔 형성의 기계적 안정성을 위협하는 진동이 시스템내에서 발생되기 때문에 파괴가 일어나는 것으로 생각된다. 겔을 포함하는 용기가 회전 중 유지되어야만 하는 전체 시간은 동일한 조성물의 졸이 완전한 겔화에 도달하고, 이의 수축이 완료되는 시간 이상과 동등하다. 이러한 시간은 졸의 화학적 조성, 특히 이의 pH에 따라 좌우되며, 고정된 조건에서 겔화되는 졸 시료에 대한 평행 시험으로 측정되는데, 왜냐하면, 회전은 겔화 시간을 변화시키지 않기 때문이다.

회전의 최종 단계에서, 용기를 개봉하고, 비압축성 삽입물에 점착된 습윤 겔을 포함하는 복합체를 배출시킨다. 건조 겔 또는 에어로겔이 요구되느냐에 따라, 이러한 복합체의 겔 부분을 상술한 바와 같이 상이한 방법에 의해 건조시킬 수 있다. 건조 겔을 수득하기 위해서는 이미 상술한 미국 특허 제4,660,046호에 기재되어 있는 바와 같이, 예를 들면, 겔을 미세세공 용기에 주입함으로써 증발 속도를 제한하는 것과 같은 용매 증발 파라미터를 조절해야할 필요가 있다.

본 발명에 따르면, 겔은 바람직하게는 초임계 방식으로 건조되어, 에어로겔이 생성된다. 이러한 경우, 겔의 표면 굴절을 야기할 수 있는, 다공으로부터의 용매의 최소한의 증발을 방지하기 위해서, 습윤 겔을 대기에 노출시켜서는 안된다. 따라서, 용기의 개봉 및 복합체인 습윤 겔/비압축성 삽입물의 추출은 겔의 세공내에 존재하는 액체와 동일하거나 상이한 액체를 포함하는 조내에서 수행되어야 한다. 용매의 초임계 추출은 동일한 반응 용매에 의해 수행될 수 있으며, 일반적으로 공정수의 일부분으로부터 분리된 알코올이 풍부한 하이드로알코올 혼합물인, 반응 용매와 동일한 용매에 의해 수행될 수 있다. 본 경우에, 약 300℃의 온도 및 약 70bar의 압력이 요구된다(에탄올의 임계 온도 및 임계 압력은 각각 243℃ 및 63기압이다). 이러한 조건에 견딜 수 있는 오토클레이브는 복합 구조물이므로, 반응의 수성 알코올 혼합물을 약 200 내지 280℃ 및 30 내지 60bar의 임계값을 갖는 염소화 용매, 또는 약 40℃ 및 70 내지 80bar의 임계값을 갖는 CO_2 액체로 교체하는, 겔의 세공내에 존재하는 용매의 제1 교환이 바람직할 수 있다.

용기의 개방 및 복합체의 배출이 수행되는 액체를 포함하는 조를 액체의 교환에 사용할 수 있으며, 임의의 경우, 오토클레이브내로 도입된 액체로 피복된 복합체를 포함하는 용기를 사용할 수 있다. 용매 교환의 절차 및 이러한 초임계 추출은 당해 기술 분야의 숙련가에게 널리 공지되어 있다.

도 4는 도 1의 용기를 이용하여 본 발명의 방법에 의해 수득된 제품(40)의 단면을 나타낸 것이다. 이러한 제품은 건조되었지만 여전히 다공성 겔로 이루어져 있으며, 비압축성 삽입물(42)에 점착되어 있는 부분(41)을 포함한다. 용기의 톱니(13, 13' 및 14, 14')를 수용하는 리쎄스는 삽입물의 말단에 위치한다.

광섬유용 예비성형물을 제조하는 경우, 건조 겔(건조 겔 또는 에어로겔)을 포함하는 제품은 지금까지는 졸-겔 기술로 수득할 수 없는 것으로 공지된, SiO_2층의 치밀화 전에 CVD 기술로 수득가능한 제품에 정확히 상응하는 원통형 비압축성 삽입물을 포함한다.

이렇게 제조된 제품을 최종적으로 건조 겔 부분의 치밀화 처리시킬 수 있다. 치밀화 처리시, 건조 겔의 경우, 약 800 내지 900℃의 온도가 요구되며, 에어로겔의 경우, 1000내지 1400℃의 온도가 요구된다. 열 처리 중, 겔을 당해 기술 분야의 숙련가에게 공지된 바와 같이, 예를 들면, 산소화 효소(oxygenate)를 포함하는 대기를 온도가 약 300 내지 500℃인 오븐에 스트리밍시키는 것과 같이 정화 처리하여 유기 혼합물, 및 Cl_2, HCl 또는 CCl_4와 같은 염소 기체를 약 700 내지 800℃의 온도에서 제거할 수 있다. 치밀화의 최종 단계는 일반적으로 예를 들면, 헬륨 또는 낮은 산소 함량을 포함하는 대기와 같은 불활성 대기내에서 수행된다.

광섬유용 예비성형물의 경우, 치밀화 처리된 생성물은 섬유의 방사에 적합한 예비성형물이다. 도 5는 피복 부분(51)이 치밀화 이후의 본 발명의 방법의 생성물이며, 부분(52)이 예비성형물의 코어[이 경우, 당해 코어는 공정의 초기에 비압축성 삽입물을 구성한다]인 예비성형물(50)를 나타낸 것이다.

본 발명은 추가로 하기 실시예에 의해 예시된다. 본 실시예는 한정되지 않으며, 이들은 당해 기술 분야의 숙련가에게 본 발명을 실시하는 방법 및 본 발명을 실현하기 위한 가장 우수한 방법을 보여주기 위한 몇몇 양태를 나타낸 것이다.

실시예

실시예 1

길이가 30.7㎝이고, 직경이 9.3㎝인 내부 치수를 갖는, 도 2에 나타낸 스테인레스 스틸 형태의 원통형 다이를 준비한다. 비압축성 삽입물을 다이내에 삽입하고, 상술한 바와 같은 스와질록™ 링크에 의하여 다이에 대하여 동축 위치에 견고하게 고정시킨다.

테트라-에틸-오르토-실란(TEOS) 500g을 0.01N 농도의 수성 HCl 용액 700cc와 혼합시킴으로써 실리카 졸을 별도로 제조한다. 우선 졸을 기계 교반기로 균일화시키고, 그 다음 초음파로 6분 동안 균일화시킨다. 본 단계에서 TEOS는 물에 의해 가수분해되어, 하나의 TEOS 분자 당 4분자의 에틸 알코올을 생성시킨다. 데구사 게엠베하(Degussa GmbH)에서 제조된 콜로이드 실리카인, 에어로씰 오엑스-50(Aerosil OX-50) 250g을 졸에 첨가한다. 콜로이드 실리카와 "졸" 과의 혼합은 과도한 기계적 교반과, 이어서 초음파로 30분 동안 처리하고, 마지막으로 2000rpm에서 추가로 30분 동안 원심분리시킴으로써 수행된다. 수득한 졸을 도 2에 나타낸 개구(24)를 통하여 미리설치된 다이에 주입한다. 사용된 삽입물에 대하여 50.24(rad×㎝/s)의 P값에 상응하는 125.6(rad/s)의 각속도(ω)에서 다이를 이의 축을 따라 회전시킨다. 12시간 동안 회전시키면, 졸의 완전한 겔화가 이루어진다. 이어서, 다이를 개방하고, 석영으로 이루어진 실린더를 포함하는 습윤 겔을 배출시키고, 겔의 세공내에 존재하는 물을 침지시켜 실제적으로 3회 세정함으로써 에탄올로 교환한다. 에탄올의 초임계 추출은 약 70bar 및 280℃의 오토클레이브내에서 수행된다. 석영으로 이루어진 비압축성 삽입물을 포함하는 오토클레이브로부터 배출된 에어로겔은 표면의 균열(crack) 또는 파쇄(fragmentation)와 같은 결점을 갖지 않는다. 에어로겔을 열 처리하여 치밀화시키고, 오븐의 챔버를 석영 파이프에 의해 가스 라인의 말단과 연결시킨다. 처리는 대기 온도에서 30분에 걸쳐서 500℃로 가열하고, 500℃에서 공기 유동하에 6시간 동안 유지시키고, 500℃에서 30분에 걸쳐서 800℃로 가열하고, 800℃에서 54시간 동안 유지시킴을 포함한다. 처음 42시간 동안에는, 무수 HCl을 오븐 챔버를 통해 스트리밍시키고, 계속해서 순수한 헬륨을 12시간 동안 스트리밍시키고, 마지막으로 언제나 헬륨 스트림내에서, 온도를 800℃에서 1시간에 걸쳐서 1375℃로 승온시키고, 1375℃에서 30분 동안 유지시키고, 오븐을 자연적으로 냉각시킨다. 최종 생성물은 공정 초기에 다이에 도입된 석영으로 이루어진 비압축성 삽입물 주위에서 치밀화된, 표면 결점이 존재하지 않는, 전체가 실리카 유리인 피복으로 이루어진 제품이다.

실시예 2(비교 실시예)

실시예 1의 방법을 반복하지만, 겔화 단계시에 졸을 원심분리하지 않는다(즉, ω값 및 P값은 모두 0이다). 12시간 동안 겔화시킨 후, 다이를 개방하면, 석영으로 이루어진 비압축성 삽입물 주위에 존재하는 하이드로겔의 부분에는 깊은 금(fracture)이 존재하며, 부분적으로 삽입물로부터 분리된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

비압축성 삽입물(33, 42 및 52)을 제공하는 단계(a),

당해 비압축성 삽입물을 견고하게 고정된 위치에 유지시켜 용기(10 및 20)의 내부 표면과 삽입물의 외부 표면 사이에 공간(17 및 26)이 한정되도록 할 수 있으며, 삽입물의 축 둘레로 회전될 수 있는 용기(10 및 20)를 제공하는 단계(b),

삽입물이 용기와 함께 회전하도록 하는 방식으로 삽입물을 용기의 내부에 고정시키는 단계(c),

공간을 졸로 충전시키는 단계(d),

졸 및 삽입물을 포함하는 용기를 졸의 겔화를 완결시키기에 필요한 모든 시간 동안 삽입물의 축 둘레로 회전시키는 단계(e),

용기를 개방하고, 비압축성 삽입물에 점착되어 있는 습윤 겔을 포함하는 복합체를 배출시키는 단계(f) 및

습윤 겔을 건조시키는 단계(g)를 포함하는, 비압축성 삽입물(incompressible insert)을 함유하는 제품을 제조하기 위한 졸-겔 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 단계(e)에서 용기가 초당 라디안(rad/s)으로 측정되는 각속도(ω)와 센티미터(cm)로 측정되는 삽입물의 반지름(r)의 곱(P)이 약 20 내지 약 250rad×cm/s로 되는 속도로 회전되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 비압축성 삽입물이 원통형임을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 용기가 원통형임을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

제1항에 있어서, 단계(f)에서 용기를 개방하고 복합체를 배출시키는 공정이 액체를 포함하는 조(bath)의 내부에서 수행됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

제5항에 있어서, 단계(f)가 수행되는 액체가 알코올, 염소화 용매, 또는 CO_2 액체로부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

제1항에 있어서, 습윤 겔을 건조시키는 단계(g)가 겔-세척 단계 후에 초임계 방식으로 수행됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 8.

제1항에 있어서, 약 800 내지 약 1400℃의 온도 범위에서의 열처리에 의한 비압축성 삽입물에 점착되어 있는 건조 겔의 유리 치밀화(glass densification) 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 9.

제1항 내지 제7항 중의 어느 한 항에 따르는 방법에 따라 수득된 비압축성 삽입물에 점착된 건조 겔을 포함하는 복합체 제품(40).

청구항 10.

제1항 내지 제8항 중의 어느 한 항에 따르는 방법에 따라 수득된 비압축성 삽입물에 점착된 유리 부분을 포함하는 복합체 제품.

청구항 11.

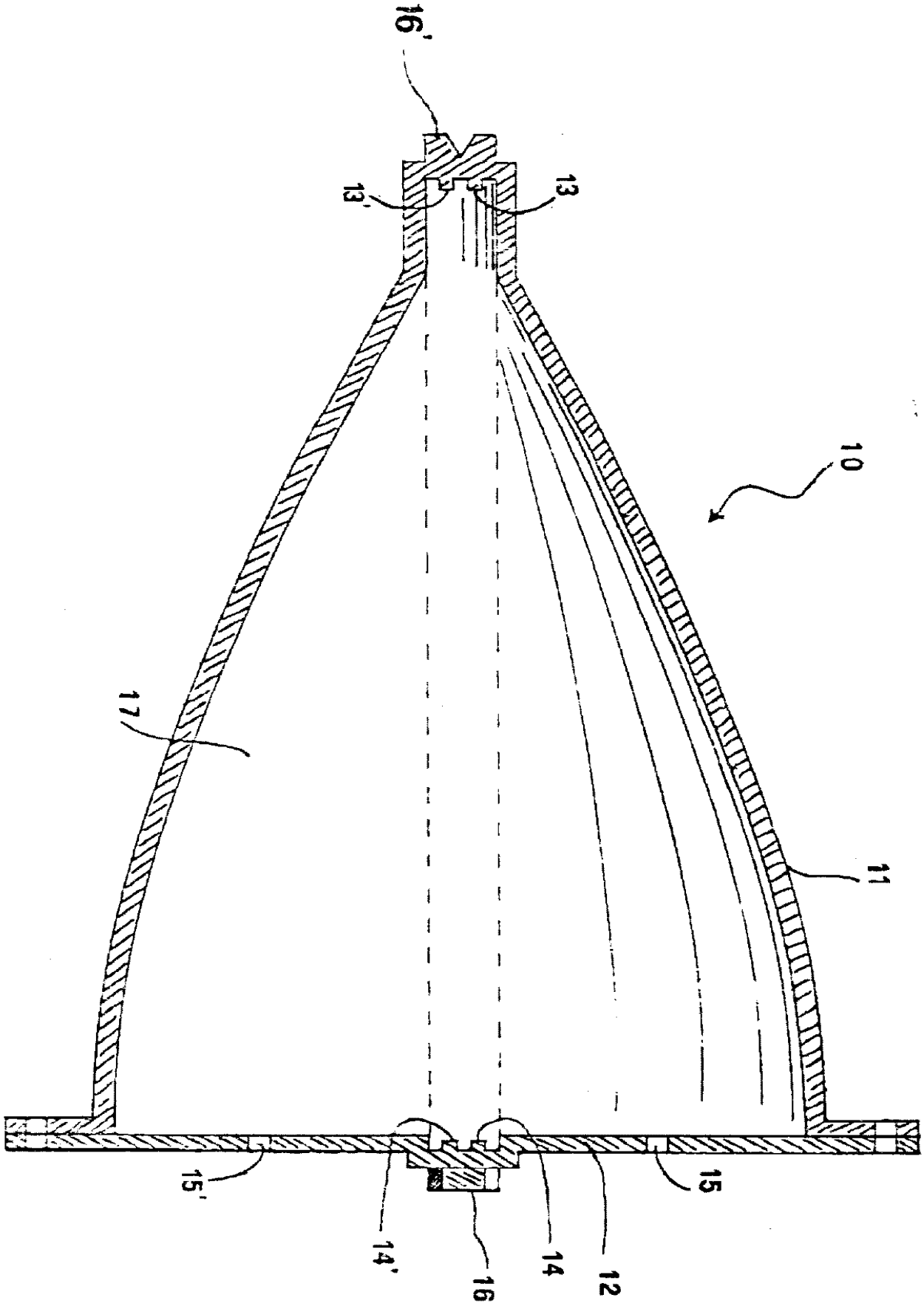
순수한 이산화규소 및 비압축성 삽입물(52)로 이루어진 피복 부분(51)이, 기타 성분의 산화물이 첨가된 실리카 기재의 혼합 유리의 치밀한 실린더인, 제1항 내지 제8항 중의 어느 한 항의 방법에 따라 수득된 광섬유용 예비성형물(preform)(50).

청구항 12.

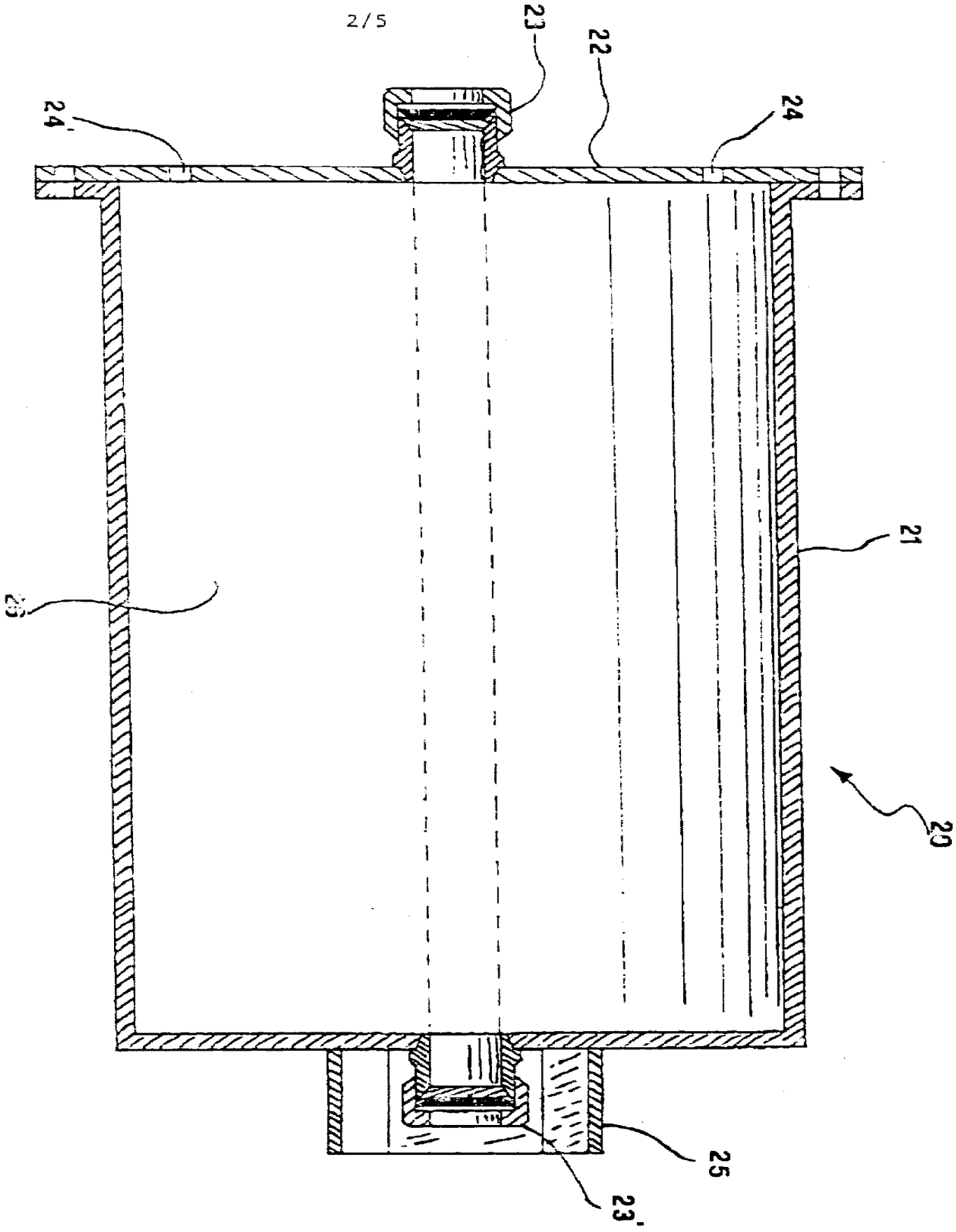
제11항에 있어서, 삽입물이 SiO_2-GeO_2, SiO_2-P_2O_5-GeO_2, SiO_2-Al_2O_3, SiO_2-TiO_2, SiO_2-GeO_2-Ln_2O_3, SiO_2-P_2O_5-GeO_2-Ln_2O_3, SiO_2-Al_2O_3-Ln_2O_3 및 SiO_2-TiO_2-Ln_2O_3 (여기서, Ln은 란탄 계열의 임의의 원소를 나타낸다)으로부터 선택된 화학 조성을 갖는 광섬유용 예비성형물.

도면

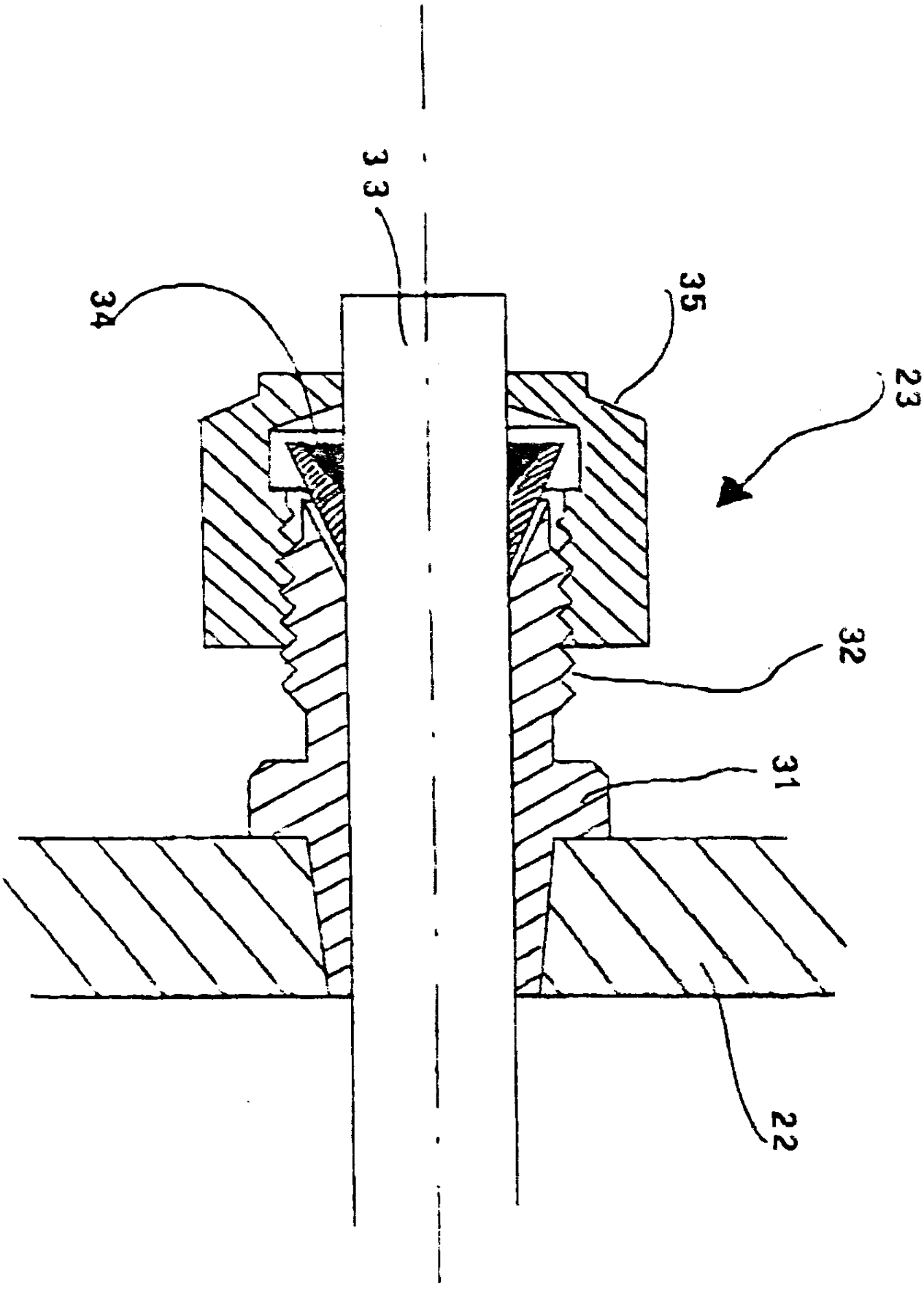
도면 1



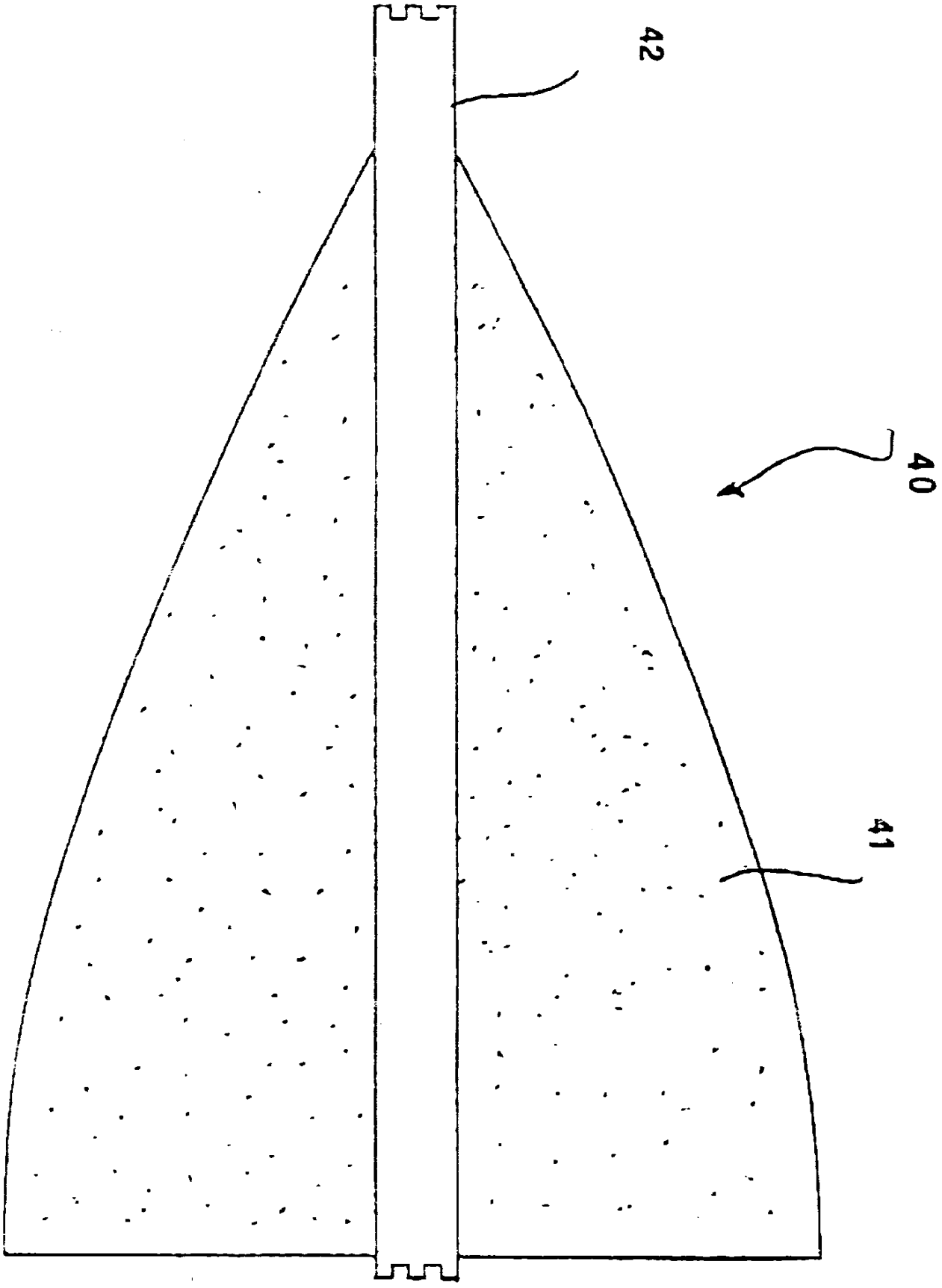
도면 2



도면 3



도면 4



도면 5