



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I457376 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 21 日

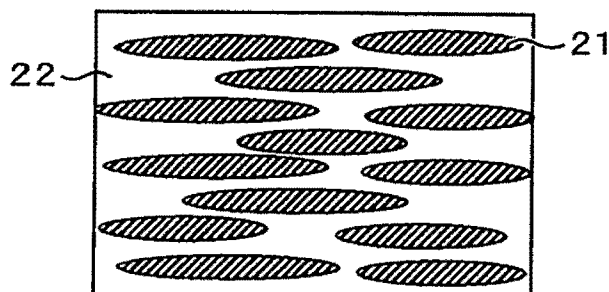
- (21)申請案號：101144463 (22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 11 月 28 日
- (51)Int. Cl. : C08J5/08 (2006.01) C03C13/00 (2006.01)
- (30)優先權：2011/12/26 日本 2011-282623
- (71)申請人：日立製作所股份有限公司(日本)HITACHI, LTD. (JP)
日本
- (72)發明人：藤枝正 FUJIEDA, TADASHI (JP)；內藤孝 NAITO, TAKASHI (JP)；青柳拓也
AOYAGI, TAKUYA (JP)；沢井裕一 SAWAI, YUICHI (JP)；村上元 MURAKAMI,
HAJIME (JP)；吉田博史 YOSHIDA, HIROSHI (JP)；宮內昭浩 MIYAUCHI,
AKIHIRO (JP)；荻野雅彥 OGINO, MASAHIKO (JP)
- (74)代理人：林志剛
- (56)參考文獻：
US 2003/0149160A1
- 審查人員：陳建安
- 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：4 共 0 頁

- (54)名稱
複合材料
- (57)摘要

本發明之課題為以簡單的程序提高複合材料之機械強度。其解決手段為，於具備樹脂或橡膠與氧化物玻璃之複合材料中，前述樹脂或橡膠分散於前述氧化物玻璃中、或前述氧化物玻璃分散於前述樹脂或橡膠中，藉由加熱，前述氧化物玻璃在前述樹脂或橡膠之熱分解溫度以下軟化流動。

21 . . . 玻璃
22 . . . 樹脂

圖 2



發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101144463

※申請日：101年11月28日

※IPC分類：

C08J5/08
C03C13/60

一、發明名稱：(中文/英文)

複合材料

二、中文發明摘要：

本發明之課題為以簡單的程序提高複合材料之機械強度。

其解決手段為，於具備樹脂或橡膠與氧化物玻璃之複合材料中，前述樹脂或橡膠分散於前述氧化物玻璃中、或前述氧化物玻璃分散於前述樹脂或橡膠中，藉由加熱，前述氧化物玻璃在前述樹脂或橡膠之熱分解溫度以下軟化流動。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二) 本代表圖之元件代表符號簡單說明：

21：玻璃

22：樹脂

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於玻璃與樹脂或橡膠經混合的複合材料。

【先前技術】

樹脂或橡膠相較於其他材料係輕量，而且於較低溫下容易成形，但具有因紫外線所致之劣化強烈，機械強度或氣體障壁性低等缺點。另一方面，玻璃相較於樹脂或橡膠，其化學安定性優，而且機械強度或氣體障壁性高，但具有容易脆性破壞，重量重的缺點。

因此，發明了如以玻璃纖維強化塑膠（GFRP）為代表地，可彌補互相之缺點的樹脂與玻璃的複合材料。但是，如玻璃之氧化物與樹脂之密合性低，因此兩者的界面強度決定了複合材料之機械強度。

例如，專利文獻 1 中揭示了於玻璃纖維表面塗佈含有矽烷耦合劑與樹脂之集束劑。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1] 日本特開 2005-8488 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

但是上述專利文獻 1 之玻璃纖維強化塑膠，當使樹脂與玻璃複合化時，係有必須對玻璃施以複雜的表面處理之

課題。

本發明之目的係以簡單的程序提高複合材料之機械強度。

[用以解決課題之手段]

爲了解決上述課題，本發明爲具備樹脂或橡膠、與氧化物玻璃之複合材料，其特徵爲前述樹脂或橡膠係分散於前述氧化物玻璃中、或前述氧化物玻璃係分散於前述樹脂或橡膠中，藉由加熱，前述氧化物玻璃在前述樹脂或橡膠之熱分解溫度以下軟化流動。

[發明效果]

依照本發明，能夠以簡單的程序提高複合材料之機械強度。

【實施方式】

以下詳細說明本發明。

本發明係由樹脂或橡膠（以下，稱爲樹脂等）與氧化物玻璃所構成之複合材料，樹脂等係分散於玻璃中、或玻璃係分散於樹脂等中。

藉由加熱此複合材料，玻璃會以樹脂等之熱分解溫度、或以較其低的溫度軟化流動（熔融）。一度熔解之玻璃與樹脂的界面平滑，因此相較於單純在樹脂中分散有玻璃粒子者，樹脂與玻璃之密合性變高。再者，熱分解溫度

係藉由加熱而重量開始減少的溫度，進行熱重量測定 (TG)。

形成本發明之複合材料的氧化物玻璃，藉由含有 Te 之氧化物、P 之氧化物、V 之氧化物之任 2 種以上與 Ag 之氧化物，即使不使用 Pb 或 Bi 等對環境有害的元素亦可使軟化點降低。此玻璃之軟化點，可成爲樹脂等分解的溫度以下，因此可在幾乎不使混合存在有玻璃與樹脂之複合材料的樹脂分解的情況下，使玻璃軟化流動，與樹脂一體化。因此，可提高玻璃與樹脂之界面的密合性，可使複合材料之機械強度提高。而且本發明之複合材料，僅以將玻璃粒子與樹脂混合且加熱之簡單的程序即可製造。進一步地，相較於僅有樹脂之材料，耐候性或機械強度提高；相較於僅有玻璃之材料可輕量化。

又，氧化物玻璃至少含有 Ag_2O 、 V_2O_5 與 TeO_2 ，只要 Ag_2O 、 V_2O_5 與 TeO_2 之合計含有率爲 75 質量%以上即可。 Ag_2O 與 TeO_2 係對軟化點之低溫化作出貢獻的成分，本發明之玻璃的軟化點大致對應於 Ag_2O 與 TeO_2 之含有率。 V_2O_5 係對抑制由玻璃中之 Ag_2O 析出金屬 Ag、提高玻璃之熱安定性作出貢獻。藉由成爲如此的組成範圍，可使玻璃之軟化點 (DTA 中昇溫過程之第 2 吸熱波峰之波峰溫度) 低溫化至 320°C 以下，而且可確保充分之熱安定性。

氧化物玻璃之具體的組成，只要含有 10~60 質量%之 Ag_2O 、5~65 質量%之 V_2O_5 、與 15~50 質量%之 TeO_2 即可。再者，本發明中例如記載爲 10~60 質量%的情況時，係表示 10 質量%以上、60 質量%以下。藉由添加 V_2O_5 ，

會抑制由 Ag_2O 析出金屬 Ag ，故能夠使 Ag_2O 增量，軟化點會更加低溫化，而且玻璃之化學的安定性（例如耐濕性）會提高。藉由成為如此之組成範圍，可確保相較於以往之低熔點無鉛玻璃更良好的耐濕性。

Ag_2O 含有率較 V_2O_5 含有率之 2.6 倍更大時，即使再加入 Ag_2O ，軟化點 T_s 便不再如此地低溫化，而且玻璃變得容易結晶化。因此， Ag_2O 含有率較佳為 V_2O_5 含有率之 2.6 倍以下。

又，氧化物玻璃係含有 10~60 質量%之 Ag_2O 、5~65 質量%之 V_2O_5 、與 15~50 質量%之 TeO_2 ， Ag_2O 、 V_2O_5 與 TeO_2 之合計含有量率為 75 質量%以上； Ag_2O 含有率與 V_2O_5 含有率之和為 40~80 質量%，耐濕性亦優。

[實施例 1]

本實施例中，係製造具有各種組成之玻璃，調查該玻璃之軟化點與耐濕性。

（玻璃之製造）

製造具有表 1 所示組成之玻璃（SPL-01~25）。表中之組成，以各成分之以氧化物換算之質量比率表示。起始原料係使用（股）高純度化學研究所製之氧化物粉末（純度 99.9%）。一部分之試樣中，Ba 源及 P 源係使用 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ （磷酸鋇、Rasa 工業（股）製）。

以表 1 所示之質量比混合各起始原料粉末，置入鉑坩

坩。原料中之 Ag_2O 比率為 40 質量%以上時係使用氧化鋁坩。混合時，考慮到避免對原料粉末之多餘的吸濕，使用金屬製勻，於坩內混合。

將加入有原料混合粉末之坩設置於玻璃熔融爐內，加熱·溶解。以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 之昇溫速度昇溫，於設定溫度（ $700\sim 900^\circ\text{C}$ ），一邊攪拌經溶解之玻璃，同時保持 1 小時。之後，將坩由玻璃熔融爐取出，將玻璃澆鑄至預先加熱至 150°C 之石墨模具。接著，將經澆鑄之玻璃移動至預先加熱至弛力溫度之弛力爐，保持 1 小時藉以去除應變後，以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 之速度冷卻至室溫。將冷卻至室溫之玻璃粉碎，製造具有表所示之組成的玻璃粉末。

（軟化點之評估）

對上述所得之各玻璃粉末藉由示差熱分析（DTA）來測定軟化點 T_s 。DTA 測定，係使參照試樣（ α -氧化鋁）及測定試樣之質量分別為 650mg，以大氣中 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 之昇溫速度進行，求得第 2 吸熱波峰之波峰溫度作為軟化點 T_s （參照圖 1）。結果一併記於表 1。

[表 1]

表 1

試樣編號	玻璃組成 (質量%)										玻璃特性溫度			
	V ₂ O ₅	Ag ₂ O	TeO ₂	P ₂ O ₅	BaO	WO ₃	Fe ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	玻璃轉移點	屈服點	玻璃軟化點			
SPL-01	30.0	30	30.0	4.8	5.2				222	246	277			
SPL-02	30.0	30	30.0	5.0		5			230	246	284			
SPL-03	25.0	30	30.0	4.8	5.2	5			223	245	285			
SPL-04	25.0	30	30.0	7.2	7.8				228	251	295			
SPL-05	30.0	25	30.0	4.8	5.2	5			236	262	295			
SPL-06	25	50	25						204	228	273			
SPL-07	30.0	30	30.0	5.0			5		235	262	300			
SPL-08	25.0	30	30.0	10.0			5		266	291	320			
SPL-09	25.0	30	30.0	5.0		5	5		249	272	315			
SPL-10	25.0	30	30.0	5.0		10			236	253	294			
SPL-11	30.0	25	30.0	4.8	5.2	5			237	257	296			
SPL-12	20.0	35	30.0	4.8	5.2	5			204	225	269			
SPL-13	17.0	38	30.0	4.8	5.2	5			197	214	260			
SPL-14	17.0	43	30.0		5.0	5			177	192	233			
SPL-15	20.0	45	35.0						163	172	208			
SPL-16	17.0	43	40.0						169	180	213			
SPL-17	40.0	20	40.0						218	233	266			
SPL-18	20.0	45	30.0			5			169	182	216			
SPL-19	45.0	20	30.0			5			224	232	262			
SPL-20	40.0	25	35.0						212	224	259			
SPL-21	18.0	43	34.0		5.0				167	183	221			
SPL-22	40.0	35	25.0						235	255	300			
SPL-23	30	45	25						216	236	281			
SPL-24	0.0	40	40.0	20.0					221	240	270			

〔實施例 2〕

（玻璃・樹脂複合材料之製造）

以使表 1 記載之 SPL-21 玻璃粉末（粒子徑：3 μm ）、與薄片狀之聚苯乙烯樹脂成爲體積比 1：1 之方式摻合，以 2 軸混練機複合化。將混練機之加熱保持溫度設爲 250 $^{\circ}\text{C}$ 、螺桿之旋轉速度設爲 40rpm/min。

圖 2 爲複合材料之截面 SEM 像的示意圖。黑色反差部爲玻璃 21、白色反差部爲樹脂 22。藉由加熱玻璃粉末而使其軟化流動，熔解之玻璃彼此連結而粗化。玻璃粒子軟化時，與附近存在的其他玻璃粒子容易結合，故隨著樹脂中於玻璃粉末以何種分散狀態來加熱的不同，軟化後玻璃 21 可採取之形狀亦相異。因此，圖 2 中雖圖示了玻璃 21 粗化爲細長之棒狀的狀態，但亦可採取接近球狀之形狀或扭曲之形狀、網目形狀等各種形狀。

本實施例中雖係玻璃分散於樹脂中，但只要使玻璃對樹脂之量增加，能夠以同樣的製造方法製造使樹脂分散於玻璃中之複合材料。

樹脂可爲結晶質或非晶質之任意者，可列舉聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚乙酸乙烯酯、ABS 樹脂、AS 樹脂、丙烯酸樹脂、聚縮醛樹脂、聚醯亞胺、聚碳酸酯、改質聚苯醚（PPE）、聚對苯二甲酸丁二酯（PBT）、聚芳香酯、聚砜、聚苯硫醚、聚醚醚酮、聚醯亞胺樹脂、氟樹脂、聚醯胺醯亞胺、聚醚醚酮、環氧樹脂、酚樹脂、聚酯、聚乙烯酯等。

作為複合化之條件，係玻璃在樹脂等之熱分解溫度以下軟化流動，較佳為玻璃之玻璃轉移點與非晶質樹脂之玻璃轉移點（結晶質樹脂之熔點）的差在 100°C 以內。此係因為溫度差超過 100°C 時，兩者之熱膨脹率差所造成的熱應變增大，兩者之界面容易產生裂痕，無法確保兩者良好之密合性。

如下述實施例所述，複合材料係藉由將玻璃粒子與樹脂等薄片混合、加熱來製造，因此樹脂等之混合比例高時，為了使薄片彼此熔著，必須使玻璃之軟化點與樹脂等之玻璃轉移點（結晶質樹脂時為熔點）的溫度差不過大（約 100°C 以內）。

又，作為樹脂，可使用上述者，然其中特別以熱可塑性樹脂，在製造複合材料後亦可藉由加熱而軟化流動，可修復複合材料之破損或缺損。

又，可使用射出成型機使玻璃與樹脂複合化，同時對模具射出，藉以簡易地製造各種形狀之成型體。進一步地，因為本實施例之玻璃為半導體，因此所製造之成型體具有某種程度的導電性，故亦可使用於具有抗靜電功能之各種電子裝置用的封裝。

評估所得之複合材料的氧透過度及水蒸氣透過度。

氧透過度之測定，係在溫度 30°C、濕度 90%RH 之條件下，使用美國 MOCON 股份有限公司製之氧透過度測定裝置（OX-TRAN(R) 2/20），在壓力差 0.1MPa 之條件進行。裝置之測定極限為 0.01cc/m²/day。

水蒸氣透過度之測定，係在溫度 30℃、濕度 90%RH 之條件下，使用美國 MOCON 股份有限公司製之透濕度測定裝置（PERMATRAN(R) 2/20），在壓力差 0.1MPa 之條件進行。裝置之測定極限為 0.01g/m²/day。

本發明之複合材料的氧透過率及水蒸氣透過率係為裝置測定極限以下。又，亦可與橡膠複合化以取代樹脂，橡膠適合的為氟橡膠、聚矽氧橡膠、丙烯酸橡膠。

〔實施例 3〕

圖 3 為纖維強化樹脂製風車葉片構造體之與葉片長度方向軸呈直角方向的截面圖。

葉片係具備連結前緣部 31 與後緣部 32 之稱為上外皮 33 與下外皮 34 的外板。以外板所圍繞的內部係成為用來輕量化的空間。上外皮 33 與下外皮 34 之間，跨葉片之長度方向，置入有具有層構造之稱為圓材 35 的匣狀之桁條以補強。進一步地，圓材 35 係以接觸於上外皮 33 與下外皮 34 之內周面的凸緣部 36、與連結葉片上下之凸緣部的腹板部 37 來構成。再者，圓材 35 除了匣狀之外，亦可為 C 字狀、I 字狀、或板狀者。再者，上外皮 33 與下外皮 34，由於輕量化及耐蝕性的理由，較佳為纖維強化樹脂（FRP）製，本實施例中，係使用於玻璃纖維中含浸有基質樹脂的玻璃纖維強化型樹脂（GFRP）。玻璃纖維係指以二氧化矽（SiO₂）為主成分之纖維狀玻璃，纖維徑為 5~20μm 左右者。

圖 4 為圖 3 之上部的凸緣 36 (凸緣 50) 部分截面圖。係由交互層合之碳纖維層 42、玻璃纖維層 45、與接著層 43 一體構成複合層 44。接著層 43 係與上外皮 (無圖示) 接著。玻璃纖維層 45 係於玻璃纖維 46 中含浸有基質樹脂 47 者。碳纖維層 42 係於碳纖維 49 中含浸有樹脂者。

構成碳纖維層 42 與玻璃纖維層 45 之樹脂，可列舉環氧樹脂、乙烯基酯樹脂、不飽和聚酯樹脂等熱硬化性樹脂。於上外皮 33 與下外皮 34 或玻璃纖維層 45 之基質樹脂 47，係使用本實施例之複合材料。玻璃纖維 46 係以 SiO_2 為主成分，因此在基質樹脂 47 中之玻璃會軟化的溫度下不會軟化，保持作為補強材之功能。基質樹脂 47 中之玻璃係與玻璃纖維 46 部分地接觸。藉由使基質樹脂 47 中之玻璃軟化而與此玻璃纖維 46 接著，實現基質樹脂 47 中之玻璃與玻璃纖維 46 之高密合化，玻璃纖維 46 與基質樹脂 47 之界面接合強度，相較於通常之樹脂基質的情況係大幅提高。又，於碳纖維層 42 之基質樹脂 48 中亦使用本實施例之複合材料時，基質樹脂 47 中之玻璃與基質樹脂 48 中之玻璃兩者會軟化而接著，因此亦可實現玻璃纖維層 45 與碳纖維層 42 之高密合化。

將圓材 35 以靜態強度之 70% 的撓曲量進行 3 點彎曲疲勞試驗 (測定法：根據 JIS K7118、K7082) 後，循環數 10^6 次後亦觀察不到彎曲剛性之降低。再者，上外皮 33 與下外皮 34 或玻璃纖維層 42 之基質為通常之樹脂時，於循

環數 10^5 次即在下部凸緣之層 42 中觀察到裂痕， 10^6 次後彎曲剛性降低為 90%。

又，本實施例之玻璃為半導體，因此上外皮 33 與下外皮 34 具有某種程度之導電性，會降低落雷等之通電所致的損傷，故於安全上有利。

本實施例之 FRP 製葉片構造體之製造方法，可使用預浸法、樹脂轉移成形 (RTM) 法、抽拔法、長絲纏繞法、手層合法等公知之任何成形技術。

又，將玻璃粉末、樹脂黏結劑與溶劑混合，製造噴灑噴霧用之漿液 (塗料)。使用硝化纖維素作為樹脂黏結劑、使用丁基卡必醇乙酸酯作為溶劑。藉由將此漿液噴灑噴霧，塗佈於葉片表面，藉由加熱保持於玻璃之軟化點溫度以上，可形成保護膜。藉此，可使葉片之耐候性提高，同時賦予導電性。

【圖式簡單說明】

[圖 1] 玻璃之示差熱分析曲線。

[圖 2] 複合材料之截面 SEM 像的示意圖。

[圖 3] 纖維強化樹脂製風車葉片構造體之與葉片長方軸呈直角方向之截面圖。

[圖 4] 凸緣上部之部分截面圖。

【主要元件符號說明】

21：玻璃

- 22 : 樹脂
- 31 : 前緣部
- 32 : 後緣部
- 33 : 上外皮
- 34 : 下外皮
- 35 : 圓材
- 36、50 : 凸緣部
- 37 : 腹板部
- 42 : 碳纖維層
- 43 : 接著層
- 44 : 複合層
- 45 : 玻璃纖維層
- 46 : 玻璃纖維
- 47、48 : 基質樹脂
- 49 : 碳纖維

七、申請專利範圍：

1. 一種複合材料，其特徵為，在具備樹脂或橡膠、與氧化物玻璃之複合材料中，前述樹脂或橡膠分散於前述氧化物玻璃中、或前述氧化物玻璃分散於前述樹脂或橡膠中，且前述氧化物玻璃係含有 Te 之氧化物、P 之氧化物、V 之氧化物之至少 2 種；與 Ag 之氧化物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之複合材料，其中前述氧化物玻璃係含有 Te 之氧化物、V 之氧化物、Ag 之氧化物。

3. 如申請專利範圍第 2 項之複合材料，其中前述氧化物玻璃係含有 Ag_2O 、 V_2O_5 、 TeO_2 ，且 Ag_2O 、 V_2O_5 、與 TeO_2 之合計含有率為 75 質量%以上。

4. 如申請專利範圍第 3 項之複合材料，其中前述氧化物玻璃係含有 10~60 質量%之 Ag_2O 、5~65 質量%之 V_2O_5 、與 15~50 質量%之 TeO_2 。

5. 如申請專利範圍第 4 項之複合材料，其中前述氧化物玻璃之 Ag_2O 含有率為 V_2O_5 含有率之 2.6 倍以下。

6. 如申請專利範圍第 5 項之複合材料，其中前述氧化物玻璃之 Ag_2O 含有率與 V_2O_5 含有率之和為 40~80 質量%。

7. 如申請專利範圍第 1 項之複合材料，其中前述樹脂為聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚乙酸乙烯酯、ABS 樹脂、AS 樹脂、丙烯酸樹脂、聚縮醛樹脂、聚醯亞胺、聚碳酸酯、改質聚苯醚 (PPE)、聚對苯二甲酸丁二酯 (PBT)、聚芳香酯、聚砒、聚苯硫醚、聚醚醚

酮、聚醯亞胺樹脂、氟樹脂、聚醯胺醯亞胺、聚醚醚酮、環氧樹脂、酚樹脂、聚酯、聚乙烯基酯之任一者。

8. 一種塗料，其特徵係含有如申請專利範圍第 1 項之複合材料與有機溶劑。

9. 一種玻璃纖維強化型樹脂，其特徵為：如申請專利範圍第 1 項之複合材料與玻璃纖維係經複合化。

10. 一種導電性封裝，其特徵在於由如申請專利範圍第 1 項之複合材料所構成。

11. 一種風力發電用葉片，其特徵係具備如申請專利範圍第 9 項之玻璃纖維強化型樹脂。

圖 1

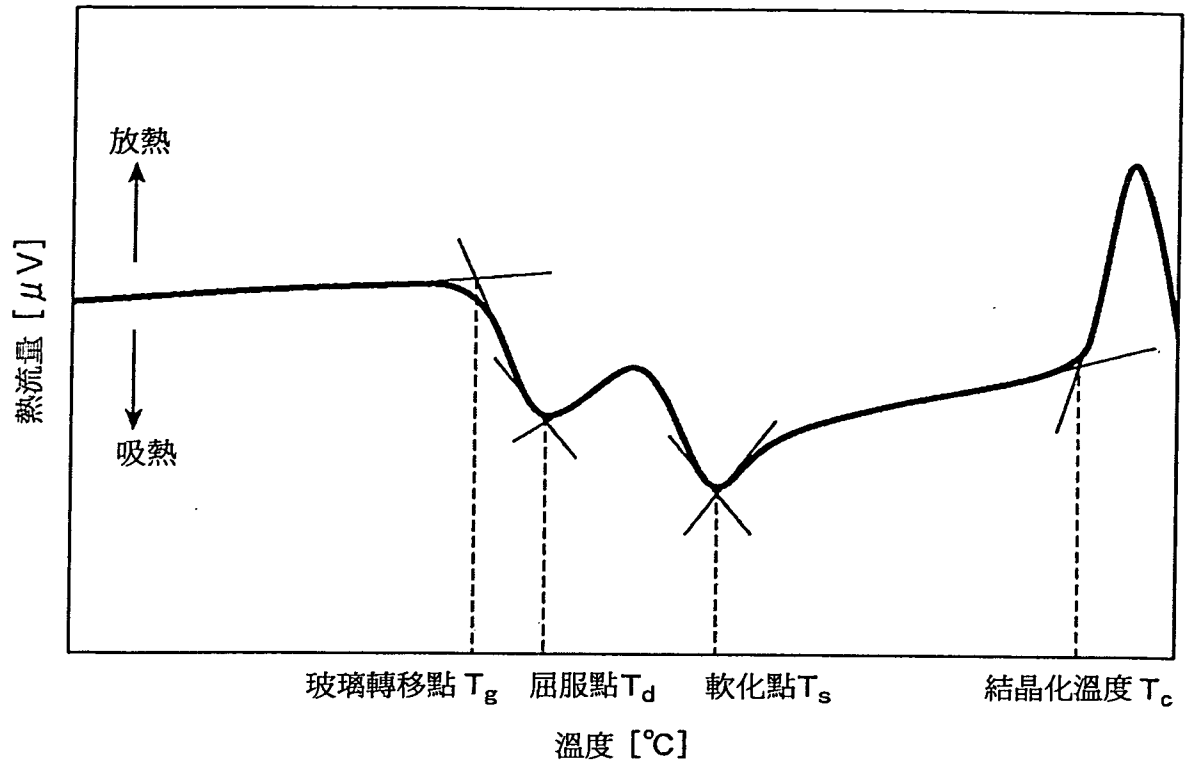


圖 2

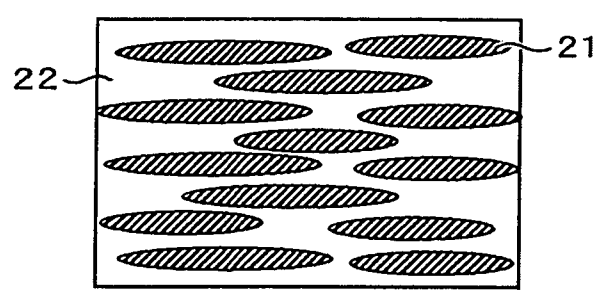


圖 3

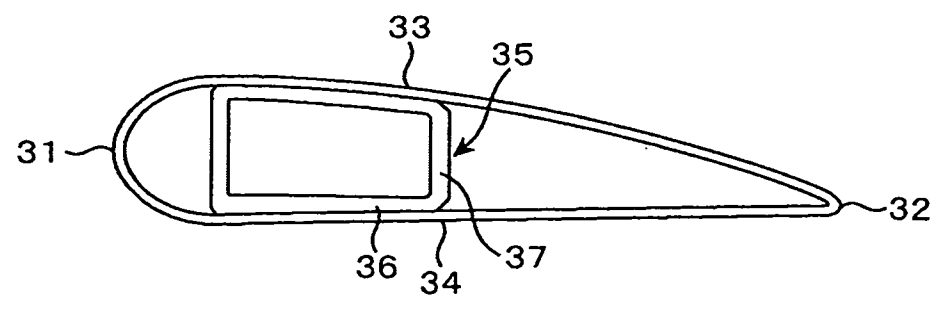


圖 4

