



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115697931 B

(45) 授权公告日 2025. 05. 30

(21) 申请号 202180040260.X

(22) 申请日 2021.06.08

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115697931 A

(43) 申请公布日 2023.02.03

(30) 优先权数据
2020-100720 2020.06.10 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.12.02

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/021815 2021.06.08

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/251399 JA 2021.12.16

(73) 专利权人 日本板硝子株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 藤原浩辅

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 吴磊

(51) Int.Cl.
C03C 13/00 (2006.01)
C03C 13/02 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2004107112 A, 2004.04.08
JP H09268025 A, 1997.10.14

审查员 郑伊华

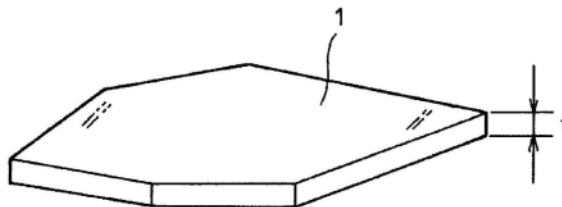
权利要求书3页 说明书22页 附图5页

(54) 发明名称

玻璃组合物、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

本发明提供的玻璃组合物以质量%表示包含 $50 \leq \text{SiO}_2 \leq 65$ 、 $20 \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 30$ 、 $5 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 20$ ，还包含选自MgO和CaO中的至少1种、以及选自 Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 中的至少1种。所述玻璃组合物中， $0.1 \leq (\text{MgO} + \text{CaO}) < 5$ 、 $0 \leq (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \leq 4$ 、和 $0.50 < \text{MgO} / (\text{MgO} + \text{CaO}) \leq 1.00$ 成立。所述玻璃组合物适合制造低介电常数并且能够显示优异的耐水性的玻璃填料。



1. 一种玻璃组合物,以质量%表示包含:

$$50 \leq \text{SiO}_2 \leq 65、$$

$$20 \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 30、$$

$$10.67 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 12.68、$$

$$0 \leq \text{T-Fe}_2\text{O}_3 \leq 1.5,$$

还包含:

选自MgO和CaO中的至少1种、以及

选自Li₂O、Na₂O和K₂O中的至少1种,

所述玻璃组合物实质上不包含TiO₂,

并且,以下数式成立:

$$0.1 \leq (\text{MgO} + \text{CaO}) \leq 4$$

$$0 \leq (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \leq 4、和$$

$$0.80 \leq \text{MgO} / (\text{MgO} + \text{CaO}) \leq 1.00,$$

其中,T-Fe₂O₃是换算成Fe₂O₃的总氧化铁。

2. 根据权利要求1所述的玻璃组合物,其中,

所述玻璃组合物以质量%表示包含:

$$55 \leq \text{SiO}_2 \leq 65、$$

$$20 \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 30、$$

$$10.67 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 12.68、$$

$$0 \leq \text{T-Fe}_2\text{O}_3 \leq 1.5,$$

所述玻璃组合物实质上不包含TiO₂,

并且,以下数式成立:

$$0.1 \leq (\text{MgO} + \text{CaO}) \leq 4$$

$$0 \leq (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \leq 4、和$$

$$0.80 \leq \text{MgO} / (\text{MgO} + \text{CaO}) \leq 1.00。$$

3. 根据权利要求1所述的玻璃组合物,其中,

所述玻璃组合物以质量%表示包含:

$$50 \leq \text{SiO}_2 \leq 65、$$

$$20 \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 30、$$

$$10.67 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 12.68、0 \leq \text{F}_2 \leq 0.5、$$

$$0 \leq \text{T-Fe}_2\text{O}_3 \leq 1.5,$$

所述玻璃组合物实质上不包含TiO₂,

并且,以下数式成立:

$$0.1 \leq (\text{MgO} + \text{CaO}) \leq 4$$

$$0.1 \leq (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \leq 4、和$$

$$0.80 \leq \text{MgO} / (\text{MgO} + \text{CaO}) \leq 1.00。$$

4. 根据权利要求1所述的玻璃组合物,其中,

所述玻璃组合物以质量%表示包含:

$$50 \leq \text{SiO}_2 \leq 65、$$

- $20 \leq B_2O_3 \leq 30$ 、
 $10.67 \leq Al_2O_3 \leq 12.68$ 、
 $0 \leq T-Fe_2O_3 \leq 1.5$ 、
所述玻璃组合物实质上不包含 TiO_2 ，
并且，以下数式成立：
 $0.1 \leq (MgO + CaO) \leq 4$
 $0.6 \leq (Li_2O + Na_2O + K_2O) \leq 4$ 、和
 $0.80 \leq MgO / (MgO + CaO) \leq 1.00$ 。
5. 根据权利要求1所述的玻璃组合物，其中，
所述玻璃组合物以质量%表示包含 $0.1 \leq Li_2O \leq 4$ 。
6. 根据权利要求1所述的玻璃组合物，其中，
所述玻璃组合物以质量%表示还包含 $0 \leq P_2O_5 \leq 5$ 。
7. 根据权利要求1所述的玻璃组合物，其中，
所述玻璃组合物实质上不包含 F_2 。
8. 根据权利要求1所述的玻璃组合物，其中，
所述玻璃组合物以质量%表示还包含 $0 \leq ZnO \leq 5$ 。
9. 根据权利要求1所述的玻璃组合物，其中，
所述玻璃组合物以质量%表示还包含 $0 \leq BaO \leq 5$ 。
10. 根据权利要求1所述的玻璃组合物，其中，
所述玻璃组合物以质量%表示还包含 $0 \leq SrO \leq 5$ 。
11. 根据权利要求1所述的玻璃组合物，其中，
所述玻璃组合物以质量%表示还包含 $0 \leq ZrO_2 \leq 5$ 。
12. 根据权利要求1所述的玻璃组合物，其中，
所述玻璃组合物的频率1GHz下的介电常数为4.4以下。
13. 根据权利要求1所述的玻璃组合物，其中，
所述玻璃组合物的操作温度为 $1413^\circ C$ 以下，
其中，所述操作温度是所述玻璃组合物的粘度成为 $1000 dPa \cdot sec$ 的温度。
14. 根据权利要求1所述的玻璃组合物，其中，
对于所述玻璃组合物，从操作温度减去失透温度的温度差 ΔT 为 $125^\circ C$ 以上，
其中，所述操作温度是所述玻璃组合物的粘度成为 $1000 dPa \cdot sec$ 的温度。
15. 根据权利要求1所述的玻璃组合物，其中，
依据JIS R3502:1995规定的碱溶出试验测定得到的所述玻璃组合物的碱溶出量为
 $0.001 mg \sim 0.40 mg$ 。
16. 一种玻璃填料，其包含权利要求1~15中任一项所述的玻璃组合物。
17. 根据权利要求16所述的玻璃填料，其为选自鳞片状玻璃、短切原丝、研磨纤维、玻璃粉末、玻璃珠、及扁平纤维中的至少1种。
18. 根据权利要求17所述的玻璃填料，其是鳞片状玻璃。
19. 根据权利要求17所述的玻璃填料，其是短切原丝。
20. 根据权利要求17所述的玻璃填料，其是研磨纤维。

21. 根据权利要求16所述的玻璃填料,其是细薄片。
22. 一种树脂组合物,其包含权利要求16所述的玻璃填料和热塑性树脂。
23. 一种玻璃填料的制造方法,其包括:将权利要求1~15中任一项所述的玻璃组合物熔融的工序;和将熔融的所述玻璃组合物向玻璃填料成形的工序。

玻璃组合物、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] 本发明涉及玻璃组合物。另外,本发明涉及玻璃填料、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] 电子设备所具备的各种部件中,作为电绝缘部件和机械部件,广泛使用树脂组合物。电绝缘部件的例子是:SMT(表面贴装技术(surface mount technology))、FPC(柔性电路板(flexible printed circuits))、板对板连接器、CPU(中央处理器(central processing unit))插口、存储卡、卡缘、光学连接器等中使用的连接器壳体;LCD(液晶显示器(liquid crystal display))背光灯、线圈、平板(flat)、变压器、磁头等中使用的电抗用线轴;继电器壳体、继电器底座开关、回流双列直插式封装开关(reflow dip switch)、轻触开关等中使用的开关器;传感器壳体、冷凝器壳体、电位器壳体(volume casing)、微调器壳体。机械部件的例子是:光学拾取器用的透镜架和拾取器底座、微型电机用的绝缘体和端子、以及激光打印机用鼓。树脂组合物也用作FPC用基膜、覆铜层压板用基膜等的膜。另外,电子设备所具备的印刷电路板(printed circuit board)的一种中也有由树脂组合物构成的基板。安装电子部件前的印刷布线板(printed wiring board)中也有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布线板这两者统一记为“印刷基板(printed board)”。

[0003] 上述树脂组合物通常包含热塑性树脂和无机填充材料,根据需要还包含固化剂、改性剂等。作为无机填充材料,有时使用玻璃填料。代表性的玻璃填料是鳞片状玻璃。近年来,为了满足电子设备的小型化的要求、和以高性能化为目的的薄型化的要求,对树脂组合物及其构成材料要求低介电常数化。

[0004] 印刷基板中有时还包含玻璃纤维。对该玻璃纤维也要求低介电常数化。专利文献1~3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:国际公开第2017/187471号

[0009] 专利文献3:国际公开第2018/216637号

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 对于作为无机填充材料使用的玻璃填料,要求低介电常数并且优异的耐水性。但是,对于低介电常数的玻璃组合物,耐水性不容易提高。另外,专利文献1~3中,没有考虑耐水性。

[0012] 鉴于以上,本发明的目的在于,提供适合制造低介电常数并且能够显示优异的耐水性的玻璃填料的玻璃组合物。

[0013] 用于解决问题的手段

[0014] 本发明提供一种玻璃组合物,其以质量%表示包含:

[0015] $50 \leq \text{SiO}_2 \leq 65$

[0016] $20 \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 30$

[0017] $5 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 20$,

[0018] 还包含:

[0019] 选自MgO和CaO中的至少1种、以及

[0020] 选自Li₂O、Na₂O和K₂O中的至少1种,

[0021] $0.1 \leq (\text{MgO} + \text{CaO}) < 5$

[0022] $0 \leq (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \leq 4$ 、和

[0023] $0.50 < \text{MgO} / (\text{MgO} + \text{CaO}) \leq 1.00$ 成立。

[0024] 本发明从另一侧面出发,提供一种玻璃填料,其包含上述本发明的玻璃组合物。

[0025] 本发明从另一侧面出发,提供一种树脂组合物,其包含上述本发明的玻璃填料和热塑性树脂。

[0026] 本发明从另一侧面出发,提供一种玻璃填料的制造方法,其包括将上述本发明的玻璃组合物熔融的工序;和将熔融的上述玻璃组合物向玻璃填料成形的工序。

[0027] 发明效果

[0028] 根据本发明,可提供一种适合制造低介电常数并且能够显示优异的耐水性的玻璃填料的玻璃组合物。根据本发明的玻璃组合物,能够制造例如在较低地抑制树脂组合物的介电常数的同时,适合通过配合来改善树脂组合物的诸特性的玻璃填料。上述诸特性的改善例如为强度、耐热性、尺寸稳定性的提高;线热膨胀系数的减低和各向异性的降低;成形时的收缩率各向异性的降低。

附图说明

[0029] 图1A是示意性地示出作为本发明的玻璃填料的一例的鳞片状玻璃的一例的立体图。

[0030] 图1B是从上面观察图1A的鳞片状玻璃的俯视图。

[0031] 图2是用于说明制造鳞片状玻璃的装置和方法的一例的示意图。

[0032] 图3是用于说明制造鳞片状玻璃的装置和方法的另一例的示意图。

[0033] 图4是用于说明短切原丝的制造中能够使用的纺纱装置的一例的示意图。

[0034] 图5是用于说明由利用图4的纺纱装置得到的原丝卷体制造短切原丝的装置的一例的示意图。

[0035] 图6是表示扁平纤维的一例的立体图。

[0036] 图7是表示扁平纤维的另一例的立体图。

具体实施方式

[0037] 以下表示各成分的含有率的“%”表达全部为质量%。“实质上不包含”是指,含有

率小于0.1质量%、优选小于0.07质量%、进一步优选小于0.05质量%、特别优选小于0.01质量%、最优选小于0.005质量%。上文中的“实质上”是指,以上述范围为限度容许从工业原料、玻璃制造装置和玻璃成形体的制造装置等不可避免地混入的杂质的意思。各成分的含有率、特性以及其他优选范围可以理解为将以下单独记载的上限和下限任意地组合。

[0038] 介电常数严格来说是指相对介电常数,但在本说明书中按照习惯仅记为介电常数。介电常数是在室温(25°C)下的值。

[0039] 以下的说明并不意图限定本发明,而以示出其优选的实施方式的含义呈现。

[0040] [玻璃组合物的成分]

[0041] (SiO_2)

[0042] SiO_2 是形成玻璃的骨架的成分,是主成分(含有率最大的成分)。 SiO_2 具有调整玻璃形成时的失透温度和粘度的作用,并且具有降低玻璃的介电常数的作用。 SiO_2 的含有率为50%以上且65%以下时,能够抑制玻璃填料的制造变得困难那样的失透温度的上升,并且将介电常数调整到适合向树脂组合物配合的范围内。另外,在上述范围内,玻璃的熔点不会过度变高,将原料熔融时的均匀性增大。 SiO_2 的含有率的下限可以是51%以上、52%以上、53%以上、54%以上、55%以上、进而可以超过55%。 SiO_2 的含有率的上限可以是低于64%、63%以下、62%以下、低于62%、61%以下、60%以下、59%以下、进而可以是58%以下。

[0043] (B_2O_3)

[0044] B_2O_3 是形成玻璃的骨架的成分。 B_2O_3 具有调整玻璃形成时的失透温度和粘度的作用,并且具有降低玻璃的介电常数的作用。另一方面, B_2O_3 在玻璃的熔融时容易挥发,若其含有率变得过大,则难以得到作为玻璃充分的均质性。另外,过度的 B_2O_3 的含有使玻璃的耐水性降低。 B_2O_3 的含有率为20%以上且30%以下时,能够抑制玻璃填料的制造变得困难那样的玻璃的失透温度的上升,并且能够将介电常数调整到适合向树脂组合物配合的范围内。另外,在上述范围内,玻璃的熔点不会过度变高,将原料熔融时的均匀性增加。此外,在上述范围内,玻璃的耐水性变高。 B_2O_3 的含有率的下限可以是超过20%、21%以上、22%以上、23%以上、24%以上、25%以上、26%以上、进而可以超过26%。 B_2O_3 的含有率的上限可以是低于30%、29.5%以下、29%以下、28.5%以下、进而可以是28%以下。

[0045] ($\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$)

[0046] 为了得到介电常数更低耐水性更高的玻璃组合物,从 SiO_2 的含有率减去 B_2O_3 的含有率的值即 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 可以调整到26%以上、27%以上、28%以上、29%以上、进而可以调整到30%以上。

[0047] (Al_2O_3)

[0048] Al_2O_3 是形成玻璃的骨架的成分。 Al_2O_3 具有调整玻璃形成时的失透温度和粘度的作用,并且具有使玻璃的耐水性提高的作用。另外, Al_2O_3 是调整玻璃的介电常数的成分。 Al_2O_3 的含有率为5%以上且20%以下时,能够抑制玻璃填料的制造变得困难那样的玻璃的失透温度的上升,并且玻璃的耐水性变高。另外,在上述范围内,玻璃的熔点不会过度变高,将原料熔融时的均匀性增加。 Al_2O_3 的含有率的下限可以是6%以上、8%以上、9%以上、进而可以是10%以上。 Al_2O_3 的含有率的上限可以是18%以下、16%以下、15.5%以下、15.3%以下、15%以下、14.5%以下、14%以下、13.5%以下、进而可以是13%以下。想要降低失透温度的情况下、或想要可靠地增大操作温度与失透温度的温度差 ΔT 的情况下适宜的 Al_2O_3 的

含有率为13%以下。需要说明的是,温度差 ΔT 越大,则玻璃填料的成形性越高。

[0049] (MgO、CaO)

[0050] MgO和CaO具有维持玻璃的耐热性、并且调整玻璃形成时的失透温度和粘度的作用。另外,MgO和CaO是具有提高玻璃的耐水性的作用,并且调整玻璃的介电常数的成分。

[0051] 在重视玻璃填料的介电常数和耐水性的控制的情况下,MgO和CaO的含有率之和即MgO+CaO是重要的。MgO+CaO为0.1%以上且低于5%时,能够抑制玻璃填料的制造变得困难那样的玻璃的失透温度的上升,并且能够将介电常数调整到适合向树脂组合物配合的范围内。另外,在上述范围内,玻璃的熔点不会过度变高,将原料熔融时的均匀性增加。此外,在上述范围内,玻璃的耐水性变高。MgO+CaO的下限可以是0.5%以上、1%以上、1.5%以上、2%以上、2.2%以上、2.4%以上、2.5%以上、2.8%以上、2.9%以上、3%以上、3.2%以上、3.5%以上、进而可以超过3.5%。MgO+CaO的上限可以是4.5%以下、进而可以是4%以下。

[0052] 从降低介电常数的观点出发,与CaO相比MgO的添加是有利。另外,从提高耐水性的观点出发,与CaO相比MgO的添加也是有利的。因此,MgO相对于MgO+CaO的比例(质量基准)即MgO/(MgO+CaO)设为超过0.50且1.00以下。MgO/(MgO+CaO)超过0.50时,能够抑制玻璃填料的制造变得困难那样的玻璃的失透温度的上升,并且能够将介电常数调整到适合向树脂组合物配合的范围内。另外,在上述范围内,玻璃的熔点不会过度变高,将原料熔融时的均匀性增加。此外,在上述范围内,玻璃的耐水性变高。MgO/(MgO+CaO)的下限可以是0.55以上、0.60以上、0.65以上、0.70以上、0.75以上、0.80以上、进而可以是0.85以上。MgO/(MgO+CaO)的上限可以是0.99以下、进而可以是0.95以下。在维持低介电常数的同时可靠地提高玻璃的耐水性的情况下适宜的MgO/(MgO+CaO)的范围为0.85以上,可以是0.90以上。

[0053] 对于MgO,过度的含有会使玻璃的介电常数上升。MgO的含有率例如为0.1%以上且低于5%。在上述范围内,能够更可靠地抑制玻璃填料的制造变得困难那样的玻璃的失透温度的上升,并且向适合向树脂组合物配合的范围内调整介电常数变得更加可靠。另外,在上述范围内,能够抑制玻璃的熔点过度变高,能够更可靠地提高将原料熔融时的均匀性。此外,在上述范围内,能够更可靠地提高玻璃的耐水性。MgO的含有率的下限可以是1%以上、1.5%以上、1.8%以上、2%以上、2.1%以上、2.3%以上、2.5%以上、2.7%以上、进而可以是3%以上。MgO的含有率的上限可以是4.5%以下、4%以下、进而可以是3.5%以下。

[0054] 对于CaO,过度的含有会使玻璃的介电常数上升。CaO的含有率的下限可以是0.1%以上、进而可以是0.2%以上。CaO的含有率的上限可以是低于2.5%、2%以下、1.5%以下、1.2%以下、1%以下、0.75%以下、0.7%以下、进而可以是0.5%以下。想要在维持低介电常数的同时可靠地提高玻璃的耐水性的情况下适宜的CaO的含有率为0.5%以下。

[0055] (SrO)

[0056] 玻璃组合物可以包含SrO。SrO可具有调整玻璃形成时的失透温度和粘度的作用。另一方面,过度的SrO的含有使玻璃的介电常数上升。SrO的含有率的上限可以是5%以下、3.5%以下、2%以下、1.5%以下、1%以下、0.5%以下、低于0.5%、进而可以是0.1%以下。SrO可以实质上不含。

[0057] (BaO)

[0058] 玻璃组合物可以包含BaO。BaO可具有调整玻璃形成时的失透温度和粘度的作用。另一方面,过度的BaO的含有使玻璃的介电常数上升。BaO的含有率的上限可以是5%以下、

2%以下、1%以下、低于1%、0.5%以下、进而可以是0.1%以下。BaO可以实质上不含。在特别重视玻璃原料的均匀的熔融和玻璃组合物的稳定的制造的情况下,可以将BaO的含有率的下限设为0.1%以上。

[0059] (ZnO)

[0060] 玻璃组合物可以包含ZnO。ZnO可具有调整玻璃形成时的失透温度和粘度的作用。另外,ZnO可具有调整玻璃的介电常数的作用。另一方面,过度的ZnO的含有使玻璃的介电常数上升。ZnO的含有率的下限可以是0.1%以上。ZnO的含有率的上限可以是5%以下、4%以下、3.5%以下、3%以下、2%以下、1.5%以下、1%以下、低于1%、0.5%以下、进而可以是0.1%以下。ZnO可以实质上不含。

[0061] (MgO+CaO+ZnO)

[0062] 在包含ZnO的情况下,从重视玻璃填料的介电常数的观点出发,可以控制MgO、CaO和ZnO的含有率之和即MgO+CaO+ZnO。MgO+CaO+ZnO可以是0.1%以上且6%以下。在上述范围内,能够更可靠地抑制玻璃填料的制造变得困难那样的玻璃的失透温度的上升,并且向适合向树脂组合物配合的范围内调整介电常数变得更加可靠。另外,在上述范围内能够抑制玻璃的熔点过度变高,能够更可靠地提高将原料熔融时的均匀性。MgO+CaO+ZnO的下限可以是1%以上、1.5%以上、2%以上、2.5%以上、2.8%以上、2.9%以上、3%以上、3.2%以上、3.3%以上、进而可以是3.5%以上。MgO+CaO+ZnO的上限可以是6%以下、5.5%以下、低于5%、4.5%以下、进而可以是4%以下。

[0063] (Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O)

[0064] 作为碱金属氧化物的 Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 具有一边维持玻璃的耐热性、一边调整玻璃形成时的失透温度和粘度的作用。另一方面,碱金属氧化物的过度的含有会使玻璃的介电常数上升,使耐水性降低。因此,碱金属氧化物的含有率的合计 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 设为0%以上且4%以下。 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 的下限可以是0.1%以上、0.2%以上、0.3%以上、0.4%以上、0.5%以上、超过0.5%、0.6%以上、0.7%以上、进而可以超过0.7%。 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 的上限可以是4%以下、3%以下、2%以下、1.5%以下、1%以下、进而可以是0.9%以下。

[0065] 对于 Li_2O ,过度的含有会使玻璃的介电常数上升,并且使耐水性降低。 Li_2O 的含有率的下限可以是0.1%以上、0.2%以上、0.3%以上、0.4%以上、进而可以是0.5%以上。 Li_2O 的含有率的上限可以是4%以下、3%以下、2%以下、1.5%以下、1%以下、进而可以是0.9%以下。

[0066] 对于 Na_2O ,过度的含有会使玻璃的介电常数上升,并且使耐水性降低。另外, Na_2O 导致的介电常数的上升比 Li_2O 大。 Na_2O 的含有率的上限可以是4%以下、2%以下、1.5%以下、1%以下、0.5%以下、0.3%以下、进而可以是0.2%以下。

[0067] 对于 K_2O ,过度的含有会使玻璃的介电常数上升,并且使耐水性降低。另外, K_2O 导致的介电常数的上升比 Li_2O 大。 K_2O 的含有率的上限可以是4%以下、2%以下、1%以下、0.5%以下、0.2%以下、进而可以低于0.1%。 K_2O 可以实质上不含。

[0068] (TiO_2)

[0069] 玻璃组合物可以包含 TiO_2 。 TiO_2 可具有提高玻璃的熔融性和化学耐久性,并且提高玻璃的紫外线吸收特性的作用。另一方面,过度的含有会使玻璃的介电常数上升。 TiO_2 的含有率的下限可以是0.1%以上。 TiO_2 的含有率的上限可以是5%以下、2%以下、低于1%、

0.9%以下、0.8%以下、0.7%以下、低于0.5%、0.4%以下、0.3%以下、0.2%以下、进而可以是0.1%以下。在上述范围内,能够抑制因TiO₂的含有引起的对玻璃填料的制造造成影响那样的熔融玻璃的失透温度的上升。TiO₂可以实质上不含。

[0070] (ZrO₂)

[0071] 玻璃组合物可以包含ZrO₂。ZrO₂可具有调整玻璃形成时的失透温度和粘度的作用。另一方面,过度的含有会使玻璃的介电常数上升。ZrO₂的含有率的上限可以是5%以下、2%以下、低于1%、低于0.5%、0.2%以下、进而可以是0.1%以下。在上述范围内,能够抑制因ZrO₂的含有引起的对玻璃填料的制造造成影响那样的熔融玻璃的失透温度的上升。ZrO₂的含有率的下限可以是0.1%以上、进而可以是0.15%以上。ZrO₂可以实质上不含。

[0072] (Fe)

[0073] 玻璃组合物可以包含Fe。玻璃中的Fe通常以Fe²⁺和/或Fe³⁺的状态存在。Fe³⁺可具有提高玻璃的紫外线吸收特性的作用。Fe²⁺可具有提高玻璃的红外线吸收特性的作用。Fe即使不有意地包含,有时也会通过工业用原料不可避免地混入。若Fe的含有少,则能够防止玻璃的着色。Fe的含有率的上限由T-Fe₂O₃(T-Fe₂O₃是换算成Fe₂O₃的总氧化铁)表示,可以是5%以下、2%以下、低于1.8%、1.5%以下、低于1%、低于0.5%、进而可以是0.2%以下。Fe的含有率的下限由T-Fe₂O₃表示,可以是0.1%以上。Fe由T-Fe₂O₃表示,可以实质上不含。

[0074] (P₂O₅)

[0075] 玻璃组合物可以包含P₂O₅。P₂O₅是形成玻璃的骨架的成分,并且可具有调整玻璃形成时的失透温度和粘度的作用。另外,P₂O₅可具有调整玻璃的介电常数的作用。但是,一般来说,若P₂O₅的含有率超过2%,则将玻璃熔融时熔融窑和蓄热窑的炉壁受到侵蚀,窑的寿命显著降低。P₂O₅的含有率的上限可以是5%以下、2%以下、低于1%、低于0.5%、0.3%以下、0.2%以下、进而可以低于0.1%。P₂O₅可以实质上不含。

[0076] (F₂、Cl₂)

[0077] 玻璃组合物可以包含F₂和/或Cl₂。F₂和Cl₂通过在玻璃组合物中包含,不会过度地升高玻璃的熔点,使原料的熔融时的玻璃的均匀性提高。但是,F₂和Cl₂容易挥发,因此在熔融时有可能飞散,并且还有难以管理玻璃中的含有率的问题。F₂的含有率的上限可以是5%以下、2%以下、1%以下、0.5%以下、0.2%以下、进而可以是0.1%以下。F₂可以实质上不含。Cl₂的含有率的上限可以是5%以下、2%以下、1%以下、0.5%以下、0.2%以下、进而可以是0.1%以下。Cl₂可以实质上不含。

[0078] (其它成分)

[0079] 玻璃组合物可以分别以0%以上且5%以下的范围包含选自La₂O₃、WO₃、Nb₂O₅、Y₂O₃、MoO₃、Ta₂O₅、MnO₂和Cr₂O₃中的至少1种作为其它成分。对于各成分容许的含有率的上限可以是低于2%、低于1%、低于0.5%、进而可以是0.1%以下。对于各成分的含有率的合计容许的上限可以是5%以下、低于2%、低于1%、低于0.5%、进而可以是0.1%以下。选自上述组中的任意的一种成分可以实质上不含。另外,选自上述组中的两种以上的成分以任意的组合可以实质上不含。

[0080] 玻璃组合物可以分别以0%以上且1%以下的范围包含选自Br₂、I₂、SnO₂、CeO₂、As₂O₃和Sb₂O₃中的至少1种作为添加物。对于各成分容许的含有率的上限可以是低于0.5%、低于0.2%、进而可以低于0.1%。对于各成分的含有率的合计容许的上限可以是1%以下、

低于0.5%、低于0.2%、进而可以低于0.1%。选自上述组中的任意一种成分可以实质上不含。另外,选自上述组中的两种以上的成分以任意的组合计可以实质上不含。

[0081] 玻璃组合物可以分别以0%以上且0.1%以下的范围包含选自H₂O、OH、H₂、CO₂、CO、He、Ne、Ar和N₂中的至少1种。对于各成分容许的含有率的上限可以是低于0.05%、低于0.03%、进而可以低于0.01%。对于各成分的含有率的合计容许的上限可以是0.1%以下、低于0.05%、低于0.03%、进而可以低于0.01%。选自上述组中的任意一种成分可以实质上不含。另外,选自上述组中的两种以上的成分以任意的组合计可以实质上不含。

[0082] 玻璃组合物可以包含微量的贵金属元素。贵金属元素的例子是Pt、Rh、Au和Os。贵金属元素的含有率分别为0%以上且0.1%以下。对于各成分容许的含有率的上限可以是低于0.1%、低于0.05%、低于0.03%、进而可以低于0.01%。对于各成分的含有率的合计容许的上限可以是低于0.1%、低于0.05%、低于0.03%、进而可以低于0.01%。各成分可以实质上不含。

[0083] 玻璃组合物可以实质上由上述的成分和含有率的任意的组合而成。“实质上而成”中的“实质上”旨在容许含有含有率低于0.1质量%、优选低于0.07质量%、进一步优选低于0.05质量%、特别优选低于0.01质量%、最优选低于0.005质量%的杂质。

[0084] (优选组成的例示)

[0085] 优选的一个方案中的玻璃组合物以质量%表示包含:

[0086] $55 \leq \text{SiO}_2 \leq 65$

[0087] $20 \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 30$

[0088] $5 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 20,$

[0089] $0.1 \leq (\text{MgO} + \text{CaO}) < 5$

[0090] $0 \leq (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \leq 4,$ 和

[0091] $0.75 \leq \text{MgO} / (\text{MgO} + \text{CaO}) \leq 1.00$ 成立。

[0092] 优选的另一方案中的玻璃组合物以质量%表示包含:

[0093] $50 \leq \text{SiO}_2 \leq 65$

[0094] $20 \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 30$

[0095] $5 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 20$

[0096] $0 \leq \text{F}_2 \leq 0.5,$

[0097] $0.1 \leq (\text{MgO} + \text{CaO}) < 5$

[0098] $0.1 \leq (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \leq 4,$ 和

[0099] $0.50 < \text{MgO} / (\text{MgO} + \text{CaO}) \leq 1.00$ 成立。

[0100] 优选的另一方案中的玻璃组合物以质量%表示包含:

[0101] $50 \leq \text{SiO}_2 \leq 65$

[0102] $20 \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 30$

[0103] $5 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 15,$

[0104] $0.1 \leq (\text{MgO} + \text{CaO}) < 5$

[0105] $0 \leq (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \leq 4,$ 和

[0106] $0.50 < \text{MgO} / (\text{MgO} + \text{CaO}) \leq 1.00$ 成立。

[0107] 优选的另一方案中的玻璃组合物以质量%表示包含:

[0108] $50 \leq \text{SiO}_2 \leq 65$

[0109] $20 \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 30$

[0110] $5 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 20$

[0111] $0.1 \leq \text{TiO}_2 \leq 5$,

[0112] $0.1 \leq (\text{MgO} + \text{CaO}) < 5$

[0113] $0.1 \leq (\text{MgO} + \text{CaO} + \text{ZnO}) \leq 6$

[0114] $0 \leq (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \leq 4$ 、和

[0115] $0.50 < \text{MgO} / (\text{MgO} + \text{CaO}) \leq 1.00$ 成立。

[0116] 优选的另一方案中的玻璃组合物以质量%表示包含 $0.1 \leq \text{Li}_2\text{O} \leq 4$ 。本方案的玻璃组合物可以是上述优选的各方案的玻璃组合物。

[0117] 优选的另一方案中的玻璃组合物以质量%表示还包含 $0 \leq \text{P}_2\text{O}_5 \leq 5$ 。本方案的玻璃组合物可以是上述优选的各方案的玻璃组合物。

[0118] 优选的另一方案中的玻璃组合物实质上不含 F_2 。本方案的玻璃组合物可以是上述优选的各方案的玻璃组合物。

[0119] 优选的另一方案中的玻璃组合物以质量%表示还包含 $0 \leq \text{ZnO} \leq 5$ 。本方案的玻璃组合物可以是上述优选的各方案的玻璃组合物。

[0120] 优选的另一方案中的玻璃组合物以质量%表示还包含 $0 \leq \text{BaO} \leq 5$ 。本方案的玻璃组合物可以是上述优选的各方案的玻璃组合物。

[0121] 优选的另一方案中的玻璃组合物以质量%表示还包含 $0 \leq \text{SrO} \leq 5$ 。本方案的玻璃组合物可以是上述优选的各方案的玻璃组合物。

[0122] 优选的另一方案中的玻璃组合物以质量%表示还包含 $0 \leq \text{ZrO}_2 \leq 5$ 。本方案的玻璃组合物可以是上述优选的各方案的玻璃组合物。

[0123] [玻璃组合物的特性]

[0124] 对于本发明的玻璃组合物可获得特性进行说明。包含本发明的玻璃组合物的玻璃填料可具有以下所示的各特性。

[0125] (介电常数)

[0126] 将玻璃填料配合于树脂组合物的情况下,若构成玻璃填料的玻璃组合物的频率1GHz下的介电常数为4.6以下,则能够抑制树脂组合物的介电特性的损失。优选的一个方案中,玻璃组合物的频率1GHz下的介电常数可以是4.6以下、4.5以下、4.4以下、进而可以是4.3以下。频率1GHz下的介电常数的下限可以是3.5以上、3.8以上、3.9以上、进而可以是4.0以上。若频率1GHz下的介电常数为3.5以上,则玻璃组成的调整变得较容易。

[0127] (熔融特性)

[0128] 熔融玻璃的粘度成为 $1000 \text{dPa} \cdot \text{sec}$ (1000泊(poise))时的温度被称为操作温度,是最适合玻璃的成形的温度。在制造鳞片状玻璃或玻璃纤维作为玻璃填料的情况下,若玻璃的操作温度为 1100°C 以上,则能够减小鳞片状玻璃的厚度或玻璃纤维直径的偏差。若操作温度为 1450°C 以下,则能够降低将玻璃熔融时的燃料费,玻璃制造装置难以受到因热导致的腐蚀,装置寿命延长。优选的一个方案中,玻璃组合物的操作温度的下限可以是 1100°C 以上、 1150°C 以上、 1200°C 以上、 1250°C 以上、 1300°C 以上、进而可以是 1320°C 以上。操作温度的上限可以是 1450°C 以下、 1420°C 以下、 1410°C 以下、 1400°C 以下、 1390°C 以下、进而可以

是1380°C以下。

[0129] 从操作温度减去失透温度的温度差 ΔT 越大,则在玻璃成形时难以发生失透,能够以高成品率制造均质的玻璃填料。换言之,温度差 ΔT 越大,则玻璃填料的成形性(量产性)越高。优选的一个方案中,玻璃组合物的 ΔT 可以是0°C以上、17°C以上、20°C以上、30°C以上、40°C以上、50°C以上、60°C以上、70°C以上、75°C以上、80°C以上、90°C以上、100°C以上、125°C以上、150°C以上、170°C以上、190°C以上、进而可以是200°C以上。另一方面,若 ΔT 为500°C以下,则玻璃组成的调整变得较容易。 ΔT 可以是500°C以下、400°C以下、300°C以下、250°C以下、进而可以是200°C以下。

[0130] (耐水性)

[0131] 作为耐水性的指标可以采用碱溶出量。碱溶出量越小,则玻璃的耐水性越高。将玻璃填料配合于树脂组合物的情况下,若玻璃组合物的碱溶出量为0.40mg以下,则水导致的树脂组合物的强度降低受到抑制。优选的一个方案中,玻璃组合物的碱溶出量的上限可以是0.40mg以下、0.37mg以下、0.35mg以下、0.34mg以下、进而可以是0.33mg以下。碱溶出量的下限通常为0.001mg左右,可以是0.01mg以上、进而可以是0.03mg以上。

[0132] [玻璃填料]

[0133] 本发明的玻璃填料包含本发明的玻璃组合物。玻璃填料的形态的例子是选自鳞片状玻璃、短切原丝、研磨纤维、玻璃粉末、玻璃珠、扁平纤维和细薄片中的至少1种。然而,玻璃填料的形态不限于上述例子。另外,上述各形态彼此并不严格地区分。可以将具有互不相同的形态的两种以上的玻璃填料组合用作填料,例如可以将混合物用作填料。以下,对各形态进行说明。

[0134] 鳞片状玻璃典型来说是平均厚度 t 为0.1 μm 以上且15 μm 以下、平均粒径 a 为0.2 μm 以上且15000 μm 以下、纵横比(平均粒径 a /平均厚度 t)为2以上且1000以下的薄片状的粒子(参照图1A和图1B;图1A和图1B中,示出鳞片状玻璃1的一例)。关于鳞片状玻璃的平均厚度 t ,可以抽取至少100片鳞片状玻璃,对于抽取的各个鳞片状玻璃使用扫描电子显微镜(SEM)等放大观察装置测定厚度,算出测定的厚度的平均值进行评价。鳞片状玻璃的平均粒径 a 能够由利用激光衍射散射法测定的粒度分布中累积体积百分率相当于50%的粒径(D50)来确定。

[0135] 鳞片状玻璃可以通过公知的吹制法、杯法等而得到。将利用吹制法的制造装置示于图2。在该装置中,在耐火窑槽12中被熔融的具有规定的组成的玻璃坯料11由于被吹送至吹嘴15的气体而膨胀成气球状,成为中空状玻璃膜16。通过用一对挤压辊17将该中空状玻璃膜16粉碎,从而得到鳞片状玻璃1。

[0136] 将利用杯法的制造装置示于图3。该装置中,从喷嘴21流入旋转杯22的熔融状态的玻璃坯料11由于通过旋转杯22的旋转产生的离心力而从旋转杯22的上缘部以放射状流出。流出的坯料11穿过配置于上下的环状盘23、23,被空气流吸引,导入环状旋风型捕集机24。穿过环状盘23、23的期间玻璃被冷却、固化成薄膜,进一步被粉碎成微小片,得到鳞片状玻璃1。

[0137] 短切原丝具有将玻璃纤维较短地切断的形状。短切原丝的纤维直径例如为1~50 μm ,其纵横比例例如为2~1000。短切原丝的截面的形状可以是圆形,也可以是例如扁平状的截面。短切原丝的纤维直径被定义为具有与该原丝的截面相同面积的圆的直径。短切原丝的纵横比可以通过用纤维长度除以纤维直径而求出。短切原丝能够利用例如图4和图5所示的

装置来制造。

[0138] 如图4所示,将在耐火窑槽内被熔融、且具有规定的组成的玻璃坯料从在底部具有多个(例如2400根)喷嘴的漏板30拉出,以大量的玻璃纤丝31的形式拉出。在对玻璃纤丝31喷洒冷却水后,通过粘合剂给料器32的涂布辊33涂布了粘合剂(集束剂)34。涂布有粘合剂34的大量的玻璃纤丝31通过增强垫35被集束成分别包含例如800根左右的玻璃纤丝31的3条原丝36。各原丝36被缠绕到被横动拨指37摆动且嵌入到筒夹38的圆筒管39。将缠绕有原丝36的圆筒管39从筒夹38卸下,得到了丝饼(原丝卷体)40。

[0139] 接着,如图5所示,将丝饼40收纳于线轴架41,从丝饼40拉出原丝36,通过集束导件42集束为原丝束43。通过喷雾装置44向原丝束43喷雾水或处理液。用切断装置45的旋转刀46将原丝束43切断,得到了短切原丝47。

[0140] 研磨纤维具有将玻璃纤维切断成粉末状的形状。研磨纤维的纤维直径例如为1~50 μm ,纵横比例例如为2~500。研磨纤维的截面的形状可以是也可以不是圆形,例如可以是扁平状的截面。研磨纤维的纤维直径被定义为具有与该原丝的截面相同面积的圆的直径。研磨纤维的纵横比可以通过用纤维长度除以纤维直径而求出。研磨纤维可以通过公知的方法获得。

[0141] 玻璃粉末能够将玻璃粉碎来制造。玻璃粉末的平均粒径例如为1~500 μm 。玻璃粉末的粒径被定义为具有与玻璃粉末的粒子相同体积的球体的直径。玻璃粉末的平均粒径能够由对至少0.1g玻璃粉末通过基于激光衍射散射法的粒度分布测定评价的D50(累积体积百分率相当于50%的粒径)来确定。玻璃粉末可以通过公知的方法获得。

[0142] 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1~500 μm 。玻璃珠的粒径被定义为具有与玻璃珠的粒子相同体积的球体的直径。玻璃珠的平均粒径由对至少0.1g玻璃珠通过基于激光衍射散射法的粒度分布测定评价的D50(累积体积百分率相当于50%的粒径)来确定。玻璃珠可以通过公知的方法获得。

[0143] 扁平纤维具有将截面为椭圆等扁平的形状的玻璃纤维切断的形状。如图6所示,相对于扁平纤维50的截面的短径D1,长径D2大,D2/D1例如为1.2以上。短径D1例如为0.5~25 μm 。长径D2例如为0.6~300 μm 。扁平纤维的长度L例如为10~1000 μm 。如图7所示,扁平纤维60的截面可以是中央凹入的形状。换言之,扁平纤维60的截面形状可以具有沿着长径D2延伸的表面在中央部与端部相比回退的凹形状。该截面是沿着长径D2的方向的中央部从两侧回退的大致葫芦形或大致沙漏形。

[0144] 细薄片是厚度薄的鳞片状玻璃。细薄片例如可以由平均厚度为0.1~2.0 μm 的鳞片状玻璃构成,另外,可以以90质量%以上的比例含有例如厚度在0.01~2.0 μm 的范围内的鳞片状玻璃。如此程度这样平均厚度薄、且厚度的偏差小的细薄片对树脂进行增强的效果高,降低树脂的成形收缩率的效果也优异。细薄片可以通过上述方法获得。

[0145] 玻璃填料可以通过包括将上述的玻璃组合物熔融的工序、和将熔融的玻璃组合物向所期望的玻璃填料成形的工序的方法来制造。将玻璃组合物熔融的温度例如为1400 $^{\circ}\text{C}$ 以上。

[0146] [玻璃填料的颗粒化]

[0147] 玻璃填料可以其至少一部分经颗粒化。颗粒化是对玻璃填料实施粘合剂处理,通过用粘合剂将各个玻璃填料彼此粘结并进行造粒的处理。颗粒状的玻璃填料由于飞散性

低,所以操作性优异,在树脂中的分散性也优异。若使用颗粒状的玻璃填料,则进给性提高,能够实现更可靠的定量进给。以下,对用于颗粒化的粘合剂进行说明。

[0148] 粘合剂优选包含表面活性剂和结合成分。表面活性剂可以是阴离子性、阳离子性、两性性和非离子性中的任意表面活性剂。其中,在结合成分包含环氧树脂或聚氨酯树脂的情况下,优选使用非离子性的表面活性剂。这是因为能够抑制粘合剂的凝聚并使其稳定化。阴离子性表面活性剂的例子是,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、烷基磺基琥珀酸盐、烷基二苯基醚二磺酸盐、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、和磺基琥珀酸酯盐。阳离子性表面活性剂的例子是,高级胺卤酸盐、卤代烷基吡啶鎓、和季铵盐。两性表面活性剂的例子是,月桂基氨基丙酸盐、和月桂基二甲基甜菜碱。非离子性表面活性剂的例子是,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氧乙二醇烷基醚类、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糖醇酐脂肪酸酯类、二醇单硬脂酸酯等二醇脂肪酸酯类、脂肪酸单甘油酯类。也可以将这些组合两种以上使用。

[0149] 粘合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、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、聚乙烯醇、硅烷偶联剂、丙烯酸树脂、环氧树脂、酚醛树脂、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、环氧树脂和聚氨酯树脂中的至少一种。硅烷偶联剂在分子中具有两种以上反应基团,其中一种与玻璃填料的表面发生反应,另一种与有机系的结合成分和热塑性树脂发生反应,因此玻璃填料与热塑性树脂的融合改善。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良好。

[0150] 对于粘合剂,优选将水或醇作为溶剂,以各成分可以在玻璃填料的表面均匀地存在的方式调整其浓度,粘合剂的浓度以全部固体成分浓度表示优选为1~10质量%。粘合剂例如可以通过在常温大气压下将结合成分、表面活性剂等适当添加于溶剂中并搅拌至变得均匀而制造。

[0151] 颗粒化后的玻璃填料中的粘合剂的比率、换言之粘合剂的附着率例如以固体成分质量比计为0.1~2质量%。0.1质量%以上的附着率适于充分抑制玻璃填料的飞散性。2质量%以下的附着率适于抑制树脂组合物的挤出成形时的气体的产生、树脂组合物的变色。

[0152] 玻璃填料的颗粒化的方法没有特别限定,例如能够利用搅拌造粒法、流动层造粒法、喷射造粒法、旋转造粒法等。具体来说,可以利用如下方法:通过喷涂等使适量附着有粘合剂的玻璃填料在转鼓中或振动的托盘上展开,进行加热使溶剂蒸发,同时进行造粒的方法。通过适当调整转鼓的旋转速度或振动托盘的振动频率、进而适当调整溶剂的蒸发速度,能够制造期望的大小的颗粒状的玻璃填料。

[0153] 玻璃填料可以通过表面处理剂对其表面进行了处理的产物。有时通过该处理,玻璃填料的增强效果会提高。作为表面处理剂,可以举出例如 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。表面处理剂的使用量例如为玻璃填料的0.05~0.20质量%。

[0154] [树脂组合物]

[0155] 本发明涉及的树脂组合物包含本发明涉及的玻璃填料还有热塑性树脂。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,则与玻璃填料的混合带来的抑制成形品的翘曲、改善尺寸稳定性的效果变大。

[0156] 树脂组合物中的鳞片状玻璃等的玻璃填料的含有率优选为5~70质量%。通过设为5质量%以上,容易充分发挥作为玻璃填料的增强材的功能。通过设为70质量%以下,容易使玻璃填料在树脂组合物中均匀分散。为了充分抑制成形收缩率,更优选将玻璃填料的含有率设为30质量%以上。

[0157] 树脂组合物中,可以适当含有玻璃填料以外的增强材。例如在要求高强度的用途中,可以含有玻璃纤维。该情况下,玻璃纤维可以以与玻璃填料同等程度的含有率添加。

[0158] 鳞片状玻璃、扁平纤维和细薄片比表面积相对大,适合确保与热塑性树脂之间的接合力。从该观点出发,图7所示的扁平纤维由于凹型的表面形状有助于比表面积的扩大而优选。

[0159] 本发明涉及的树脂组合物介电常数低,且适合强度、耐热性、尺寸稳定性的提高、线热膨胀系数的减低和各向异性的降低、成形时的收缩率的各向异性的降低等诸特性的改善。

[0160] 实施例

[0161] 以下,通过实施例,更详细地说明本发明。本发明不限于以下的实施例。

[0162] (实施例1~53和比较例1~6)

[0163] 按照成为表1~12所示的各组成(成分的含有率的单位为质量%)的方式称量硅砂等一般的玻璃原料,按照成为均质的状态的方式进行混合,制作玻璃原料混合配合料。接着,将制作的混合配合料使用电炉以1500~1600°C熔融,按照这样维持约4小时直到组成变得均匀为止。其后,将得到的熔融玻璃(玻璃熔融物)的一部分流出到铁板上,在电炉中缓冷至室温,得到用于评价的块状的玻璃组合物试料(板状)。

[0164] 对于如此制作的玻璃试料,评价操作温度、失透温度、温度差 ΔT 、碱溶出量、和频率1GHz下的介电常数。评价方法如下。

[0165] [操作温度]

[0166] 通过铂球提拉法测定粘度,将测定的粘度成为1000dPa·sec的温度作为操作温度。铂球提拉法是指,通过将在熔融玻璃中浸入铂球并将浸入的铂球以匀速运动提拉时的载荷(阻力)、与作用于铂球的重力和浮力等的关系代入表示微小的粒子在流体中沉降时的粘度与下落速度的关系的斯托克斯(Stokes)法则,来测定熔融玻璃的粘度的方法。

[0167] [失透温度和温度差 ΔT]

[0168] 将粉碎成粒径1.0~2.8mm的大小的玻璃试料25g容纳于铂舟(长方形且无盖的铂制的器皿),在设有温度梯度(800~1400°C)的电炉中保持2小时后从炉中取出,玻璃内部观察到结晶的位置所对应的电炉的最高温度作为失透温度。上述粒径的范围由筛分法决定。具体来说,将玻璃试料粉碎,将通过网孔2.8mm的筛(网筛、对于筛以下同样)而残留在网孔1.0mm的筛的粒子筛分。将从操作温度减去失透温度的值作为温度差 ΔT 。

[0169] [碱溶出量]

[0170] 依据JIS R3502:1995“化学分析用玻璃器械的试验方法”中规定的碱溶出试验,测

定碱溶出量。具体来说如下。将玻璃试料粉碎,将通过网孔420 μm 的筛而残留在网孔250 μm 的筛的粒子筛分。接着,从筛分后的粒子称取与玻璃试料的比重相同的质量的粒子。将称取的粒子在100 $^{\circ}\text{C}$ 的蒸馏水50mL中浸渍1小时后,用浓度0.01N的硫酸滴定浸渍后的水中包含的碱成分。将滴定所需的硫酸的毫升数乘以0.31,由此求出换算成 Na_2O 的碱成分的毫克数,将其作为碱溶出量。碱溶出量越小,则玻璃试料的耐水性越高。

[0171] [介电常数]

[0172] 频率1GHz下的介电常数使用基于空腔谐振器摄动法的介电常数测定装置来测定。测定温度为25 $^{\circ}\text{C}$,测定用样品的大小设为底面为一边1.5mm的正方形的高度100mm的长方体。

[0173] 将评价结果示于表1~12。

[0174] 【表1】

[0175]

成分(质量%)或物性	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
SiO_2	57.51	55.49	56.19	57.20	56.49
B_2O_3	27.30	26.78	27.12	26.08	25.75
Al_2O_3	10.72	13.65	12.24	12.26	13.67
P_2O_5	-	-	-	-	-
MgO	3.43	3.06	3.41	3.42	3.07
CaO	0.24	0.74	0.24	0.24	0.74
SrO	-	-	-	-	-
BaO	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	-	-	-
MgO+CaO	3.67	3.80	3.65	3.66	3.81
MgO/(MgO+CaO)	0.93	0.81	0.93	0.93	0.81
MgO+CaO+ZnO	3.67	3.80	3.65	3.66	3.81
Li_2O	0.70	0.18	0.70	0.70	0.18
Na_2O	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
K_2O	-	-	-	-	-
$\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	0.80	0.28	0.80	0.80	0.28
TiO_2	-	-	-	-	-
ZrO_2	-	-	-	-	-
Fe_2O_3	-	-	-	-	-
F_2	-	-	-	-	-
失透温度[$^{\circ}\text{C}$]	1107	1325	1207	1203	1324
操作温度[$^{\circ}\text{C}$]	1405	1380	1380	1396	1395
ΔT [$^{\circ}\text{C}$]	298	55	173	193	71
碱溶出量[mg]	0.23	0.15	0.16	0.13	0.11
介电常数	4.3	4.3	4.4	4.4	4.3

[0176] 【表2】

[0177]

成分(质量%)或物性	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10
------------	------	------	------	------	-------

SiO ₂	61.31	56.56	56.64	59.90	57.01
B ₂ O ₃	21.86	23.64	27.96	26.44	26.03
Al ₂ O ₃	12.33	15.27	12.13	9.20	12.23
P ₂ O ₅	-	-	-	-	0.22
MgO	1.69	3.07	2.99	3.46	3.10
CaO	1.26	0.67	-	0.24	0.67
SrO	-	-	-	-	-
BaO	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	-	-	-
MgO+CaO	2.95	3.74	2.99	3.70	3.77
MgO/(MgO+CaO)	0.57	0.82	1.00	0.94	0.82
MgO+CaO+ZnO	2.95	3.74	2.99	3.70	3.77
Li ₂ O	1.45	0.69	0.18	0.76	0.74
Na ₂ O	0.10	0.10	0.10	-	-
K ₂ O	-	-	-	-	-
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	1.55	0.79	0.28	0.76	0.74
TiO ₂	-	-	-	-	-
ZrO ₂	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	-
F ₂	-	-	-	-	-
失透温度[°C]	1111	1321	1258	1033	1179
操作温度[°C]	1409	1380	1413	1441	1396
ΔT[°C]	298	59	155	408	217
碱溶出量[mg]	0.28	0.03	0.33	0.26	0.18
介电常数	4.5	4.5	4.1	4.2	4.4

[0178] 【表3】

[0179]

成分(质量%)或物性	实施例11	实施例12	实施例13	实施例14	实施例15
SiO ₂	55.63	55.46	55.12	56.37	56.92
B ₂ O ₃	27.38	28.07	27.90	26.13	27.03
Al ₂ O ₃	12.90	12.18	12.89	12.28	12.20
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-
MgO	3.07	3.76	3.07	4.89	2.67
CaO	0.74	0.24	0.74	0.04	0.38
SrO	-	-	-	-	-
BaO	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	-	-	-
MgO+CaO	3.81	4.00	3.81	4.93	3.05
MgO/(MgO+CaO)	0.81	0.94	0.81	0.99	0.88
MgO+CaO+ZnO	3.81	4.00	3.81	4.93	3.05

Li ₂ O	0.18	0.19	0.18	0.19	0.70
Na ₂ O	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
K ₂ O	-	-	-	-	-
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	0.28	0.29	0.28	0.29	0.80
TiO ₂	-	-	-	-	-
ZrO ₂	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	-
F ₂	-	-	-	-	-
失透温度[°C]	1287	1244	1282	1318	1179
操作温度[°C]	1387	1382	1379	1380	1382
ΔT[°C]	100	138	97	62	203
碱溶出量[mg]	0.24	0.24	0.26	0.08	0.27
介电常数	4.3	4.2	4.3	4.3	4.3

[0180]

【表4】

[0181]

成分(质量%)或物性	实施例16	实施例17	实施例18	实施例19	实施例20
SiO ₂	55.29	55.62	55.12	56.03	54.12
B ₂ O ₃	27.75	27.16	27.67	26.39	27.40
Al ₂ O ₃	12.04	12.79	12.78	11.91	12.66
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-
MgO	2.74	2.50	2.50	1.80	2.10
CaO	0.31	0.38	0.38	0.73	0.31
SrO	1.59	1.27	1.27	3.14	3.14
BaO	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	-	-	-
MgO+CaO	3.05	2.88	2.88	2.53	2.41
MgO/(MgO+CaO)	0.90	0.87	0.87	0.71	0.87
MgO+CaO+ZnO	3.05	2.88	2.88	2.53	2.41
Li ₂ O	0.18	0.18	0.18	-	0.18
Na ₂ O	0.10	0.09	0.09	-	0.09
K ₂ O	-	-	-	-	-
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	0.28	0.27	0.27	-	0.27
TiO ₂	-	-	-	-	-
ZrO ₂	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	-
F ₂	-	-	-	-	-
失透温度[°C]	1250	1329	1332	1264	1249
操作温度[°C]	1392	1397	1390	1418	1379
ΔT[°C]	142	68	58	154	130
碱溶出量[mg]	0.32	0.24	0.29	0.18	0.28

介电常数	4.3	4.3	4.3	4.3	4.4
------	-----	-----	-----	-----	-----

[0182]

【表5】

[0183]

成分(质量%)或物性	实施例21	实施例22	实施例23	实施例24	实施例25
SiO ₂	57.23	56.20	56.43	56.88	56.03
B ₂ O ₃	27.17	25.62	25.72	27.00	27.05
Al ₂ O ₃	10.67	13.60	13.66	12.18	12.20
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-
MgO	3.10	2.74	3.34	2.66	4.19
CaO	0.24	0.31	0.09	0.38	0.53
SrO	-	-	-	-	-
BaO	-	-	-	-	-
ZnO	0.64	1.25	-	-	-
MgO+CaO	3.34	3.05	3.43	3.04	4.72
MgO/(MgO+CaO)	0.93	0.90	0.97	0.88	0.89
MgO+CaO+ZnO	3.98	4.30	3.43	3.04	4.72
Li ₂ O	0.56	0.18	-	0.65	-
Na ₂ O	0.39	0.10	0.76	0.10	-
K ₂ O	-	-	-	0.15	-
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	0.95	0.28	0.76	0.90	-
TiO ₂	-	-	-	-	-
ZrO ₂	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	-
F ₂	-	-	-	-	-
失透温度[°C]	1092	1311	1348	1184	1298
操作温度[°C]	1403	1384	1395	1400	1387
ΔT[°C]	311	73	47	216	89
碱溶出量[mg]	0.25	0.11	0.13	0.22	0.10
介电常数	4.3	4.3	4.4	4.3	4.2

[0184]

【表6】

[0185]

成分(质量%)或物性	实施例26	实施例27	实施例28	实施例29	实施例30
SiO ₂	55.32	55.39	55.04	56.19	55.76
B ₂ O ₃	27.46	28.04	27.86	26.90	27.99
Al ₂ O ₃	12.94	12.16	12.87	12.93	12.14
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-
MgO	4.12	3.81	3.12	3.39	3.08
CaO	0.16	0.60	1.11	0.31	0.75
SrO	-	-	-	-	-
BaO	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	-	-	-

MgO+CaO	4.28	4.41	4.23	3.70	3.83
MgO/(MgO+CaO)	0.96	0.86	0.74	0.92	0.80
MgO+CaO+ZnO	4.28	4.41	4.23	3.70	3.83
Li ₂ O	-	-	-	0.18	0.18
Na ₂ O	-	-	-	0.10	0.10
K ₂ O	-	-	-	-	-
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	-	-	-	-	-
TiO ₂	-	-	-	-	-
ZrO ₂	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	-
F ₂	-	-	-	-	-
失透温度[°C]	1339	1283	1290	1315	1264
操作温度[°C]	1378	1383	1380	1394	1392
ΔT[°C]	39	100	90	79	128
碱溶出量[mg]	0.10	0.16	0.17	0.16	0.31
介电常数	4.2	4.2	4.2	4.3	4.2

[0186]

【表7】

[0187]

成分(质量%)或物性	实施例31	实施例32	实施例33	实施例34	实施例35
SiO ₂	55.90	57.08	55.49	55.23	55.54
B ₂ O ₃	28.06	27.64	27.85	27.97	27.88
Al ₂ O ₃	12.18	11.43	12.87	12.92	12.88
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-
MgO	3.02	2.67	2.70	3.36	2.68
CaO	0.23	0.38	0.81	0.10	0.60
SrO	-	-	-	-	-
BaO	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	-	-	-
MgO+CaO	3.25	3.05	3.51	3.46	3.28
MgO/(MgO+CaO)	0.93	0.88	0.77	0.97	0.82
MgO+CaO+ZnO	3.25	3.05	3.51	3.46	3.28
Li ₂ O	0.51	0.70	0.18	0.32	0.32
Na ₂ O	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
K ₂ O	-	-	-	-	-
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	-	-	-	-	-
TiO ₂	-	-	-	-	-
ZrO ₂	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	-
F ₂	-	-	-	-	-
失透温度[°C]	1258	1208	1335	1309	1341

操作温度[°C]	1389	1402	1390	1379	1389
ΔT [°C]	131	194	55	70	48
碱溶出量[mg]	0.18	0.31	0.29	0.09	0.11
介电常数	4.3	4.3	4.2	4.3	4.3

[0188]

【表8】

[0189]

成分(质量%)或物性	实施例36	实施例37	实施例38	实施例39	实施例40
SiO ₂	56.34	56.65	56.44	56.23	56.55
B ₂ O ₃	25.76	26.04	26.88	25.83	25.77
Al ₂ O ₃	13.68	12.24	12.13	12.14	13.69
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-
MgO	3.38	3.41	3.08	2.76	3.38
CaO	0.31	0.24	0.31	0.23	0.31
SrO	-	-	-	-	-
BaO	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	0.63	1.26	-
MgO+CaO	3.69	3.65	3.39	2.99	3.69
MgO/(MgO+CaO)	0.92	0.93	0.91	0.92	0.92
MgO+CaO+ZnO	3.69	3.65	4.02	4.25	3.69
Li ₂ O	0.18	0.70	0.18	0.55	0.18
Na ₂ O	0.10	0.10	0.10	0.38	0.10
K ₂ O	-	-	-	-	-
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	0.28	0.80	0.28	0.93	0.28
TiO ₂	0.25	0.62	0.25	0.62	-
ZrO ₂	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	0.02
F ₂	-	-	-	-	-
失透温度[°C]	1340	1200	1251	1165	1342
操作温度[°C]	1393	1390	1399	1382	1401
ΔT [°C]	53	190	148	217	59
碱溶出量[mg]	0.09	0.11	0.21	0.15	0.10
介电常数	4.3	4.4	4.3	4.4	4.3

[0190]

【表9】

[0191]

成分(质量%)或物性	实施例41	实施例42	实施例43	实施例44	实施例45
SiO ₂	56.13	57.74	56.54	55.63	56.92
B ₂ O ₃	27.10	26.97	27.93	27.92	27.02
Al ₂ O ₃	12.23	12.17	12.12	12.90	12.19
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-
MgO	3.73	2.13	2.32	2.64	3.02
CaO	0.10	0.08	0.67	0.30	0.24

SrO	-	-	-	-	-
BaO	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	-	-	-
MgO+CaO	3.83	2.21	2.99	2.94	3.26
MgO/(MgO+CaO)	0.97	0.96	0.78	0.90	0.93
MgO+CaO+ZnO	3.83	2.21	2.99	2.94	3.26
Li ₂ O	0.51	0.69	0.32	0.51	0.51
Na ₂ O	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
K ₂ O	-	-	-	-	-
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	0.61	0.79	0.42	0.61	0.61
TiO ₂	-	-	-	-	-
ZrO ₂	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	0.10	-	-	-	-
F ₂	-	0.12	-	-	-
失透温度[°C]	1203	1168	1341	1333	1255
操作温度[°C]	1386	1412	1410	1386	1404
ΔT[°C]	183	244	69	53	149
碱溶出量[mg]	0.12	0.26	0.18	0.15	0.13
介电常数	4.3	4.2	4.2	4.3	4.3

[0192]

【表10】

[0193]

成分(质量%)或物性	实施例46	实施例47	实施例48	实施例49	实施例50
SiO ₂	55.68	55.62	55.16	55.54	54.90
B ₂ O ₃	27.42	26.85	28.17	27.26	26.95
Al ₂ O ₃	12.92	13.69	12.22	12.68	13.74
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-
MgO	2.70	3.00	3.41	3.38	3.39
CaO	0.67	0.23	0.24	0.24	0.23
SrO	-	-	-	-	-
BaO	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	-	-	-
MgO+CaO	3.37	3.23	3.65	3.62	3.62
MgO/(MgO+CaO)	0.80	0.93	0.93	0.93	0.94
MgO+CaO+ZnO	3.37	3.23	3.65	3.62	3.62
Li ₂ O	0.51	0.51	0.70	0.70	0.69
Na ₂ O	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
K ₂ O	-	-	-	-	-
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	0.61	0.61	0.80	0.80	0.79
TiO ₂	-	-	-	-	-
ZrO ₂	-	-	-	-	-

Fe ₂ O ₃	-	-	-	0.10	-
F ₂	-	-	-	-	-
失透温度[°C]	1294	1339	1194	1202	1271
操作温度[°C]	1383	1381	1365	1340	1361
ΔT[°C]	89	42	171	138	90
碱溶出量[mg]	0.13	0.08	0.21	0.15	0.10
介电常数	4.3	4.3	4.4	4.4	4.4

[0194]

【表11】

[0195]

成分(质量%)或物性	实施例51	实施例52	实施例53
SiO ₂	56.65	56.77	57.05
B ₂ O ₃	26.90	26.95	26.01
Al ₂ O ₃	12.14	12.16	12.22
P ₂ O ₅	-	-	-
MgO	2.59	3.33	3.34
CaO	0.64	0.31	0.24
SrO	-	-	-
BaO	0.47	-	-
ZnO	-	-	-
MgO+CaO	3.23	3.64	3.58
MgO/(MgO+CaO)	0.80	0.91	0.93
MgO+CaO+ZnO	3.23	3.64	3.58
Li ₂ O	0.51	0.19	0.56
Na ₂ O	0.10	0.10	0.39
K ₂ O	-	-	-
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	0.61	0.29	0.95
TiO ₂	-	-	-
ZrO ₂	-	0.19	0.19
Fe ₂ O ₃	-	-	-
F ₂	-	-	-
失透温度[°C]	1236	1276	1204
操作温度[°C]	1400	1407	1398
ΔT[°C]	164	131	194
碱溶出量[mg]	0.15	0.19	0.13
介电常数	4.3	4.2	4.4

[0196]

【表12】

[0197]

成分(质量%)或物性	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6
SiO ₂	54.83	74.20	49.25	61.74	56.12	56.42
B ₂ O ₃	5.95	22.00	35.52	26.81	28.18	25.72
Al ₂ O ₃	14.52	0.30	10.56	10.52	10.64	12.09

P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-
MgO	0.38	-	3.07	-	1.84	1.50
CaO	22.80	0.50	0.67	-	2.42	0.08
SrO	-	-	-	-	-	-
BaO	-	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	-	-	-	-
MgO+CaO	23.18	0.50	3.74	-	4.26	1.58
MgO/(MgO+CaO)	0.02	-	0.82	-	0.43	0.95
MgO+CaO+ZnO	23.18	0.50	3.74	-	4.26	1.58
Li ₂ O	-	0.50	0.55	0.55	0.70	0.37
Na ₂ O	0.49	1.00	0.38	0.38	0.10	3.82
K ₂ O	0.30	1.50	-	-	-	-
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	0.79	3.00	0.93	0.93	0.80	4.19
TiO ₂	-	-	-	-	-	-
ZrO ₂	-	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	0.25	-	-	-	-	-
F ₂	0.48	-	-	-	-	-
失透温度[°C]	1090	-	1078	-	1018	1133
操作温度[°C]	1205	-	1274	-	1372	1381
ΔT[°C]	115	-	196	-	354	248
碱溶出量[mg]	0.12	0.45	>1.0	>1.0	0.47	>1.0
介电常数	>6.0	4.1	-	-	4.4	-

[0198] 对于实施例1~53,操作温度为1340~1441°C、温度差ΔT(=操作温度-失透温度)为39~408°C、碱溶出量为0.03~0.33mg、频率1GHz下的介电常数为4.1~4.5。

[0199] 与此相对,具有相当于以往的E玻璃的玻璃组成的比较例1显示出超过6.0的高的介电常数。

[0200] 具有相当于以往的D玻璃的玻璃组成的比较例2与实施例1~53相比显示出高的碱溶出量。

[0201] 比较例3中,SiO₂和B₂O₃的含有率在本发明中规定的范围外。比较例3显示出超过1.0mg的高的碱溶出量。

[0202] 比较例4不含MgO和CaO,显示出超过1.0mg的高的碱溶出量。

[0203] 比较例5中,MgO/(MgO+CaO)在本发明中规定的范围外。比较例5与实施例1~53相比显示出高的碱溶出量。

[0204] 比较例6中,Li₂O+Na₂O+K₂O在本发明中规定的范围外。比较例6显示出超过1.0mg的高的碱溶出量。

[0205] (实施例54~106)

[0206] 使用实施例1~53中制作的各玻璃组合物,制作鳞片状玻璃。具体来说,将各玻璃组合物用电炉再熔融后,一边冷却一边形成颗粒。将得到的颗粒投入熔融炉,制作平均厚度1~2μm和平均粒径100~500μm的鳞片状玻璃。

[0207] (实施例107~159)

[0208] 使用实施例1~53中制作的各玻璃组合物,制作能够用作玻璃填料的短切原丝。具体来说,将各玻璃组合物用电炉再熔融后,一边冷却一边成形成颗粒。将得到的颗粒投入图4和图5所示的制造装置,制作平均纤维直径10~20 μm 和长度为3mm的短切原丝。

[0209] (实施例160~212)

[0210] 使用实施例107~159中制作的短切原丝,制作研磨纤维。具体来说,将平均纤维直径10~20 μm 和长度3mm的短切原丝用氧化铝制的球磨机粉碎,制作平均纤维直径10~20 μm 和平均长度50~100 μm 的研磨纤维。

[0211] (实施例213~265)

[0212] 使用实施例1~53中制作的各玻璃组合物,制作细薄片。具体来说,将各玻璃组合物用电炉再熔融后,一边冷却一边成形成颗粒。将得到的颗粒投入熔融炉,制作平均厚度0.5~1 μm 及平均粒径100~300 $^{\circ}\text{Cm}$ 的细薄片。

[0213] 产业上的可利用性

[0214] 本发明的玻璃组合物例如能够用于制造玻璃填料。本发明的玻璃填料能够用于与以往的玻璃填料同样的用途。

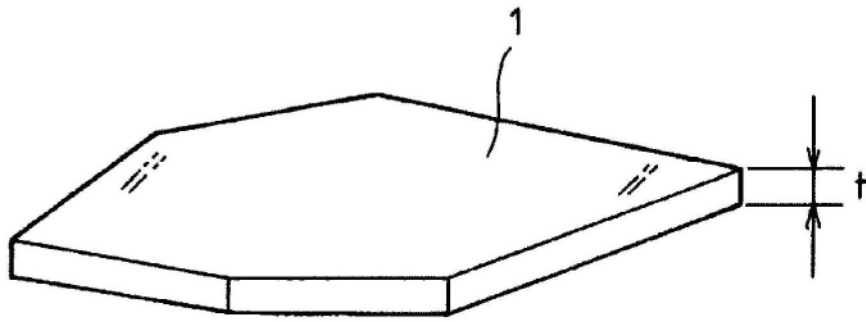


图1A

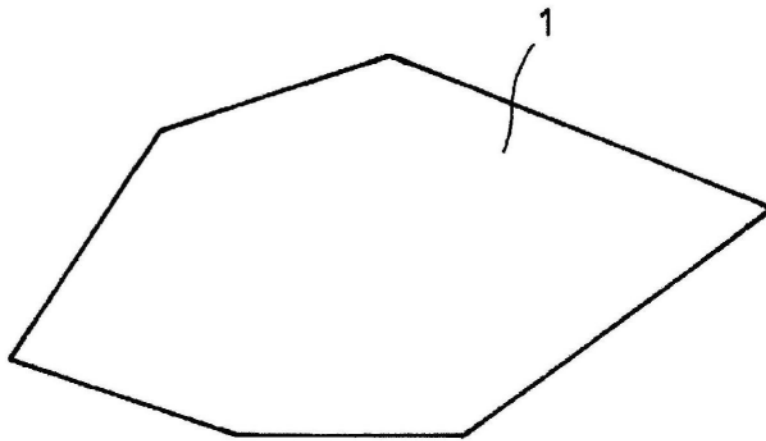


图1B

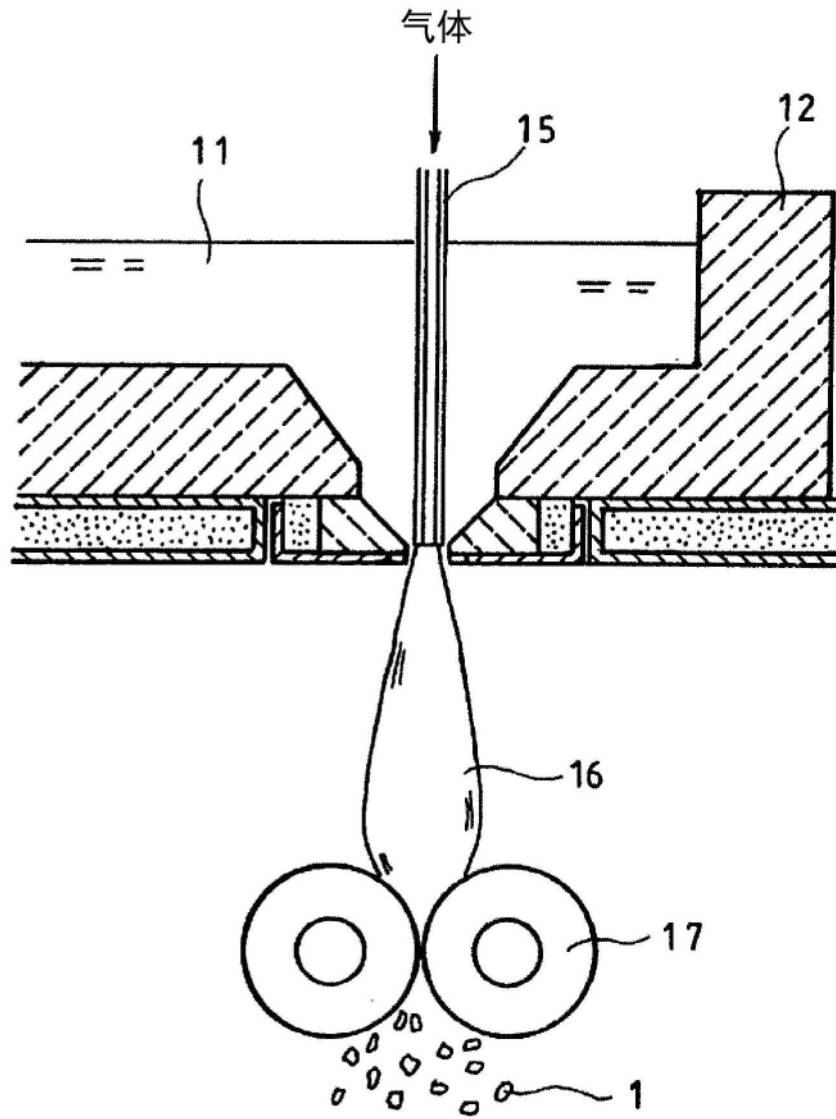


图2

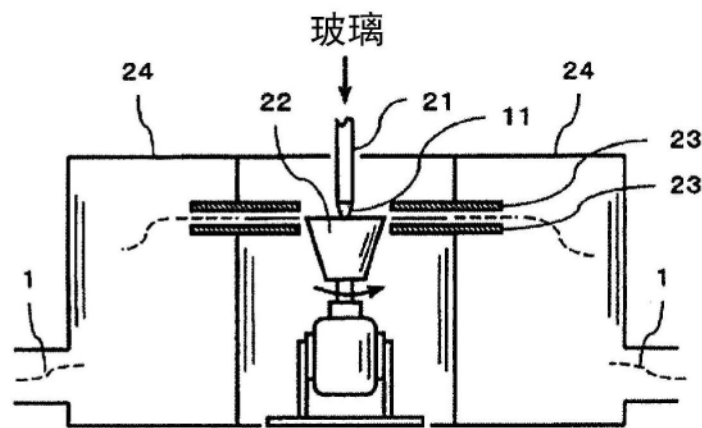


图3

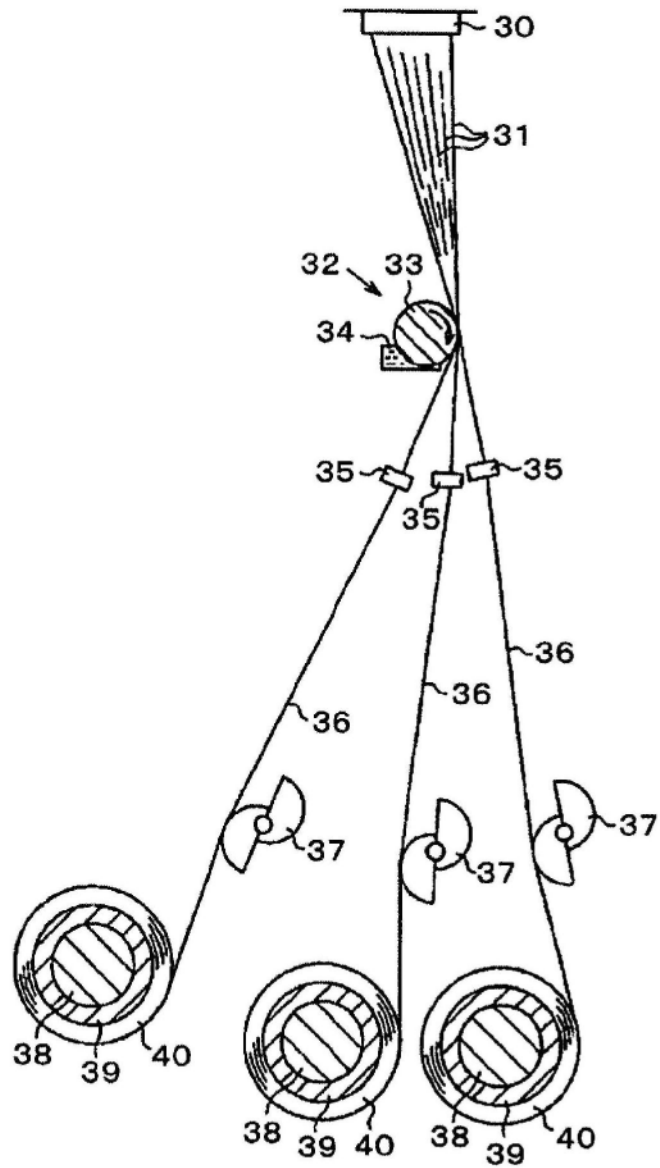


图4

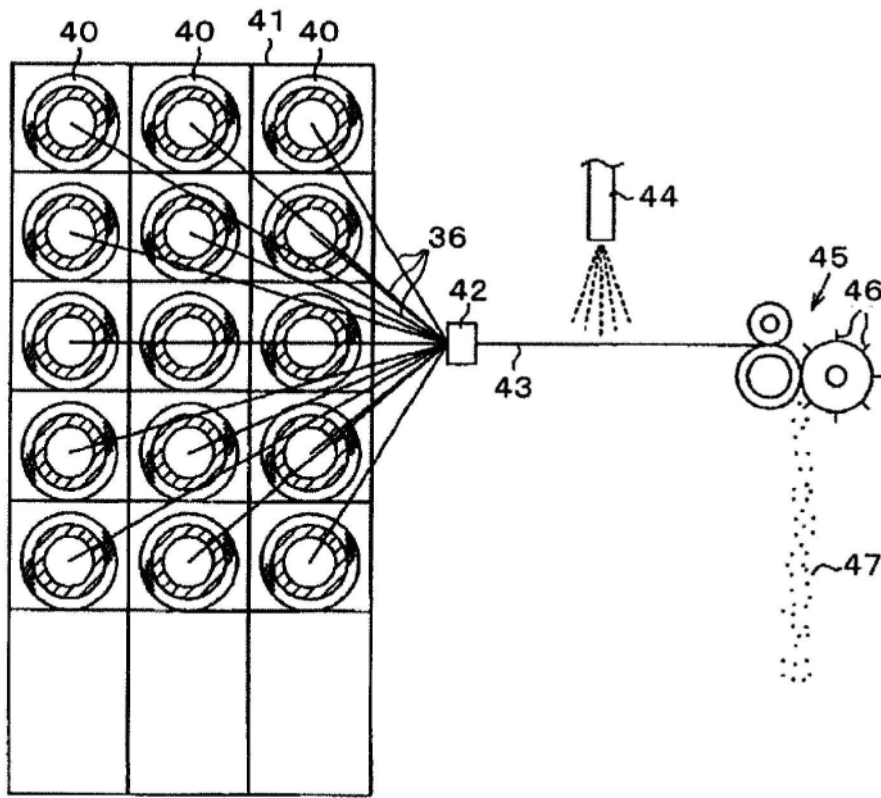


图5

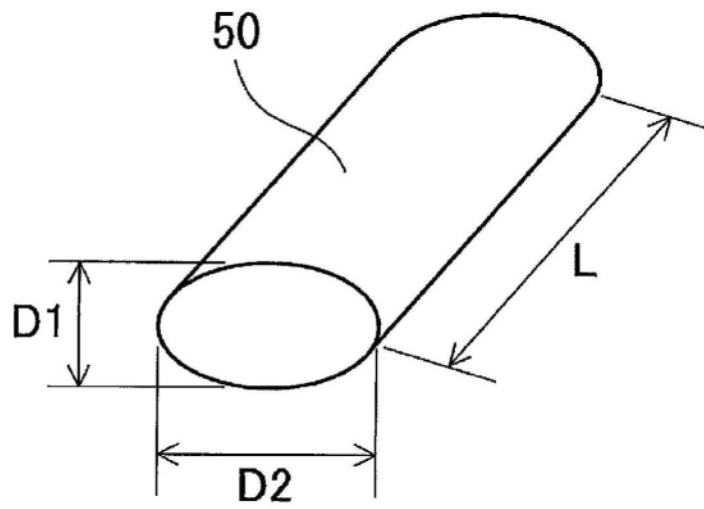


图6

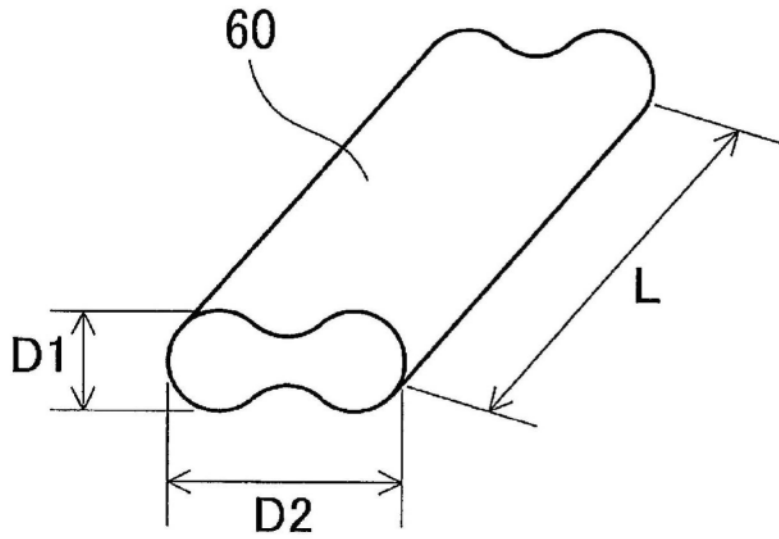


图7