



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114026051 B

(45) 授权公告日 2024. 03. 01

(21) 申请号 202080043561.3

仓知淳史

(22) 申请日 2020.06.19

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

公司 11127

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114026051 A

专利代理师 张志楠 沈娥

(43) 申请公布日 2022.02.08

(51) Int.Cl.

(30) 优先权数据

C03C 3/091 (2006.01)

2019-115734 2019.06.21 JP

C08K 3/40 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08K 7/00 (2006.01)

2021.12.14

C08K 7/14 (2006.01)

C08K 7/20 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/JP2020/024256 2020.06.19

WO 2018216637 A1, 2018.11.29

(87) PCT国际申请的公布数据

WO 2017187471 A1, 2017.11.02

W02020/256143 JA 2020.12.24

US 4824806 A, 1989.04.25

(73) 专利权人 日本板硝子株式会社

WO 2012017694 A1, 2012.02.09

地址 日本东京都

审查员 王娟

(72) 发明人 中村文 柳生智宏 福地英俊

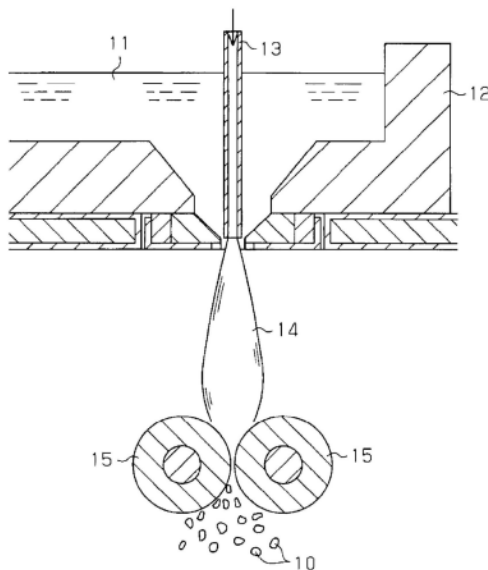
权利要求书5页 说明书19页 附图5页

(54) 发明名称

玻璃填料及其制造方法以及包含玻璃填料的树脂组合物

(57) 摘要

本公开提供介电常数低、适合于量产的新的玻璃填料。所提供的玻璃填料包含玻璃组合物，该玻璃组合物中，以重量%表示，例如包含 $40 \leq \text{SiO}_2 \leq 60$ 、 $25 \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 45$ 、 $0 < \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 18$ 、 $0 < \text{R}_2\text{O} \leq 5$ 、 $0 \leq \text{R}_0 \leq 12$ ，i) 和 ii) 中的至少一者成立：i) $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \geq 80$ 、 $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 99.9$ ；ii) $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \geq 78$ 、 $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 99.9$ 、 $0 < \text{R}_0 < 10$ 。所提供的其他玻璃填料包含玻璃组合物，该玻璃组合物包含含有率与上述范围相同的 SiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 R_2O 以及 $3 < \text{R}_0 < 8$ ， $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \geq 75$ 、 $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 < 97$ 成立。其中， $\text{R}_2\text{O} = \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{R}_0 = \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO}$ 。



1. 一种包含玻璃组合物的玻璃填料,其中,
该玻璃组合物中,以重量%表示,包含:

$$48 \leq \text{SiO}_2 \leq 53$$

$$28 \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 35$$

$$5 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 15$$

$$0 < \text{R}_2\text{O} \leq 4$$

$$1.5 \leq \text{R}_0 \leq 8$$

$$0 \leq \text{ZnO} \leq 1$$

$$0.1 \leq \text{SrO} \leq 5$$

$$1 \leq \text{MgO} + \text{CaO} < 3.5,$$

$$\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \geq 78 \text{ 以及 } 0 \leq \text{CaO} < 3.5 \text{ 成立,}$$

其中, R_2O 为选自 Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 中的至少一种氧化物, R_0 为选自 MgO 、 CaO 和 SrO 中的至少一种氧化物。

2. 一种包含玻璃组合物的玻璃填料,其中,
该玻璃组合物中,以重量%表示,包含:

$$48 \leq \text{SiO}_2 \leq 53$$

$$28 \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 35$$

$$0 < \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 18$$

$$0 < \text{R}_2\text{O} \leq 4$$

$$1.5 \leq \text{R}_0 \leq 8$$

$$0 \leq \text{ZnO} \leq 1$$

$$0.1 \leq \text{SrO} \leq 5$$

$$1 \leq \text{MgO} + \text{CaO} < 3.5,$$

$$\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \geq 78, \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 99.9 \text{ 以及 } 0 \leq \text{CaO} < 3.5 \text{ 成立,}$$

其中, R_2O 为选自 Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 中的至少一种氧化物, R_0 为选自 MgO 、 CaO 和 SrO 中的至少一种氧化物。

3. 一种包含玻璃组合物的玻璃填料,其中,
该玻璃组合物中,以重量%表示,包含:

$$48 \leq \text{SiO}_2 \leq 53$$

$$28 \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 35$$

$$0 < \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 18$$

$$0 < \text{R}_2\text{O} \leq 4$$

$$3 < \text{R}_0 < 8$$

$$0 \leq \text{ZnO} \leq 1$$

$$0.1 \leq \text{SrO} \leq 5$$

$$1 \leq \text{MgO} + \text{CaO} < 3.5,$$

$$\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \geq 75, 0 \leq \text{CaO} < 3.5 \text{ 以及 } \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 < 97 \text{ 成立,}$$

其中, R_2O 为选自 Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 中的至少一种氧化物, R_0 为选自 MgO 、 CaO 和 SrO 中的至少一种氧化物。

4. 一种包含玻璃组合物的玻璃填料,其中,
该玻璃组合物中,以重量%表示, $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \geq 77$ 成立,
频率1GHz的介电常数为4.4以下,
粘度达到 10^2 dPas时的温度T2为1700℃以下,
粘度达到 10^3 dPas时的温度T2为1365℃以下,
该玻璃组合物中,以重量%表示,包含:

$$48 \leq \text{SiO}_2 \leq 53$$

$$28 \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 35$$

$$7.5 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 18$$

$$0 < \text{R}_2\text{O} \leq 4$$

$$0 \leq \text{Li}_2\text{O} \leq 1.5$$

$$0 \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 1.5$$

$$0 \leq \text{K}_2\text{O} \leq 1$$

$$1.5 \leq \text{R}_0 \leq 8$$

$$0.1 \leq \text{MgO} \leq 1$$

$$0 \leq \text{CaO} < 3.5$$

$$0.1 \leq \text{SrO} \leq 5$$

$$0 \leq \text{ZnO} \leq 1$$

$$0 \leq \text{T-Fe}_2\text{O}_3 \leq 0.5$$

$$1 \leq \text{MgO} + \text{CaO} < 3.5,$$

其中, R_2O 为选自 Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 中的至少一种氧化物, R_0 为选自 MgO 、 CaO 和 SrO 中的至少一种氧化物,T- Fe_2O_3 是玻璃组合物中的换算成 Fe_2O_3 的总氧化铁。

5. 如权利要求1或2所述的玻璃填料,其中,所述玻璃组合物中,以重量%表示,下述关系式成立:

$$\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \geq 80.$$

6. 如权利要求1、2或4所述的玻璃填料,其中,所述玻璃组合物中,以重量%表示,下述关系式成立:

$$\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \geq 82$$

$$\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 98.$$

7. 如权利要求2所述的玻璃填料,其中,所述玻璃组合物中,以重量%表示,包含:

$$48 \leq \text{SiO}_2 \leq 53$$

$$28 \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 35$$

$$7.5 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 18$$

$$0 < \text{R}_2\text{O} \leq 4$$

$$0 \leq \text{Li}_2\text{O} \leq 1.5$$

$$0 \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 1.5$$

$$0 \leq \text{K}_2\text{O} \leq 1$$

$$1.5 \leq \text{R}_0 \leq 8$$

$$0.1 \leq \text{MgO} \leq 1$$

$$0 \leq \text{CaO} < 3.5$$

$$0.1 \leq \text{SrO} \leq 5$$

$$0 \leq \text{T-Fe}_2\text{O}_3 \leq 0.5,$$

其中, R_2O 为选自 Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 中的至少一种氧化物, RO 为选自 MgO 、 CaO 和 SrO 中的至少一种氧化物, $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 是玻璃组合物中的换算成 Fe_2O_3 的总氧化铁。

8. 如权利要求1或7所述的玻璃填料, 其中, 所述玻璃组合物中, 以重量%表示, 包含:

$$48 \leq \text{SiO}_2 \leq 53$$

$$28 \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 35$$

$$7.5 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 15$$

$$0 < \text{R}_2\text{O} \leq 4$$

$$0 \leq \text{Li}_2\text{O} \leq 1.5$$

$$0 \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 1.5$$

$$0 \leq \text{K}_2\text{O} \leq 1$$

$$1.5 \leq \text{RO} \leq 8$$

$$0.1 \leq \text{MgO} \leq 1$$

$$0 \leq \text{CaO} < 3.5$$

$$0.1 \leq \text{SrO} \leq 1$$

$$0 \leq \text{T-Fe}_2\text{O}_3 \leq 0.5。$$

9. 如权利要求1~4中任一项所述的玻璃填料, 其中, 所述玻璃组合物中, 以重量%表示, 包含:

$$52 \leq \text{SiO}_2 \leq 53$$

$$30 \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 32。$$

10. 如权利要求1~4中任一项所述的玻璃填料, 其中, 所述玻璃组合物中, 以重量%表示, 包含:

$$48 \leq \text{SiO}_2 \leq 52$$

$$28 \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 30。$$

11. 如权利要求1~4中任一项所述的玻璃填料, 其中, 所述玻璃组合物中, 以重量%表示, 包含:

$$8 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 12.5。$$

12. 如权利要求11所述的玻璃填料, 其中, 所述玻璃组合物中, 以重量%表示, 包含:

$$10 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 12.5。$$

13. 如权利要求2~4中任一项所述的玻璃填料, 其中, 所述玻璃组合物中, 以重量%表示, 包含:

$$13 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 17。$$

14. 如权利要求1~4中任一项所述的玻璃填料, 其中, 所述玻璃组合物中, 以重量%表示, 包含:

$$12 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 15。$$

15. 如权利要求1~4中任一项所述的玻璃填料, 其中, 所述玻璃组合物中, 以重量%表示, 包含:

$$0.01 \leq \text{Li}_2\text{O} \leq 0.5。$$

16. 如权利要求15所述的玻璃填料,其中,所述玻璃组合物中,以重量%表示,包含:

$$0.05 \leq \text{Li}_2\text{O} \leq 0.4。$$

17. 如权利要求1~4中任一项所述的玻璃填料,其中,所述玻璃组合物中,以重量%表示,包含:

$$0.01 \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 0.4。$$

18. 如权利要求1~4中任一项所述的玻璃填料,其中,所述玻璃组合物中,以重量%表示,下述关系式成立:

$$\text{Li}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O}。$$

19. 如权利要求1~4中任一项所述的玻璃填料,其中,所述玻璃组合物中,以重量%表示,包含:

$$0.5 \leq \text{MgO} \leq 1。$$

20. 如权利要求1~4中任一项所述的玻璃填料,其中,所述玻璃组合物中,以重量%表示,包含:

$$2 \leq \text{CaO} < 3.5。$$

21. 如权利要求1~3中任一项所述的玻璃填料,其中,所述玻璃组合物中,以重量%表示,包含:

$$0.1 \leq \text{MgO} \leq 1。$$

22. 如权利要求21所述的玻璃填料,其中,所述玻璃组合物中,以重量%表示,包含:

$$0.5 \leq \text{CaO} \leq 2。$$

23. 如权利要求21所述的玻璃填料,其中,所述玻璃组合物中,以重量%表示,包含:

$$2 \leq \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} \leq 7。$$

24. 如权利要求1~4中任一项所述的玻璃填料,其中,所述玻璃组合物中,以重量%表示,包含:

$$2 \leq \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} \leq 4。$$

25. 如权利要求1~4中任一项所述的玻璃填料,其中,所述玻璃组合物中,以重量%表示,包含:

$$0.01 \leq \text{T-Fe}_2\text{O}_3 \leq 0.5。$$

26. 如权利要求25所述的玻璃填料,其中,所述玻璃组合物中,以重量%表示,包含:

$$0.1 \leq \text{T-Fe}_2\text{O}_3 \leq 0.3。$$

27. 如权利要求1~4中任一项所述的玻璃填料,其中,所述玻璃组合物中,以重量%表示,下述关系式成立:

$$\text{MgO}/\text{RO} < 0.8。$$

28. 如权利要求27所述的玻璃填料,其中,所述玻璃组合物中,以重量%表示,下述关系式成立:

$$0.1 \leq \text{MgO}/\text{RO} \leq 0.5。$$

29. 如权利要求1~4中任一项所述的玻璃填料,其中,所述玻璃组合物中,以重量%表示,下述关系式成立:

$$0.1 \leq \text{MgO}/(\text{MgO} + \text{CaO}) \leq 0.5。$$

30. 如权利要求1~4中任一项所述的玻璃填料,其中,所述玻璃组合物中,以重量%表示,实质上不包含BaO和PbO,实质上不包含是指含有率小于0.1%。

31. 如权利要求1~4中任一项所述的玻璃填料,其中,所述玻璃组合物中,以重量%表示,实质上不包含TiO₂,实质上不包含是指含有率小于0.1%。

32. 如权利要求1~4中任一项所述的玻璃填料,其中,所述玻璃组合物中,以重量%表示,包含:

$0 < \text{TiO}_2 \leq 1$ 。

33. 如权利要求1~4中任一项所述的玻璃填料,其中,所述玻璃组合物在频率1GHz的介电常数为4.35以下。

34. 如权利要求1~4中任一项所述的玻璃填料,其中,所述玻璃组合物在频率1GHz的介质损耗角正切为0.007以下。

35. 如权利要求1~4中任一项所述的玻璃填料,其中,所述玻璃组合物中,粘度达到10²dPas时的温度T2为1650℃以下。

36. 如权利要求35所述的玻璃填料,其中,所述玻璃组合物中,粘度达到10²dPas时的温度T2为1610℃以下。

37. 如权利要求1~4中任一项所述的玻璃填料,其中,所述玻璃组合物中,粘度达到10³dPas时的温度T3高于所述玻璃组合物的失透温度TL。

38. 如权利要求1~4中任一项所述的玻璃填料,其中,该玻璃填料属于选自片状玻璃、短切原丝、磨碎纤维、玻璃粉末、玻璃珠、扁平纤维中的至少一者。

39. 如权利要求38所述的玻璃填料,其为片状玻璃。

40. 如权利要求38所述的玻璃填料,其为短切原丝。

41. 如权利要求38所述的玻璃填料,其为磨碎纤维。

42. 如权利要求38所述的玻璃填料,其为玻璃粉末。

43. 如权利要求38所述的玻璃填料,其为玻璃珠。

44. 如权利要求38所述的玻璃填料,其为扁平纤维。

45. 如权利要求38所述的玻璃填料,其为薄片状玻璃。

46. 一种树脂组合物,其包含权利要求1~4中任一项所述的玻璃填料以及热塑性树脂。

47. 一种玻璃填料的制造方法,其包括下述工序:将权利要求1~4中任一项所述的玻璃填料所包含的玻璃组合物熔融的工序;以及将熔融的所述玻璃组合物成型为玻璃填料的工序。

48. 一种玻璃填料的制造方法,其是权利要求1~4中任一项所述的玻璃填料的制造方法,该方法包括下述工序:将按照得到构成所述玻璃填料的玻璃组合物的方式制备的玻璃原料熔融的工序;以及将熔融的所述玻璃原料成型为所述玻璃填料的工序。

玻璃填料及其制造方法以及包含玻璃填料的树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及玻璃填料。另外,本发明涉及玻璃填料的制造方法以及包含玻璃填料的树脂组合物。

背景技术

[0002] 在电子设备所具备的各种部件中,作为电气绝缘部件和机构部件,广泛使用了树脂组合物。作为电气绝缘部件,可以举出SMT(表面安装技术,surface mount technology)、FPC(柔性印刷电路,flexible printed circuits)、板间、CPU(中央处理单元,central processing unit)插座、存储卡、卡边缘、光连接器等中使用的连接器壳体、LCD(液晶显示器,liquid crystal display)背光源、线圈、平板(フラット)、变压器(トランス)、磁头等中使用的电抗器用线圈架、继电器壳体、继电器底座开关、回焊DIP开关、轻触开关等中使用的开闭器、传感器壳体、电容器壳体、容积壳体(ボリュウムケーシング)、微调电容器壳体等。作为机构部件,可以举出光拾波用的透镜架和拾波底座、微型电动机用绝缘体和端子、激光打印机用鼓等。树脂组合物还作为FPC用基底膜、敷铜箔层积板用基底膜等膜使用。另外,在电子设备所具备的一种印刷电路板(printed circuit board)中也存在由树脂组合物构成的基板。安装电子部件之前的印刷线路板(printed wiring board)中也存在由树脂组合物构成的基板。以下在本说明书中,将印刷电路板和印刷线路板这两者合在一起记载为“印刷基板(printed board)”。

[0003] 上述树脂组合物包含热塑性树脂和无机填充材料,根据需要进一步包含固化剂、改性剂等。作为无机填充材料,有时使用玻璃填料。代表的玻璃填料为片状玻璃。近年来,为了应对电子设备的小型化的要求以及以高功能化为目的的薄型化的要求,对于树脂组合物要求低介电常数化,与之相应地,对其构成材料也要求低介电常数化。

[0004] 印刷基板中有时进一步包含玻璃纤维。对于该玻璃纤维也要求低介电常数化。专利文献1~5中公开了由低介电常数的玻璃组合物构成的玻璃纤维。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开昭62-226839号公报

[0008] 专利文献2:日本特表2010-508226号公报

[0009] 专利文献3:日本特开2009-286686号公报

[0010] 专利文献4:国际公开第2017/187471号

[0011] 专利文献5:国际公开第2018/216637号

发明内容

[0012] 发明所要解决的课题

[0013] 但是,对于玻璃填料的低介电常数化的研究尚未充分进行。在用于构成玻璃填料的玻璃组合物中,还要求介电常数低并且具有适于量产的特性温度。作为在玻璃填料的量

产中重要的玻璃组合物的特性温度,可以举出温度T3、即粘度达到 10^3 dPas时的温度。温度T2、T2.5以及失透温度TL也是判断该玻璃组合物是否适合于玻璃填料的量产的指标。但是,介电常数低的玻璃组合物不容易进行特性温度的调整。

[0014] 鉴于以上情况,本发明的目的在于提供介电常数低、适合于量产的新的包含玻璃组合物的玻璃填料。

[0015] 用于解决课题的手段

[0016] 本发明提供一种包含玻璃组合物的玻璃填料,该玻璃组合物中,

[0017] 以重量%表示,包含:

[0018] $40 \leq \text{SiO}_2 \leq 60$

[0019] $25 \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 45$

[0020] $5 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 15$

[0021] $0 < \text{R}_2\text{O} \leq 5$

[0022] $0 < \text{R}_0 < 15$,

[0023] $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \geq 80$ 、和/或 $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \geq 78$ 且 $0 < \text{R}_0 < 10$ 成立。

[0024] 本说明书中, R_2O 为选自 Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 中的至少一种氧化物, R_0 为选自 MgO 、 CaO 和 SrO 中的至少一种氧化物。

[0025] 本发明的另一方式提供一种包含玻璃组合物的玻璃填料,该玻璃组合物中,以重量%表示,包含:

[0026] $40 \leq \text{SiO}_2 \leq 60$

[0027] $25 \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 45$

[0028] $0 < \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 18$

[0029] $0 < \text{R}_2\text{O} \leq 5$

[0030] $0 \leq \text{R}_0 \leq 12$,

[0031] 下述i)和ii)中的至少一者成立:

[0032] i) $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \geq 80$ 、以及 $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 99.9$;

[0033] ii) $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \geq 78$ 、 $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 99.9$ 、以及 $0 < \text{R}_0 < 10$ 。

[0034] 本发明的另一方式提供一种包含玻璃组合物的玻璃填料,该玻璃组合物中,以重量%表示,包含:

[0035] $40 \leq \text{SiO}_2 \leq 60$

[0036] $25 \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 45$

[0037] $0 < \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 18$

[0038] $0 < \text{R}_2\text{O} \leq 5$

[0039] $3 < \text{R}_0 < 8$,

[0040] $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \geq 75$ 、以及 $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 < 97$ 成立。

[0041] 本发明的另一方式提供一种包含玻璃组合物的玻璃填料,

[0042] 该玻璃组合物中,以重量%表示, $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \geq 77$ 成立,

[0043] 频率1GHz时的介电常数为4.4以下,

[0044] 粘度达到 10^2 dPas的温度T2为 1700°C 以下。

[0045] 本发明的另一方式提供一种树脂组合物,其包含基于本发明的玻璃填料以及热塑

性树脂。

[0046] 本发明的另一方式提供一种玻璃填料的制造方法,其包括将上述玻璃组合物熔融的工序、以及将熔融的上述玻璃组合物成型为玻璃填料的工序。玻璃填料的制造方法也可以为包括下述工序的方法:将按照得到构成玻璃填料的上述玻璃组合物的方式制备的玻璃原料熔融的工序;以及将熔融的上述玻璃原料成型为上述玻璃填料的工序。

[0047] 发明效果

[0048] 根据本发明,能够提供介电常数更低、具有适合于量产的特性温度的包含玻璃组合物的玻璃填料。基于本发明的玻璃填料适合于将树脂组合物的介电常数抑制得很低、并且通过玻璃填料的混配改善树脂组合物的各种特性。该改善例如为强度、耐热性、尺寸稳定性的提高、线热膨胀系数的降低以及各向异性的降低、成型时的收缩率的各向异性的降低。

附图说明

[0049] 图1A为示出片状玻璃的一例的立体图。

[0050] 图1B为图1A所示的片状玻璃的俯视图。

[0051] 图2为示出片状玻璃的制造装置的一例的截面图。

[0052] 图3为示出短切原丝的制造装置的一例的截面图。

[0053] 图4为示出短切原丝的制造装置的一例的截面图。

[0054] 图5为示出扁平纤维的一例的立体图。

[0055] 图6为示出扁平纤维的另一例的立体图。

具体实施方式

[0056] 在下文中,表示各成分的含有率的“%”显示全部为重量%。“实质上不包含”是指含有率小于0.1重量%、优选小于0.07重量%、进一步优选小于0.05重量%。该用语中的“实质上”是指以上述含有率为限度,容许存在从工业原料中不可避免地混入的杂质。各成分的含有率、特性等的优选范围可以将下文中分别记载的上限和下限任意地组合来把握。

[0057] 下文中,关于玻璃组合物的特性温度,将粘度达到 10^3 dPas时的温度记为 T_n (例如 $T_{2.5}$ 是指该玻璃组合物的粘度达到 $10^{2.5}$ dPas时的温度)。介电常数严格来说是指相对介电常数,本说明书中按照惯例简记为介电常数。介电常数和介质损耗角正切为室温(25℃)的值。以下的说明并非旨在限定本发明,而是以显示出其优选方式的意义呈现的。

[0058] [玻璃组合物的成分]

[0059] (SiO_2)

[0060] SiO_2 是形成玻璃的网络结构的成分。 SiO_2 具有降低玻璃组合物的介电常数的作用。若 SiO_2 的含有率过低,则不能充分降低玻璃组合物的介电常数。若 SiO_2 的含有率过高,则熔融时的粘性过高、难以得到均匀的玻璃组合物。 SiO_2 的含有率优选为40%以上、45%以上、46%以上、进而优选为48%以上、特别优选为49%以上,根据情况可以为50%以上、进而可以为50.5%以上、51%以上、52%以上、53%以上。 SiO_2 的含有率优选为60%以下、小于58%、56%以下、进一步优选小于55%、特别优选为54.5%以下,根据情况可以为54%以下、53%以下、52%以下、51%以下。 SiO_2 的含有率的优选范围的一例为40%以上且小于58%,进而为40%以上且小于55%。并且, SiO_2 的含有率也可以为40%以上49.95%以下。

[0061] (B_2O_3)

[0062] B_2O_3 是形成玻璃的网络结构的成分。 B_2O_3 具有下述作用:降低玻璃组合物的介电常数,并且降低熔融时的玻璃组合物的粘性、提高脱泡性(除泡性)、抑制所形成的玻璃填料中的泡的混入。另一方面, B_2O_3 在玻璃组合物的熔融时容易挥发,若其含有率过大,则作为玻璃组合物难以得到充分的均质性、所形成的玻璃填料中的泡的混入的抑制不充分。 B_2O_3 的含有率优选为25%以上、27%以上、29%以上、30%以上、进一步优选大于30%,根据情况也可以为30.5%以上、进而可以为31%以上、32%以上、33%以上、34%以上。 B_2O_3 的含有率优选为45%以下、43%以下、41%以下、进一步优选为39%以下,根据情况也可以为38%以下、进而为36%以下、35%以下、34%以下、32%以下。 B_2O_3 的含有率的优选范围的一例为大于30%且为45%以下。另外, B_2O_3 的含有率可以为25%以上40%以下、25%以上29.9%以下、或者可以为31%以上40%以下。

[0063] ($SiO_2+B_2O_3$)、($SiO_2+B_2O_3+Al_2O_3$)

[0064] 为了得到介电常数足够低的玻璃组合物,可以将 SiO_2 的含有率与 B_2O_3 的含有率的合计($SiO_2+B_2O_3$)调整为77%以上、78%以上、进而为80%以上。($SiO_2+B_2O_3$)优选为81%以上、82%以上、进而优选为83%以上,根据情况也可以为84%以上、进而可以为85%以上。($SiO_2+B_2O_3$)可以为90%以下、进而可以为87.5%以下。这是由于,若($SiO_2+B_2O_3$)的值过高,会助长玻璃组合物发生分相的倾向。另外, ($SiO_2+B_2O_3$)可以为70%以上。为了容许其他成分, SiO_2 的含有率、 B_2O_3 的含有率以及 Al_2O_3 的含有率的合计($SiO_2+B_2O_3+Al_2O_3$)适宜为99.9%以下。($SiO_2+B_2O_3+Al_2O_3$)可以为98%以下、97%以下、小于97%、进而可以为96%以下。($SiO_2+B_2O_3$)与($SiO_2+B_2O_3+Al_2O_3$)的组合的优选一例中, ($SiO_2+B_2O_3$)为82%以上、($SiO_2+B_2O_3+Al_2O_3$)为98%以下。另外, ($SiO_2+B_2O_3+Al_2O_3$)也可以为90%以上98%以下、或者可以为90%以上97%以下。

[0065] (SiO_2 与 B_2O_3 的优选组合)

[0066] 为了得到介电常数更低、容易熔融的玻璃组合物, SiO_2 与 B_2O_3 的含有率具有优选范围的组合。第1组合是 SiO_2 的含有率为48~51%、优选为49~51%、更优选为50~51%, B_2O_3 的含有率为33~35%、优选为34~35%的组合。第2组合是 SiO_2 的含有率为50~53%、优选为51~52%, B_2O_3 的含有率为32~35%、优选为32~34%的组合。第3组合是 SiO_2 的含有率为52~54%、优选为52.5~54%, B_2O_3 的含有率为31~34%、优选为32~34%的组合。第4组合是 SiO_2 的含有率为52~55%、优选为53~55%, B_2O_3 的含有率为30~32%的组合。

[0067] 第5组合是 SiO_2 的含有率为47~52%、优选为48~51%、更优选为48.5~50.5%、特别优选为48.95~49.95%, B_2O_3 的含有率为25~30%、优选为26~29.5%、更优选为26~29%的组合。第5组合中, MgO 的含有率与 CaO 的含有率的合计($MgO+CaO$)适合为3.5%以上、进而为4%以上,适合为8%以下。第6组合是 SiO_2 的含有率为48~53%、优选为49~52%、更优选为49~51.5%、根据情况为49~51%或48.95~49.95%, B_2O_3 的含有率为28~35%、优选为30~33%、根据情况为30.5~32.5%的组合。第6组合中, ($MgO+CaO$)为1%以上且小于3.5%、优选为1~3%、更优选为1~2.5%、根据情况为1.5~2.5%。

[0068] (Al_2O_3)

[0069] Al_2O_3 是形成玻璃的网络结构的成分。 Al_2O_3 具有提高玻璃组合物的化学耐久性的作用。另一方面, Al_2O_3 在纺丝时容易引起玻璃组合物的失透。 Al_2O_3 的含有率优选为5%以

上、7.5%以上、8%以上、9%以上、进而优选为10%以上,根据情况也可以为10.5%以上、12%以上、13%以上。 Al_2O_3 的含有率优选为20%以下、18%以下、17%以下、进而优选为15%以下,根据情况也可以为14%以下、进而可以为13%以下、12.5%以下。适合于希望将失透温度TL可靠地控制在低于温度T3的范围的情况的 Al_2O_3 的含有率的一例为12.3%以下。 Al_2O_3 通常被理解为提高熔融时的玻璃组合物的粘性的成分。但是,在 $\text{SiO}_2+\text{B}_2\text{O}_3$ 的值高的玻璃组合物中, Al_2O_3 可特异地发挥出降低熔融时的粘性的作用。

[0070] Al_2O_3 的含有率的优选范围的示例为8~12.5%、特别为10~12.5%。在采用上述 SiO_2 和 B_2O_3 的含有率的第1~4组合的情况下,这些范围特别合适。

[0071] Al_2O_3 的含有率的优选范围的另一示例为13~17%。在采用上述 SiO_2 与 B_2O_3 的含有率的第5组合的情况下, Al_2O_3 的含有率特别适合为13~17%。 Al_2O_3 的含有率的优选范围的又一示例为12~15%。在采用 SiO_2 与 B_2O_3 的含有率的第6组合的情况下, Al_2O_3 的含有率特别适合为12~15%。

[0072] 作为发挥出降低熔融时的粘性的作用的成分,碱金属氧化物为公知的,若增加碱金属氧化物的含有率,则介电常数同时增大。与此相对,在基于本发明的优选的玻璃组合物中, Al_2O_3 具有特异地降低熔融时的粘性的作用,但增大介电常数的副作用很少。

[0073] (MgO)

[0074] MgO是降低熔融时的玻璃组合物的粘性而抑制玻璃填料中的泡的混入、提高作为玻璃组合物的均质性的任选成分。MgO的含有率可以为0.1%以上、0.2%以上、进而可以为0.5%以上、0.6%以上,根据情况也可以为0.8%以上、进而为1%以上。MgO的含有率优选小于10%、8%以下、7%以下、5%以下,根据情况也可以为3%以下、进而可以为2%以下、特别可以为1.6%以下。关于MgO的含有率,为了使其与CaO的含有率之比为适当的范围,有时也优选为1.7%以下、1.5%以下、进而为1.2%以下、1%以下。其中,根据其他成分的含有率,最佳的MgO含有率有时也为2%以上、例如为2~8%、进而为2~5%、或者为3~5%。需要说明的是,MgO降低失透温度的效果大,但其没有像碱金属氧化物 R_2O 那样提高介电常数,因此优选MgO比 R_2O 更优先地添加、换言之按照含有率比 R_2O 高的方式进行添加。

[0075] MgO的含有率的优选范围的示例为0.5~2%。在采用 SiO_2 与 B_2O_3 的含有率的第1~4组合的情况下,MgO的含有率为0.5~2%、进而为0.5~1.6%特别合适。在采用 SiO_2 与 B_2O_3 的含有率的第5组合的情况下,MgO的含有率为0.5~2%、进而为1~2%特别合适。MgO的含有率的优选范围的另一示例为0.1~1%。在采用 SiO_2 与 B_2O_3 的含有率的第6组合的情况下,MgO的含有率为0.1~1%、进而为0.1%以上且小于1%特别合适。

[0076] (CaO)

[0077] CaO是提高玻璃原料的溶解性、降低熔融时的玻璃组合物的粘性的任选成分。CaO的作用比MgO更大。CaO的含有率可以为0.1%以上、0.5%以上、进而可以为1%以上,根据情况也可以为1.5%以上、进而可以为2%以上。CaO的含有率优选为小于10%、7%以下、5%以下,根据情况也可以为4%以下、3.5%以下、3%以下、进而可以为2.5%以下。需要说明的是,与MgO和ZnO相比,CaO的使玻璃组合物的介电常数增加的效果大。出于与MgO同样的理由,CaO也优选比碱金属氧化物 R_2O 优先地添加、换言之按照含有率比 R_2O 高的方式进行添加。

[0078] CaO的含有率的优选范围的示例为2~5%、进而为2~3.5%。在采用 SiO_2 与 B_2O_3 的含有率的第1~5组合的情况下,CaO的含有率特别适合为2~5%,关于第1~4组合,更适合

为2~3.5%,关于第5组合,更适合为2.5~5%。CaO的含有率的优选范围的另一示例为0.5~2%。在采用SiO₂与B₂O₃的含有率的第6组合的情况下,CaO的含有率特别适合为0.5~2%。

[0079] 作为MgO的含有率与CaO的含有率的特别优选的组合的示例,可以举出MgO为1~2%、CaO为2~5%。该组合在采用SiO₂与B₂O₃的含有率的第5组合的情况下特别合适。

[0080] (SrO)

[0081] SrO也是提高玻璃原料的溶解性、降低熔融时的玻璃组合物的粘性的任选成分。但是,与MgO和CaO相比,SrO会提高玻璃组合物的介电常数,因此优选限制其含有率。SrO的含有率优选为1%以下、0.5%以下、进而优选为0.1%以下。SrO可以实质上不含有。

[0082] 在采用SiO₂与B₂O₃的含有率的第1~5组合的情况下,SrO的含有率特别适合为0.1%以下。这种情况下,SrO可以实质上不含有。但是,SrO有时可以按照其含有率为0.1~5%、进而为1~3.5%的方式进行添加。在采用SiO₂与B₂O₃的含有率的第6组合的情况下,SrO的含有率为0.1~5%、进而为1~3.5%特别合适。特别是在第6组合中,与本领域技术人员的技术常识相反,发现SrO可在介电损耗的降低、换言之在介质损耗角正切的降低中有效地起到作用。第6组合中,SrO的含有率相对于CaO的含有率之比SrO/CaO可以大于1。这种情况下,CaO的含有率相对于MgO的含有率之比CaO/MgO也可以大于1。

[0083] (R₀)

[0084] R₀的含有率、即MgO、CaO和SrO的合计含有率优选为小于15%、12%以下、10%以下、小于10%、9.5%以下、8%以下、进一步优选为小于7%、特别优选为6%以下,根据情况也可以为5%以下、进而可以为4%以下。R₀的含有率若过高,则有时不能充分降低介电常数。构成R₀的各成分分别为任选成分,优选包含其至少一者、即合计含有率大于0%。R₀的含有率优选为1%以上、1.5%以上、2%以上、进而优选为2.5%以上,根据情况也可以为3%以上、进而可以为3.5%以上。

[0085] R₀的含有率范围的优选例为2~7%、特别为2~4%。

[0086] (MgO/R₀)

[0087] MgO/R₀、即MgO的含有率相对于R₀的含有率之比优选小于0.8、进一步优选小于0.7,根据情况也可以为0.5以下、0.4以下。MgO/R₀若增大,则玻璃组合物发生分相的倾向变得显著,因此有时玻璃组合物的均质性会受损。另一方面,为了抑制玻璃组合物的介电常数,MgO/R₀优选为0.1以上、进一步优选为0.14以上,根据情况也可以为0.19以上。MgO/R₀优选为0.1~0.5。

[0088] (MgO/(MgO+CaO))

[0089] MgO/(MgO+CaO)、即MgO的含有率相对于MgO与CaO的合计含有率之比也可以处于MgO/R₀中的将上述上限和下限任意组合的范围。MgO/(MgO+CaO)优选为0.1~0.5、特别为0.1~0.4。

[0090] (Li₂O)

[0091] Li₂O是即使少量添加也具有降低熔融时的玻璃组合物的粘性而抑制玻璃填料中的泡的混入的作用、进而还具有抑制失透的作用的任选成分。另外,Li₂O的适量添加可显著地抑制玻璃组合物发生分相的倾向。但是,Li₂O使玻璃组合物的介电常数升高(尽管该作用相对弱于其他R₂O)。Li₂O的含有率优选为1.5%以下、1%以下、0.5%以下,根据情况也可以为0.4%以下、0.3%以下、进而可以为0.2%以下。Li₂O的含有率优选为0.01%以上、0.03%

以上、进而优选为0.05%以上。 Li_2O 的含有率的优选范围的示例为0.01~0.5%、进而为0.05~0.4%。

[0092] (Na_2O)

[0093] Na_2O 也是即使少量添加也具有降低熔融时的玻璃组合物的粘性而抑制玻璃填料中的泡的混入的作用、进而还具有抑制失透的作用的任选成分。从这方面出发, Na_2O 的含有率可以为0.01%以上、0.05%以上、进而可以为0.1%以上。但是, Na_2O 的添加需要按照不使玻璃组合物的介电常数升高的方式限制在有限的范围。 Na_2O 的含有率优选为1.5%以下、1%以下、0.5%以下、进而优选为0.4%以下,根据情况也可以为0.2%以下、进而可以为0.15%以下、特别为0.1%以下、0.05%以下、0.01%以下。 Na_2O 的含有率的优选范围的示例为0.01~0.4%。

[0094] (K_2O)

[0095] K_2O 也是即使少量添加也具有降低熔融时的玻璃组合物的粘性而抑制玻璃填料中的泡的混入的作用、进而还具有抑制失透的作用的任选成分。但是, K_2O 的使玻璃组合物的介电常数升高的作用大。 K_2O 的含有率优选为1%以下、0.5%以下、0.2%以下,根据情况也可以为0.1%以下、0.05%以下、0.01%以下。 K_2O 可以实质上不含有。

[0096] (R_2O)

[0097] R_2O 的含有率、 Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 的合计含有率优选为5%以下、4%以下、3%以下、2%以下、进而优选为1.5%以下,根据情况也可以为1%以下、进而可以为0.6%以下、0.5%以下。构成 R_2O 的各成分分别为任选成分,优选包含其至少一者、即合计含有率大于0%。 R_2O 的含有率优选为0.03%以上、0.05%以上、进而优选为0.1%以上、特别优选为0.15%以上、0.2%以上。

[0098] 此外, Li_2O 的含有率大于 Na_2O 的含有率的情况下,有时更为有效地抑制玻璃组合物发生分相的倾向。

[0099] 使 Li_2O 的含有率为0.25%以上、进而为0.3%以上时,有时可将特性温度调整为更优选的范围。特别是在采用 SiO_2 与 B_2O_3 的含有率的第1组合的情况下,优选使 Li_2O 按照含有率为0.25%以上、进而为0.3%以上的方式进行添加。这种情况下,可以使 Na_2O 按照含有率为0.05%以上且低于 Li_2O 的含有率的方式进行添加。

[0100] ($\text{T-Fe}_2\text{O}_3$)

[0101] $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 是通过其热射线吸收作用而提高玻璃原料的溶解性、并且提高熔融时的玻璃组合物的均质性的任选成分。 $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 的含有率优选为0.01%以上、0.02%以上、0.05%以上、进而优选为0.10%以上。需要说明的是,溶解性提高的效果在 $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 的含有率为0.01%以上时表现得显著,均质性提高的效果在0.02%以上时表现得特别显著。出于抑制由 $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 带来的过度的热射线吸收作用等目的, $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 的含有率优选为0.5%以下、0.3%以下、进而优选为0.25%以下,根据情况也可以为0.20%以下。本说明书中,按照惯例,将玻璃组合物的总氧化铁的量以 $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 的含有率(即将 FeO 等 Fe_2O_3 以外的氧化铁换算成 Fe_2O_3 的值)的形式来表示。因此, $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 的至少一部分可以以 FeO 的形式包含。 $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 的含有率的优选范围的示例为0.01~0.5%、进而为0.1~0.3%。

[0102] (ZnO)

[0103] ZnO 是提高玻璃原料的溶解性、降低熔融时的玻璃组合物的粘性的任选成分。但

是,ZnO使玻璃组合物的介电常数升高。ZnO的含有率优选为3.5%以下、2%以下、1%以下、进而优选为0.5%以下。ZnO可以实质上不含有。

[0104] (其他成分)

[0105] 作为玻璃组合物可以含有的上述以外的成分,可例示出 P_2O_5 、BaO、PbO、 TiO_2 、 ZrO_2 、 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 MoO_3 、 WO_3 、 Nb_2O_5 、 Cr_2O_3 、 SnO_2 、 CeO_2 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 SO_3 。玻璃组合物可以含有的其他成分例如为Pt、Rh、Os等贵金属元素以及例如F、Cl等卤素元素。这些成分的容许含有率分别优选为小于2%、进而小于1%、特别小于0.5%,合计优选小于5%、进而小于3%、特别小于2%、尤其小于1%。其中,玻璃组合物中也可以分别实质上不包含上述的其他成分。 TiO_2 可以出于后述的理由添加微量,也可以实质上不包含。 ZrO_2 也是同样的。另外,BaO和PbO优选实质上不包含。 P_2O_5 也优选实质上不包含。这是由于,BaO和PbO使玻璃组合物的介电常数提高的效果大、 P_2O_5 会诱发分相。上述列举的从 SiO_2 到ZnO的成分以外的成分也可以实质上不含有。但是,这种情况下,玻璃组合物也可以分别以小于2%的范围含有可有效地促进熔融时的澄清的成分、优选 SO_3 、F、Cl。

[0106] 与本领域技术人员的技术常识相反,发现通过微量的 TiO_2 的添加有时会降低玻璃组合物的介电常数和介质损耗角正切。从这方面出发, TiO_2 的含有率可以大于0%且为1%以下。特别是在采用 SiO_2 与 B_2O_3 的含有率的第6组合的情况下,可以添加大于0%且为1%以下的 TiO_2 。

[0107] (优选组成的例示)

[0108] 一个优选方式中的玻璃组合物包含下述成分。

[0109] $40 \leq SiO_2 < 58$

[0110] $25 \leq B_2O_3 \leq 40$

[0111] $7.5 \leq Al_2O_3 \leq 18$

[0112] $0 < R_2O \leq 4$

[0113] $0 \leq Li_2O \leq 1.5$

[0114] $0 \leq Na_2O \leq 1.5$

[0115] $0 \leq K_2O \leq 1$

[0116] $1 \leq R_0 < 10$

[0117] $0 \leq MgO < 10$

[0118] $0 \leq CaO < 10$

[0119] $0 \leq SrO \leq 5$

[0120] $0 \leq T-Fe_2O_3 \leq 0.5$

[0121] 包含上述成分的一个方式中, $7.5 \leq Al_2O_3 \leq 15$ 、以及 $0 \leq SrO \leq 1$ 可以成立。

[0122] 在上述的末尾加上

[0123] $0 \leq ZnO \leq 3.5$

[0124] 的玻璃组合物也是优选的另一方式。

[0125] 这些方式的玻璃组合物优选进一步满足 $40 \leq SiO_2 < 55$ 。另外可以满足 $SiO_2 + B_2O_3 \geq 80$,优选可以进一步满足 $SiO_2 + B_2O_3 + Al_2O_3 \leq 99.9$ 。 $MgO/R_0 < 0.8$ 、特别是 $MgO/R_0 < 0.8$ 且 $40 \leq SiO_2 < 55$ 也是上述方式的玻璃组合物可以满足的其他条件。

[0126] [玻璃组合物的特性]

[0127] (介电常数)

[0128] 在一个优选方式中,玻璃组合物在测定频率1GHz的介电常数为4.65以下、4.4以下、4.35以下、4.30以下、4.25以下、进而为4.20以下,根据情况为4.18以下。在测定频率5GHz的介电常数为4.63以下、4.4以下、4.31以下、4.27以下、4.22以下、进而为4.17以下、根据情况为4.15以下。在测定频率10GHz的介电常数为4.55以下、4.4以下、4.22以下、4.18以下、4.14以下、进而为4.08以下,根据情况为4.06以下。

[0129] (介质损耗角正切: $\tan\delta$)

[0130] 在一个优选方式中,玻璃组合物在测定频率1GHz的介质损耗角正切为0.007以下、0.005以下、0.004以下、进而为0.003以下,根据情况为0.002以下。在测定频率1GHz的介质损耗角正切可以为0.001以下、小于0.001、0.0009以下、0.0008以下、进而可以为0.0007以下。在测定频率5GHz的介质损耗角正切为0.007以下、0.005以下、0.004以下、进而为0.003以下,根据情况为0.002以下。在测定频率10GHz的介质损耗角正切为0.007以下、0.006以下、0.005以下、0.004以下、进而为0.003以下,根据情况为0.002以下。

[0131] (特性温度)

[0132] 在一个优选方式中,玻璃组合物的T2为1700℃以下、1650℃以下、1640℃以下、1620℃以下、进而为1610℃以下,根据情况为小于1600℃、1550℃以下、进而为1520℃以下、特别为1510℃以下。T2为玻璃熔液的熔融温度的基准温度。若T2过高,则玻璃熔液的熔融需要极高温,因此能量成本或耐高温的装置成本高。若为相同温度,则T2低的玻璃中,熔液的粘度低,因此对于玻璃熔液的澄清、均质化是有效的,另一方面,在以相同粘度进行熔融的情况下,T2低的玻璃能够在低温熔融,适合于量产。T2.5优选为1590℃以下、1550℃以下、进而为1500℃以下,根据情况为1450℃以下、进而为1400℃以下。T3优选为1450℃以下、1420℃以下、1400℃以下、进而为1365℃以下、特别为1360℃以下,根据情况为1330℃以下、进而为1300℃以下。T3为玻璃填料的成型基准温度。

[0133] 在一个优选方式中,玻璃组合物的T3高于失透温度TL。另外,在一个更优选方式中,T3比TL高10℃以上、进而高50℃以上,根据情况高100℃以上。在一个优选方式中,玻璃组合物的T2.5比失透温度TL高50℃以上。另外,在一个更优选方式中,T2.5比TL高100℃以上。显著高于TL的T3和T2.5对于玻璃填料的稳定制造的贡献大。

[0134] SiO_2 与 B_2O_3 的含有率的第5组合适合于实现特别优选的特性温度。优选的特性温度例如为1520℃以下、特别为1510℃以下的T2,并且例如为1300℃以下且高于TL的T3。 SiO_2 与 B_2O_3 的含有率的第1组合中, Li_2O 的含有率为0.25%以上的玻璃组合物也适合于实现以上述程度优选的特性温度。

[0135] [玻璃填料]

[0136] (玻璃填料的形态)

[0137] 对于玻璃填料的形态没有特别限制,例如可以属于选自片状玻璃、短切原丝、磨碎纤维、玻璃粉末、玻璃珠、扁平纤维以及薄片状玻璃中的至少一种。其中,它们的形态并不相互严格地区分。另外,也可以将具有相互不同的形态的2种以上的玻璃填料进行组合来用作填料。玻璃填料的形态也可以为玻璃纤维以外的形态。以下对各形态进行说明。

[0138] 片状玻璃也被称为鳞片状玻璃,具有片状的形状。片状玻璃的平均厚度例如为0.1~15 μm 。如图1A所示,片状玻璃的厚度相当于片状玻璃10的两主面间的距离t。图1B中示出

了具有面积 S 的片状玻璃10的主面。平均粒径例如为 $0.2 \sim 15000\mu\text{m}$ 。片状玻璃的纵横比例例如为 $2 \sim 1000$ 。纵横比可以用平均粒径除以平均厚度来求出。可以使用扫描型电子显微镜(SEM),测定100张以上的片状玻璃的厚度 t ,计算出其平均值,来求出平均厚度。片状玻璃的平均粒径可以由在通过激光衍射散射法测定的粒度分布中累积堆积百分数对应于50%的粒径(D50)来确定。

[0139] 片状玻璃可以通过公知的吹制法、杯法等来得到。将使用吹制法的制造装置示于图2。该装置中,在耐火窑槽12中被熔融的具有特定组成的玻璃坯料11由于吹嘴13所送入的气体而膨胀成气球状,成为中空状玻璃膜14。该中空状玻璃膜14利用一对挤压辊15进行粉碎,由此得到片状玻璃10。

[0140] 短切原丝具有将玻璃纤维较短地切断而成的形状。短切原丝的纤维径例如为 $1 \sim 50\mu\text{m}$,其纵横比例例如为 $2 \sim 1000$ 。短切原丝的纵横比可以通过纤维长度除以纤维径而求出。短切原丝例如可以使用图3和图4所示的装置来制造。

[0141] 如图3所示,将在耐火窑槽内被熔融且具有特定组成的玻璃坯料从在底部具有多个(例如2400个)喷嘴的衬套20拉出,以多根玻璃纤丝21的形式拉出。对玻璃纤丝21吹送冷却水后,利用粘结剂敷料器22的涂布辊23涂布粘结剂(集束剂)24。涂布有粘结剂24的多根玻璃纤丝21通过增强垫25而被集束成分别包含例如800根左右的玻璃纤丝21的3根原丝26。各原丝26利用横动拨指27进行横动并且被缠绕在嵌入到筒夹28的圆筒管29上。将缠绕有原丝26的圆筒管29从筒夹28取下,得到丝饼(原丝卷体)30。

[0142] 接着,如图4所示,将丝饼30收纳于筒子架31,从丝饼30拉出原丝26,由集束引导件32集束成原丝束33。利用喷雾装置34对原丝束33喷雾水或处理液。将原丝束33利用切割装置35的旋转刃36切断,得到短切原丝37。

[0143] 磨碎纤维具有将玻璃纤维切割成粉末状的形状。磨碎纤维的纤维径例如为 $1 \sim 50\mu\text{m}$,其纵横比例例如为 $2 \sim 500$ 。磨碎纤维的纵横比可以用纤维长度除以纤维径而求出。磨碎纤维可以通过公知的方法得到。

[0144] 玻璃粉末为粉末状的玻璃,通过将玻璃粉碎来制造。玻璃粉末的平均粒径例如为 $1 \sim 500\mu\text{m}$ 。玻璃粉末的粒径被定义为与玻璃粉末的粒子相同体积的球体的直径。玻璃粉末可以通过公知的方法来得到。

[0145] 玻璃珠具有球形或大致球形的形状。玻璃珠的平均粒径例如为 $1 \sim 500\mu\text{m}$ 。玻璃珠的粒径被定义为与玻璃珠的粒子相同体积的球体的直径。玻璃珠可以通过公知的方法得到。

[0146] 扁平纤维具有将截面为椭圆等扁平的形狀的玻璃纤维切割而成的形状。如图5所示,扁平纤维的截面的长径 $D2$ 大于短径 $D1$, $D2/D1$ 例如为1.2以上。短径 $D1$ 例如为 $0.5 \sim 25\mu\text{m}$ 。长径 $D2$ 例如为 $0.6 \sim 300\mu\text{m}$ 。扁平纤维的长度 L 例如为 $10 \sim 1000\mu\text{m}$ 。扁平纤维可以通过公知的方法得到。如图6所示,扁平纤维的截面形状可以具有沿着长径 $D2$ 延伸的表面在中央部比端部更后退的凹形状。

[0147] 薄片状玻璃是薄的片状玻璃。薄片状玻璃例如可以由平均厚度为 $0.1 \sim 2.0\mu\text{m}$ 的片状玻璃构成,并且例如可以以90质量%以上的比例含有厚度处于 $0.01 \sim 2.0\mu\text{m}$ 的范围的片状玻璃。平均厚度薄至该程度、厚度的偏差小的薄片状玻璃对树脂进行增强的效果高,降低树脂的成型收缩率的效果也优异。

[0148] 薄片状玻璃还适合于与以往相比放宽对树脂成型体的厚度等的限制。薄片状玻璃优选由平均厚度为 $0.1 \sim 1.0\mu\text{m}$ 的片状玻璃构成。薄片状玻璃优选以90质量%以上的比例含有厚度处于 $0.05 \sim 1.0\mu\text{m}$ 的范围的片状玻璃。薄片状玻璃可以通过上述方法得到。

[0149] (玻璃填料的颗粒化)

[0150] 玻璃填料中,至少其一部分可以被颗粒化。颗粒化是对玻璃填料实施粘结剂处理,将各个玻璃填料通过粘结剂相互连结而进行造粒的处理。颗粒状的片状玻璃的飞散性低,因此作业性优异,在树脂中的分散性也优异。若使用颗粒状的片状玻璃,则填料性提高,能够更可靠地进行定量填料。以下对用于颗粒化的粘结剂进行说明。

[0151] 粘结剂优选包含表面活性剂和结合成分。表面活性剂可以为阴离子型、阳离子型、两性性和非离子型中的任一者。其中,在结合成分包含环氧树脂或聚氨酯树脂的情况下,优选使用非离子型的表面活性剂。这是由于可抑制粘结剂的凝集而进行稳定化。作为阴离子型表面活性剂,可以举出二辛基磺基琥珀酸钠、脂肪酸盐、烷基硫酸酯盐、烷基磺酸盐、烷基芳基磺酸盐、烷基萘磺酸盐、烷基磺化琥珀酸盐、烷基二苯醚二磺酸盐、烷基磷酸盐、聚氧乙烯烷基硫酸酯盐、聚氧乙烯烷基烯丙基硫酸酯盐、磺化琥珀酸酯盐等。作为阳离子型表面活性剂,可以举出高级胺卤酸盐、卤化烷基吡啶鎓或季铵盐等。作为两性表面活性剂,可以举出月桂基氨基丙酸盐、月桂基二甲基甜菜碱等。作为非离子型表面活性剂,可以举出聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯高级醇醚、聚氧乙烯辛基苯基醚等聚乙二醇烷基醚类、聚乙二醇单硬脂酸酯等聚乙二醇脂肪酸酯类、山梨糖醇酐单月桂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐单月桂酸酯等山梨聚糖脂肪酸酯类、二醇单硬脂酸酯等二醇脂肪酸酯类、脂肪酸单甘油酯类等。可以将它们组合2种以上来使用。

[0152] 对于粘结剂的结合成分没有特别限定,可以使用有机系或无机系的成分。作为有机系的结合成分,可以举出甲基纤维素、羧甲基纤维素、淀粉、羧甲基淀粉、羟基乙基纤维素、羟基丙基纤维素、聚乙烯醇、硅烷偶联剂、丙烯酸类树脂、环氧树脂、酚树脂、乙酸乙烯酯、聚氨酯树脂等。作为无机系的结合成分,可以举出水玻璃、胶态二氧化硅、胶态氧化铝、氨基硅烷等。结合成分优选包含选自硅烷偶联剂、环氧树脂及聚氨酯树脂中的至少1者。硅烷偶联剂在分子中具有2种以上的反应基团,其中的一者与片状玻璃的表面反应,另一者与有机系的结合成分和热塑性树脂反应,因此可改善片状玻璃与热塑性树脂的融合性。环氧树脂和聚氨酯树脂与硅烷偶联剂和热塑性树脂的融合性好。

[0153] 粘结剂优选以水或醇作为溶剂,按照各成分可在玻璃填料的表面均匀存在的方式调整其浓度。粘结剂的浓度以总固体成分浓度表示优选为1~10质量%。粘结剂例如可以通过在常温大气压下将结合成分、表面活性剂等适宜地添加到溶剂中并搅拌至达到均匀为止来进行制造。

[0154] 关于颗粒化的玻璃填料中的粘结剂的比例、换言之粘结剂的附着率,例如以固体成分质量比计为 $0.1 \sim 2$ 质量%。 0.1 质量%以上的附着率适合于充分抑制玻璃填料的飞散性。 2 质量%以下的附着率适合于抑制树脂组合物的挤出成型时的气体产生或树脂组合物的变色。

[0155] 对于玻璃填料的颗粒化的方法没有特别限定,例如可以利用搅拌造粒法、流化床造粒法、喷射造粒法、旋转造粒法等。具体地说,可以应用使通过喷雾等适量附着有粘结剂的玻璃填料在旋转鼓中或进行振动的托盘上展开,一边进行加热使溶剂蒸发一边进行造粒

的方法。通过适宜地调整旋转鼓的旋转速度或振动托盘的振动频率、以及溶剂的蒸发速度，可以制造出所期望大小的颗粒状的玻璃填料。

[0156] 玻璃填料可以利用表面处理剂对其表面进行处理。通过该处理有时会提高玻璃填料的增强效果。作为表面处理剂，例如可以举出 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等硅系偶联剂、钛系偶联剂等。表面处理剂的用量例如为玻璃填料的0.05~0.20质量%。

[0157] (玻璃填料的制造方法)

[0158] 玻璃填料通过包括将上述说明的玻璃组合物熔融的工序、以及将熔融的玻璃组合物成型为所期望的玻璃填料的工序的方法来制造。将玻璃组合物熔融的温度例如为1400℃以上。

[0159] 玻璃填料也可以通过包括将按照得到构成玻璃填料的玻璃组合物的方式制备的玻璃原料熔融的工序、以及将熔融的上述玻璃原料成型为上述玻璃填料的工序的方法来制造。将玻璃原料熔融的温度例如为1400℃以上。

[0160] [树脂组合物]

[0161] 本发明的树脂组合物包含本发明的玻璃填料以及热塑性树脂。对于热塑性树脂没有特别限定，例如为聚氯乙烯、聚丙烯、聚乙烯、聚苯乙烯、聚酯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚丁烯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、它们的共聚物等。若使用聚对苯二甲酸丁二醇酯，则通过与玻璃填料的混合带来的成型品的翘曲抑制和尺寸稳定性的改善效果增大。

[0162] 树脂组合物中的片状玻璃等玻璃填料的含有率优选为5~70质量%。通过使该含有率为5质量%以上，玻璃填料容易充分发挥出作为增强材料的功能。通过使该含有率为70重量%以下，玻璃填料容易均匀分散在树脂组合物中。为了充分抑制成型收缩率，更优选玻璃填料的含有率为30质量%以上。

[0163] 在树脂组合物中也可以适宜地含有玻璃填料以外的增强材料。例如在要求高强度的用途中可以含有玻璃纤维。这种情况下，玻璃纤维可以以与玻璃填料同等程度的含有率进行添加。

[0164] 片状玻璃、扁平纤维和薄片状玻璃的比表面积相对较大，适合于确保与热塑性树脂之间的接合力。从这方面出发，图6所示的扁平纤维中，凹型的表面形状有助于扩大比表面积，是优选的。

[0165] 本发明的树脂组合物的介电常数低，并且适合于强度、耐热性、尺寸稳定性的提高、线热膨胀系数的降低和各向异性的降低、成型时的收缩率的各向异性的降低等各种特性的改善。

[0166] 实施例

[0167] 以下通过实施例更详细地说明本发明。本发明并不限于以下的实施例。

[0168] 按照表1~6所示的各组成(成分的含有率的单位为重量%)称量玻璃原料，进行混合使其成为均质的状态，制作玻璃原料混合批料。接着将所制作的混合批料投入到铂铑制坩锅中，在设定为1600℃的间接加热电炉内在大气气氛中加热3小时以上，制成熔融玻璃。接着，将所得到的熔融玻璃流出到耐火性铸模中，浇铸成型后，将所得到的成型体利用缓冷炉进行缓冷处理至达到室温，将其作为评价中使用的玻璃组合物试样。

[0169] 对于这样制作的玻璃试样，进行特性温度T2、T2.5和T3、失透温度TL、频率1GHz、

5GHz和10GHz的介电常数及介质损耗角正切的评价。评价方法如下所述。

[0170] (特性温度)

[0171] 利用铂球提拉法测定粘度,将其粘度达到 $10^2\text{dPa}\cdot\text{s}$ 、 $10^{2.5}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 、 $10^3\text{dPa}\cdot\text{s}$ 时的温度分别作为T2、T2.5、T3。

[0172] (失透温度)

[0173] 将试样玻璃粉碎,筛分出通过网孔2.83mm的筛、残留在网孔1.00mm的筛上的粒子。对该粒子进行清洗,除去附着于粒子的微粉,进行干燥,制备失透温度测定用样品。将失透温度测定用样品中的25g以厚度大致均匀的方式装入铂舟(长方形无盖的铂制器皿)中,在温度倾斜炉中保持2小时后,从炉中取出,将在玻璃内部观察到失透的最高温度作为失透温度。

[0174] (耐水性试验)

[0175] 基于依据日本光学硝子工业会标准JOGIS 06:1999“光学玻璃的化学耐久性的测定方法(粉末法)”的溶出试验来进行耐水性试验。具体地说,如下进行。将试样玻璃粉碎,筛分出通过网孔 $600\mu\text{m}$ 的筛、残留在网孔 $425\mu\text{m}$ 的筛上的粒子。将该粒子用甲醇清洗,除去附着于粒子的微粉,进行干燥,制备出耐水试验用样品。在圆底烧瓶中称量耐水试验用样品的与其比重相同的重量g,加入纯水80ml,塞上塞子,在温度 99°C 以上保持1小时,实施溶出处理。将溶出处理后的样品利用甲醇清洗,称量干燥后残留的样品,以百分数计算出减量率。

[0176] (介电常数和介质损耗角正切)

[0177] 使用基于空腔谐振器摄动法的介电常数测定装置测定各频率下的介电常数和介质损耗角正切。测定温度为 25°C ,测定用样品的尺寸是底面为1边1.5cm的正方形、长度10cm的长方体。

[0178] 例1~44和例48~96的玻璃组合物在测定频率1GHz的介电常数为4.65以下、T2为 1700°C 以下、T3为 1450°C 以下。这些玻璃组合物中也存在测定频率1GHz的介电常数为4.4以下的情况,例1~43、例48~81、例83~84以及例93~96的玻璃组合物在测定频率1GHz的介电常数为4.36以下。例1~41、例48~81、例83~84以及例93~96的玻璃组合物在测定频率1GHz的介电常数为4.35以下。另外,例5~6、例66~67以及例83~92的玻璃组合物中,T2为 1520°C 以下,T3为 1300°C 以下、高于TL。例66~67和例83~92的玻璃组合物中, B_2O_3 的含有率为35%以下、根据情况为30%以下,T2为 1520°C 以下,T3为 1300°C 以下、高于TL。例2和例93~96的玻璃组合物中,频率1GHz的介质损耗角正切小于0.001。例93~96的玻璃组合物中,频率1GHz的介质损耗角正切小于0.001,T2小于 1600°C 。例45~47的玻璃组合物为比较例,例45中,T2大于 1700°C ,例46~47中,测定频率1GHz的介电常数大于4.7。

[0179]

[表 1]

试样 No. / 重量 %	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
SiO ₂	55.01	55.20	57.01	53.21	46.21	48.01	51.21	51.21	51.91	51.20	51.91	50.75	50.88	51.72	52.39
B ₂ O ₃	33.00	33.00	32.00	32.00	38.00	38.00	34.50	36.40	31.00	31.00	31.00	34.88	33.91	33.34	31.88
Al ₂ O ₃	6.00	6.00	5.00	5.00	7.00	7.00	7.00	8.00	13.30	14.70	12.50	10.84	10.87	11.63	11.67
Li ₂ O	0.09	0.09	0.90	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.30	0.30	0.30	0.09	0.09	0.09	0.09
Na ₂ O	0.09	0.09	0.30	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	4.17	4.11	2.05	6.87	5.87	4.07	4.37	1.47	0.66	1.22	1.46	0.61	0.77	1.23	1.54
CaO	1.45	1.45	2.55	2.55	2.55	2.55	2.55	2.55	2.55	1.30	2.55	2.55	3.20	1.71	2.14
SrO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ₂ O ₃	0.19	0.06	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.20
SiO ₂ +B ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	94.0	94.2	94.0	90.2	91.2	93.0	92.7	95.6	96.2	96.9	95.4	96.5	95.7	96.7	95.9
SiO ₂ +B ₂ O ₃	88.0	88.2	89.0	85.2	84.2	86.0	85.7	87.6	82.9	82.2	82.9	85.6	84.8	85.1	84.3
(SiO ₂ +B ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃) / (SiO ₂ +B ₂ O ₃)	1.07	1.07	1.06	1.06	1.08	1.08	1.08	1.09	1.16	1.18	1.15	1.13	1.13	1.14	1.14
RO	5.6	5.6	4.6	9.4	8.4	6.6	6.9	4.0	3.2	2.5	4.0	3.2	4.0	2.9	3.7
R ₂ O	0.2	0.2	1.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2
MgO/RO	0.74	0.74	0.45	0.73	0.70	0.61	0.63	0.37	0.21	0.48	0.36	0.19	0.19	0.42	0.42
T2 (°C)	1617	1615	1639	1569	1465	1511	1555	1581	1563	1536	1558	1557	1570	1571	1579
T2.5 (°C)	1469	1471	1496	1416	1322	1368	1410	1441	1437	1416	1430	1432	1436	1440	1447
T3 (°C)	1348	1352	1363	1300	1218	1259	1297	1325	1329	1312	1321	1325	1326	1331	1338
失透温度 TL (°C)	<1160	<1160	<1160	<1160	<1160	<1160	<1160	1059	1317	1442	1191	1277	<1160	1324	1250
介电常数 (1GHz)	4.08	4.07	4.19	4.33	4.31	4.18	4.21	4.03	4.22	4.20	4.25	4.07	4.14	4.07	4.14
介质损耗角正切(1GHz)	0.0011	0.0008	0.0022	0.0010	0.0018	0.0018	0.0014	0.0016	0.0019	0.0020	0.0019	0.0018	0.0017	0.0017	0.0016
介电常数 (5GHz)	4.05	4.04	4.16	4.31	4.28	4.15	4.18	3.99	4.19	4.17	4.23	4.04	4.11	4.04	4.11
介质损耗角正切(5GHz)	0.0009	0.0008	0.0005	0.0014	0.0010	0.0007	0.0011	0.0019	0.0029	0.0031	0.0024	0.0027	0.0024	0.0024	0.0021
介电常数 (10GHz)	3.95	3.94	4.06	4.22	4.19	4.05	4.09	3.89	4.10	4.08	4.13	3.93	4.01	3.94	4.02
介质损耗角正切(10GHz)	0.0013	0.0011	0.0009	0.0007	0.0014	0.0012	0.0005	0.0023	0.0034	0.0036	0.0028	0.0031	0.0029	0.0029	0.0025

[0180]

[表 2]

试样 No. / 重量 %	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
SiO ₂	52.15	50.87	51.72	51.70	53.81	53.00	52.50	50.04	50.02	51.00	51.74	49.76	52.10	49.51	51.26	49.28
B ₂ O ₃	31.86	34.96	33.33	33.33	31.91	31.00	31.42	33.93	37.12	36.12	33.87	35.89	32.76	37.45	34.17	36.20
Al ₂ O ₃	11.99	10.86	11.62	11.62	10.90	12.00	12.14	12.10	9.32	9.33	10.85	10.82	11.61	7.84	9.38	9.36
Li ₂ O	0.20	0.09	0.07	0.05	0.05	0.20	0.10	0.10	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
Na ₂ O	0.10	0.09	0.14	0.19	0.19	0.10	0.13	0.13	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.10	0.10	0.09
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	1.50	1.23	1.23	1.22	1.23	1.50	0.53	0.53	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.93	0.93	0.92
CaO	2.00	1.71	1.70	1.70	1.71	2.00	2.98	2.97	2.56	2.57	2.56	2.55	2.55	3.88	3.87	3.86
SrO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ₂ O ₃	0.20	0.19	0.19	0.19	0.20	0.20	0.20	0.20	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.20	0.20	0.20
SiO ₂ +B ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	96.0	96.7	96.7	96.6	96.6	96.0	96.1	96.1	96.4	96.4	96.4	96.5	96.5	94.8	94.8	94.8
SiO ₂ +B ₂ O ₃	84.0	85.8	85.0	85.0	85.7	84.0	83.9	84.0	87.1	87.1	85.6	85.6	84.8	87.0	85.4	85.5
(SiO ₂ +B ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃) / (SiO ₂ +B ₂ O ₃)	1.14	1.13	1.14	1.14	1.13	1.14	1.15	1.14	1.11	1.11	1.13	1.13	1.14	1.09	1.11	1.11
RO	3.5	2.9	2.9	2.9	2.9	3.5	3.5	3.5	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	4.8	4.8	4.8
R ₂ O	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
MgO/RO	0.43	0.42	0.42	0.42	0.42	0.43	0.15	0.15	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19
T2 (°C)	1560	1562	1570	1571	1594	1568	1592	1553	1566	1581	1583	1552	1584	1567	1585	1554
T2.5 (°C)	1428	1431	1437	1440	1462	1445	1461	1424	1431	1445	1450	1421	1453	1427	1447	1417
T3 (°C)	1320	1321	1329	1331	1350	1340	1351	1317	1318	1331	1338	1312	1342	1313	1333	1306
失透温度 TL (°C)	1290	1295	1309	1329	1312	1280	1308	1310	1218	1218	1276	1277	1305	<1160	<1160	<1160
介电常数 (1GHz)	4.17	4.04	4.07	4.07	4.06	4.17	4.17	4.15	4.01	4.01	4.07	4.06	4.10	4.09	4.16	4.15
介质损耗角正切(1GHz)	0.0018	0.0018	0.0017	0.0017	0.0012	0.0017	0.0017	0.0020	0.0019	0.0018	0.0017	0.0019	0.0016	0.0018	0.0017	0.0019
介电常数 (5GHz)	4.13	4.01	4.04	4.04	4.02	4.14	4.14	4.12	3.97	3.98	4.04	4.03	4.07	4.06	4.13	4.12
介质损耗角正切(5GHz)	0.0023	0.0025	0.0022	0.0020	0.0016	0.0022	0.0024	0.0027	0.0026	0.0025	0.0025	0.0028	0.0025	0.0021	0.0020	0.0023
介电常数 (10GHz)	4.04	3.91	3.91	3.94	3.92	4.04	4.04	4.02	3.87	3.88	3.94	3.93	3.97	3.96	4.03	4.02
介质损耗角正切(10GHz)	0.0028	0.0029	0.0020	0.0024	0.0021	0.0022	0.0028	0.0032	0.0031	0.0030	0.0030	0.0033	0.0030	0.0026	0.0025	0.0028

[0181]

[表 3]

试样No. / 重量 %	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47
SiO ₂	51.12	51.87	49.89	50.65	49.23	55.30	56.50	57.45	52.83	40.46	51.99	53.23	52.00	62.00	52.00	38.00
B ₂ O ₃	35.15	32.90	34.92	35.46	42.56	28.25	29.17	26.36	30.54	41.56	27.00	25.81	25.00	25.00	27.00	35.00
Al ₂ O ₃	9.36	10.88	10.85	7.87	6.23	11.20	12.37	12.22	13.11	12.94	17.06	17.06	16.00	8.00	10.00	15.00
Li ₂ O	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.10	0.09	0.10	0.09	0.09	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
Na ₂ O	0.09	0.09	0.09	0.10	0.09	0.14	0.09	0.14	0.09	0.09	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.14
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	0.77	0.77	0.77	1.09	0.31	0.54	0.31	0.53	0.61	0.90	0.57	0.52	1.56	1.62	5.56	7.29
CaO	3.22	3.21	3.20	4.54	1.29	4.27	1.28	3.00	2.54	3.77	2.94	2.94	5.00	2.94	5.00	4.27
SrO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ₂ O ₃	0.20	0.19	0.19	0.20	0.20	0.20	0.19	0.20	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.20
SO ₂ +B ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	95.6	95.6	95.7	94.0	98.0	94.7	98.0	96.0	96.5	95.0	96.1	96.1	93.0	95.0	89.0	88.0
SO ₂ +B ₂ O ₃	86.3	84.8	84.8	86.1	91.8	83.5	85.7	83.8	83.4	82.0	79.0	79.0	77.0	87.0	79.0	73.0
(SO ₂ +B ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃) / (SO ₂ +B ₂ O ₃)	1.11	1.13	1.13	1.09	1.07	1.13	1.14	1.15	1.16	1.16	1.22	1.22	1.21	1.09	1.13	1.21
RO	4.0	4.0	4.0	5.6	1.6	4.8	1.6	3.5	3.2	4.7	3.5	3.5	6.6	4.6	10.6	11.6
R ₂ O	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
MgO/RO	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.11	0.19	0.15	0.19	0.19	0.16	0.15	0.24	0.36	0.53	0.63
T2 (°C)	1583	1585	1554	1584	1574	1642	1650	1669	1586	1389	1553	1570	1550	1739	1540	1287
T2.5 (°C)	1446	1451	1422	1442	1434	1506	1518	1534	1458	1268	1435	1450	1426	1591	1398	1165
T3 (°C)	1332	1339	1312	1327	1315	1390	1402	1418	1349	1176	1335	1348	1325	1461	1291	1091
失透温度 TL (°C)	<1160	1198	1199	<1160	1257	<1160	1487	1305	1363	1216	1505	1506	<1160	973	<1160	<1160
介电常数 (1GHz)	4.09	4.15	4.14	4.17	3.74	4.26	4.01	4.19	4.17	4.24	4.36	4.36	4.58	4.13	4.72	5.04
介质损耗角正切 (1GHz)	0.0017	0.0016	0.0018	0.0017	0.0020	0.0013	0.0012	0.0011	0.0016	0.0029	0.0018	0.0016	0.0016	0.0005	0.0012	0.0027
介电常数 (5GHz)	4.05	4.12	4.11	4.14	3.70	4.23	3.98	4.16	4.14	4.21	4.34	4.34	4.57	4.10	4.71	5.04
介质损耗角正切 (5GHz)	0.0023	0.0023	0.0026	0.0018	0.0029	0.0016	0.0024	0.0017	0.0026	0.0038	0.0028	0.0026	0.0016	0.0010	0.0009	0.0004
介电常数 (10GHz)	3.95	4.02	4.01	4.05	3.59	4.14	3.87	4.07	4.04	4.12	4.25	4.25	4.48	4.00	4.64	4.97
介质损耗角正切 (10GHz)	0.0027	0.0028	0.0030	0.0022	0.0034	0.0021	0.0029	0.0021	0.0030	0.0043	0.0032	0.0031	0.0021	0.0004	0.0013	0.0008

• 例 45~47 为比较例。

[0182]

[表 4]

试样No. / 重量 %	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63
SiO ₂	54.00	54.00	53.00	54.00	52.84	52.47	52.71	52.32	52.84	52.86	53.10	53.20	53.01	53.26	53.21	53.04
B ₂ O ₃	30.00	31.00	29.35	30.00	30.91	30.70	30.83	30.89	30.91	30.39	30.74	31.13	30.69	31.15	31.12	31.02
Al ₂ O ₃	12.10	11.00	12.85	12.00	11.97	13.70	13.17	12.81	11.97	12.75	12.02	11.48	12.00	10.96	10.94	11.69
Li ₂ O	0.10	0.10	0.12	0.20	0.20	0.20	0.36	0.20	0.20	0.20	0.34	0.37	0.20	0.20	0.20	0.29
Na ₂ O	0.10	0.07	0.11	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	0.50	0.87	0.81	3.00	0.75	1.10	1.10	1.50	0.75	1.50	1.50	1.51	1.38	1.51	1.24	1.11
CaO	3.00	2.76	3.56	0.50	3.03	1.53	1.53	1.99	3.03	2.00	2.00	2.01	2.42	2.62	2.99	2.55
SrO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ₂ O ₃	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.19	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
SiO ₂ +B ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	96.1	96.0	95.2	96.0	95.7	96.9	96.7	96.0	95.7	96.0	95.9	95.8	95.7	95.4	95.3	95.8
SiO ₂ +B ₂ O ₃	84.0	85.0	82.4	84.0	83.8	83.2	83.5	83.2	83.8	83.3	83.8	84.3	83.7	84.4	84.3	84.1
(SiO ₂ +B ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃) / (SiO ₂ +B ₂ O ₃)	1.14	1.13	1.16	1.14	1.14	1.16	1.16	1.15	1.14	1.15	1.14	1.14	1.14	1.13	1.13	1.14
RO	3.5	3.6	4.4	3.5	3.8	2.6	2.6	3.5	3.8		3.5	3.5	3.8	4.1	4.2	3.7
R ₂ O	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.5	0.3	0.3	0.3	0.4	0.5	0.3	0.3	0.3	0.4
MgO/RO	0.14	0.24	0.19	0.86	0.20	0.42	0.42	0.43	0.20	0.43	0.43	0.43	0.36	0.37	0.29	0.30
T2 (°C)	1628	1675	1596	1593	1596	1573	1574	1567	1596	1583	1585	1587	1591	1601	1603	1591
T2.5 (°C)	1490	1518	1469	1463	1465	1448	1449	1439	1465	1454	1456	1448	1461	1467	1469	1455
T3 (°C)	1378	1395	1361	1354	1354	1342	1340	1331	1354	1346	1346	1334	1351	1355	1357	1345
失透温度 TL (°C)	1283	1284	1261	1280	1267	1444	1381	1285	1267	1319	1256	1228	1262	1190	1182	1251
介电常数 (1GHz)	4.17	4.13	4.27	4.18	4.17	4.16	4.18	4.20	4.20	4.20	4.21	4.17	4.20	4.19	4.20	4.17
介质损耗角正切(1GHz)	0.0012	0.0014	0.0016	0.0014	0.0013	0.0018	0.0020	0.0017	0.0017	0.0017	0.0019	0.0015	0.0017	0.0016	0.0017	0.0014
介电常数 (5GHz)	4.14	4.10	4.25	4.12	4.17	4.13	4.15	4.17	4.17	4.17	4.18	4.16	4.17	4.16	4.17	4.17
介质损耗角正切(5GHz)	0.0024	0.0022	0.0022	0.0015	0.0025	0.0028	0.0029	0.0023	0.0025	0.0023	0.0024	0.0023	0.0022	0.0020	0.0021	0.0024
介电常数 (10GHz)	4.05	4.00	4.15	4.07	4.03	4.03	4.05	4.08	4.08	4.08	4.08	4.05	4.07	4.06	4.07	4.03
介质损耗角正切(10GHz)	0.0023	0.0027	0.0027	0.0024	0.0022	0.0032	0.0033	0.0028	0.0029	0.0028	0.0028	0.0025	0.0027	0.0024	0.0025	0.0024

[0183]

[表 5]

试样No. / 重量 %	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81
SiO ₂	49.95	49.90	49.70	49.36	49.83	49.18	51.59	51.83	51.87	51.98	54.03	53.91	51.92	51.77	52.87	54.68	50.95	52.01
B ₂ O ₃	33.44	33.75	34.13	34.94	34.21	34.50	33.25	33.40	33.44	33.51	32.05	31.98	33.48	33.36	32.80	30.28	29.71	30.34
Al ₂ O ₃	12.43	12.01	11.76	11.32	11.32	11.99	11.60	11.18	10.88	10.59	10.17	10.46	10.90	11.17	10.61	11.67	16.03	11.69
Li ₂ O	0.10	0.24	0.31	0.34	0.24	0.24	0.07	0.20	0.30	0.39	0.28	0.18	0.30	0.20	0.30	0.05	0.04	0.05
Na ₂ O	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.14	0.14	0.14	0.14	0.19	0.19	0.14	0.14	0.14	0.19	0.19	0.19
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	0.80	0.81	0.81	0.80	0.81	0.81	0.61	0.92	0.61	0.62	0.93	0.93	0.92	0.61	0.93	1.23	1.21	1.23
CaO	2.99	3.00	3.00	2.95	3.30	2.99	2.55	2.14	2.57	2.57	2.15	2.15	2.14	2.56	2.15	1.71	1.68	4.29
SrO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ₂ O ₃	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.20	0.20	0.20	0.20	0.19	0.20	0.19	0.19	0.20
SiO ₂ +B ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	95.8	95.7	95.6	95.6	95.4	95.7	96.4	96.4	96.2	96.1	96.3	96.4	96.3	96.3	96.3	96.6	96.7	94.0
SiO ₂ +B ₂ O ₃	83.4	83.7	83.8	84.3	84.0	83.7	84.8	85.2	85.3	85.5	86.1	85.9	85.4	85.1	85.7	85.0	80.7	82.4
(SiO ₂ +B ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃) / (SiO ₂ +B ₂ O ₃)	1.15	1.14	1.14	1.13	1.14	1.14	1.14	1.13	1.13	1.12	1.12	1.12	1.13	1.13	1.12	1.14	1.20	1.14
RO	3.8	3.8	3.8	3.7	4.1	3.8	3.2	3.1	3.2	3.2	3.1	3.1	3.1	3.2	3.1	2.9	2.9	5.5
R ₂ O	0.2	0.3	0.4	0.4	0.3	0.3	0.2	0.4	0.4	0.5	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.2	0.2	0.2
MgO/RO	0.21	0.21	0.21	0.21	0.20	0.21	0.19	0.30	0.19	0.19	0.30	0.30	0.30	0.19	0.30	0.42	0.42	0.22
T2 (°C)	1544	1540	1509	1515	1544	1529	1577	1574	1575	1576	1611	1611	1574	1566	1588	1618	1531	1580
T2.5 (°C)	1415	1412	1391	1387	1414	1401	1446	1443	1447	1446	1477	1477	1443	1434	1456	1485	1412	1447
T3 (°C)	1309	1305	1289	1281	1305	1295	1335	1331	1338	1331	1360	1362	1330	1326	1343	1371	1312	1337
失透温度 TL (°C)	1273	1222	1223	1174	1166	1222	1308	1266	1240	1188	1203	1238	1247	1296	1219	1327	1506	1081
介电常数 (1GHz)	4.19	4.20	4.21	4.17	4.20	4.20	4.10	4.10	4.10	4.14	4.10	4.09	4.09	4.08	4.11	4.09	4.24	4.31
介质损耗角正切 (0GHz)	0.0019	0.0021	0.0014	0.0014	0.0020	0.0021	0.0017	0.0019	0.0013	0.0021	0.0018	0.0017	0.0014	0.0012	0.0020	0.0014	0.0018	0.0016
介电常数 (5GHz)	4.16	4.17	4.18	4.16	4.17	4.17	4.07	4.07	4.10	4.11	4.06	4.05	4.08	4.09	4.08	4.05	4.21	4.29
介质损耗角正切 (5GHz)	0.0027	0.0028	0.0029	0.0029	0.0027	0.0029	0.0024	0.0024	0.0025	0.0026	0.0019	0.0018	0.0024	0.0025	0.0020	0.0016	0.0024	0.0014
介电常数 (10GHz)	4.06	4.08	4.09	4.05	4.08	4.07	3.97	3.97	3.99	4.01	3.97	3.95	3.97	3.95	3.98	3.96	4.12	4.20
介质损耗角正切 (10GHz)	0.0031	0.0033	0.0023	0.0023	0.0031	0.0034	0.0029	0.0028	0.0022	0.0031	0.0023	0.0023	0.0021	0.0020	0.0030	0.0020	0.0029	0.0018

[0184]

[表 6]

试样No. / 重量%	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96
SO ₂	50.79	49.70	49.35	49.71	49.48	49.40	49.40	49.40	49.40	49.37	49.40	49.29	49.63	50.25	50.16
B ₂ O ₃	27.95	34.13	34.95	29.06	29.09	29.68	28.25	27.80	28.00	28.48	28.00	32.43	32.48	31.87	31.93
Al ₂ O ₃	14.47	11.76	11.32	14.45	14.46	13.97	16.35	16.65	16.80	15.89	16.30	12.62	13.24	13.22	13.25
Li ₂ O	0.17	0.31	0.34	0.17	0.17	0.32	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.15	0.15	0.15	0.15
Na ₂ O	0.13	0.10	0.10	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.19	0.13	0.05	0.05	0.05	0.05
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	1.50	0.81	0.80	1.50	1.68	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	0.49	0.49	0.49	0.49
CaO	4.80	3.00	2.95	4.79	4.80	4.81	3.98	4.13	3.78	4.18	4.28	1.78	1.70	1.32	1.70
SiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.09	2.16	2.55	2.17
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ₂ O ₃	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.10	0.10	0.10	0.10
SO ₂ +B ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	93.2	95.6	95.6	93.2	93.0	93.0	94.0	93.9	94.2	93.8	93.7	94.3	95.3	95.3	95.3
SO ₂ +B ₂ O ₃	78.7	83.8	84.3	78.8	78.6	79.1	77.7	77.2	77.4	77.9	77.4	81.7	82.1	82.1	82.1
(SO ₂ +B ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃) / (SO ₂ +B ₂ O ₃)	1.18	1.14	1.13	1.18	1.18	1.18	1.21	1.22	1.22	1.20	1.21	1.15	1.16	1.16	1.16
RO	6.3	3.8	3.7	6.3	6.5	6.3	5.5	5.6	5.3	5.7	5.8	5.4	4.4	4.4	4.4
R ₂ O	0.3	0.4	0.4	0.3	0.3	0.5	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2
MgO/RO	0.24	0.21	0.21	0.24	0.26	0.24	0.27	0.27	0.28	0.26	0.26	0.09	0.11	0.11	0.13
T2 (°C)	1533	1509	1515	1496	1498	1485	1502	1505	1495	1500	1498	1562	1555	1572	1578
T2.5 (°C)	1405	1391	1387	1382	1382	1368	1389	1388	1376	1380	1378	1429	1424	1440	1451
T3 (°C)	1301	1289	1281	1286	1286	1269	1293	1291	1280	1281	1280	1319	1317	1330	1342
失透温度 TL (°C)		1223	<1169	<1169	<1169	1006	1290	1274	1247	1168	1175	1258	1312	1332	1301
介电常数 (1GHz)	4.61	4.31	4.29	4.60	4.62	4.62	4.60	4.63	4.61	4.61	4.64	4.32	4.28	4.30	4.30
介电损耗角正切 (1GHz)	0.0017	0.0023	0.0024	0.0018	0.0019	0.0021	0.0017	0.0018	0.0021	0.0022	0.0020	0.0009	0.0009	0.0008	0.0008
介电常数 (5GHz)	4.59	4.28	4.26	4.58	4.60	4.60	4.60	4.62	4.59	4.59	4.62	4.29	4.25	4.27	4.27
介电损耗角正切 (5GHz)	0.0016	0.0028	0.0029	0.0018	0.0017	0.0020	0.0024	0.0024	0.0025	0.0024	0.0023	0.0012	0.0015	0.0014	0.0014
介电常数 (10GHz)	4.51	4.18	4.17	4.50	4.51	4.52	4.50	4.51	4.51	4.51	4.54	4.16	4.15	4.18	4.17
介电损耗角正切 (10GHz)	0.0023	0.0036	0.0037	0.0026	0.0024	0.0028	0.0032	0.0032	0.0033	0.0032	0.0031	0.0022	0.0021	0.0023	0.0021
耐水性 (减量率; wt%)	0.04					0.06	0.02	0.02	0.21	0.29	0.21				

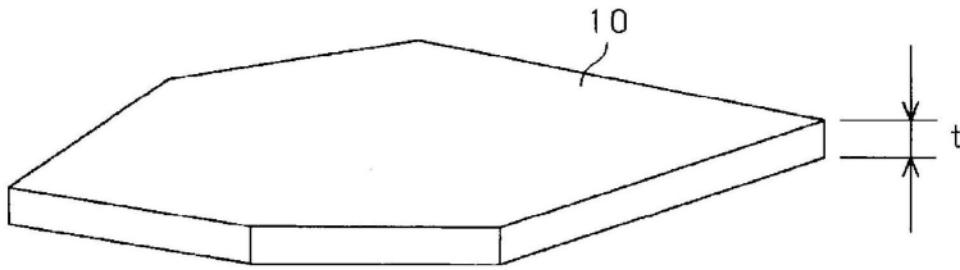


图1A

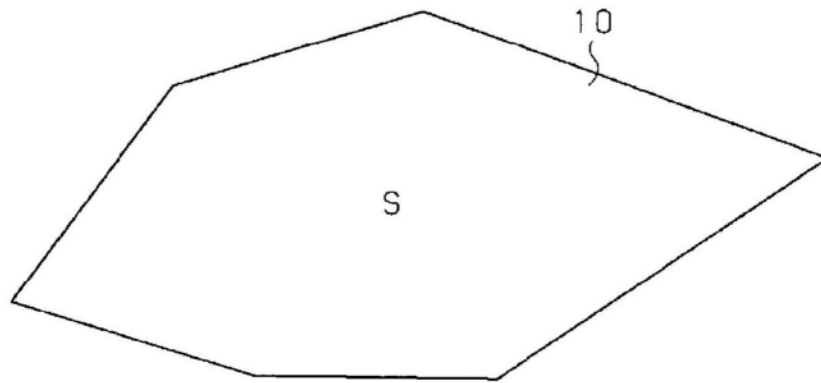


图1B

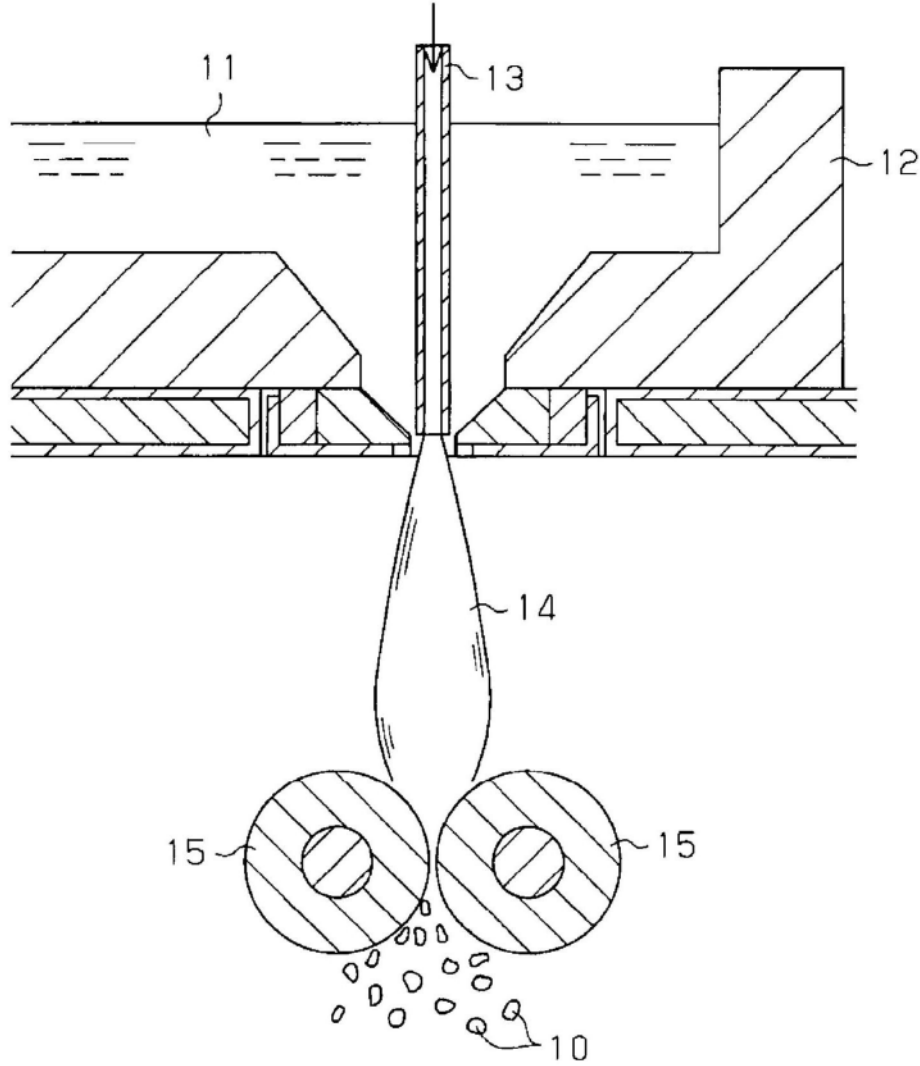


图2

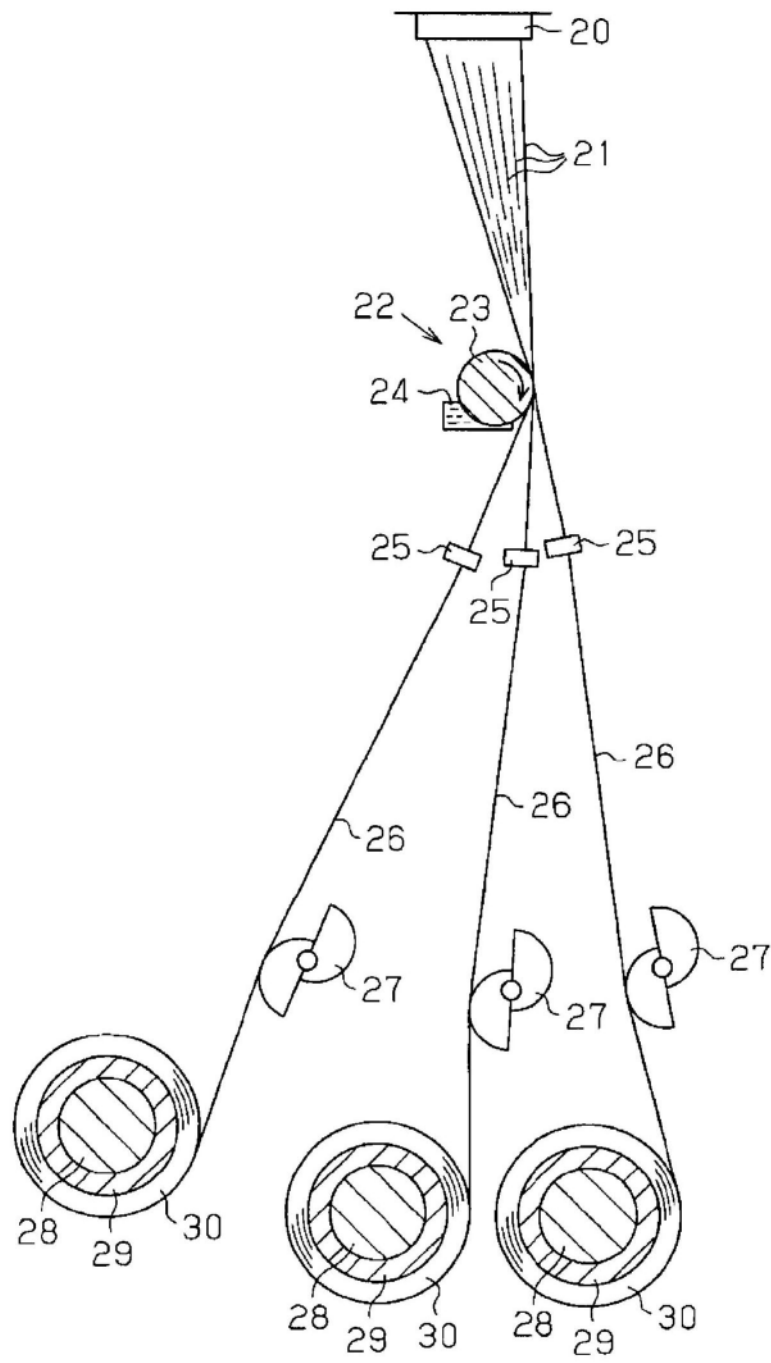


图3

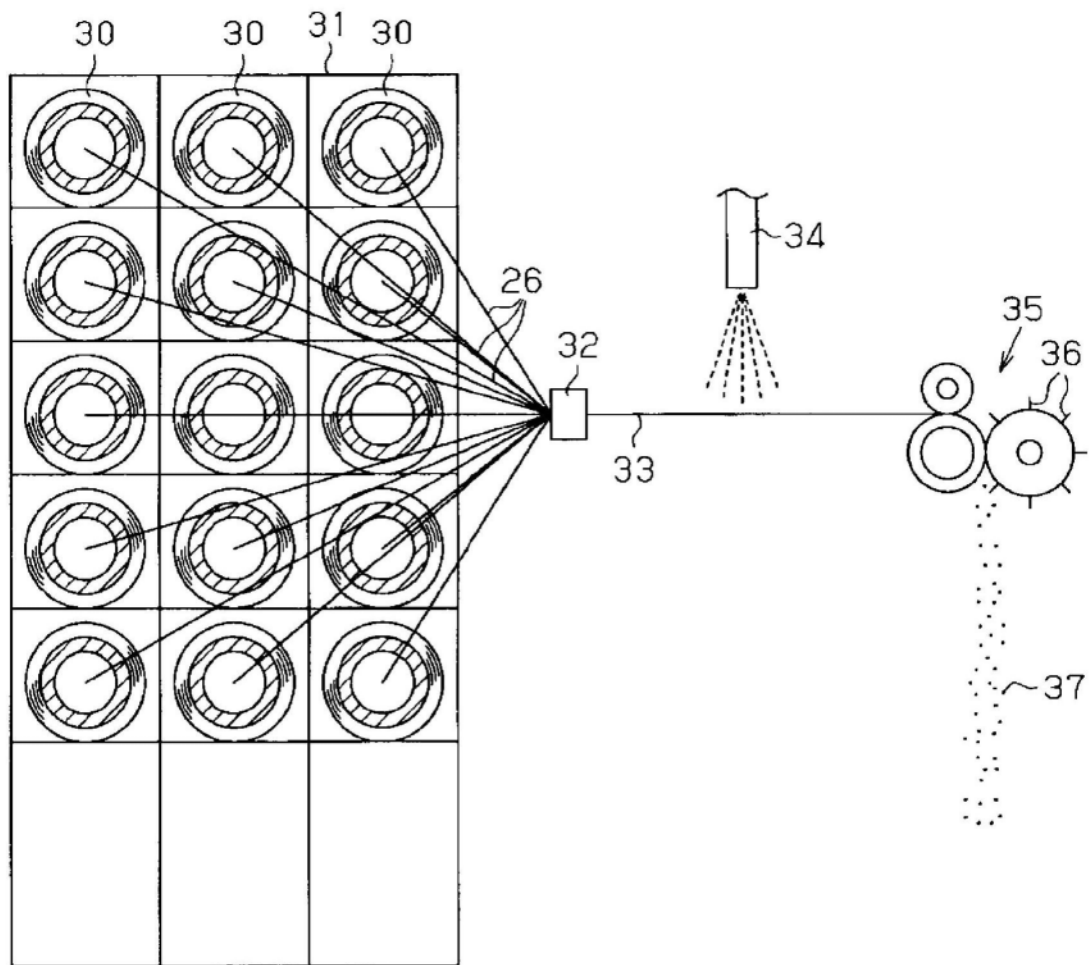


图4

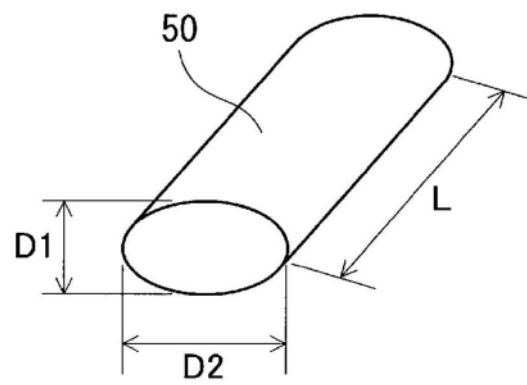


图5

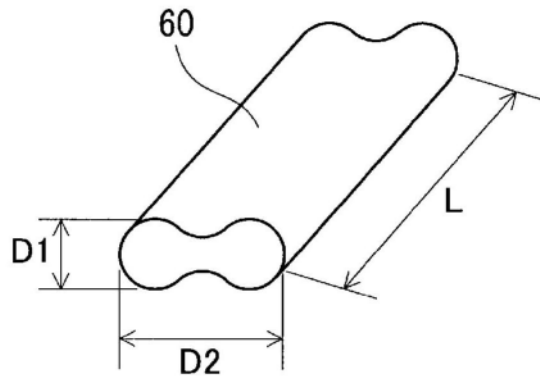


图6