



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115697932 A

(43) 申请公布日 2023.02.03

(21) 申请号 202180040149.0

(22) 申请日 2021.05.28

(30) 优先权数据

2020-105254 2020.06.18 JP

2021-015472 2021.02.03 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/JP2021/020348 2021.05.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/256217 JA 2021.12.23

(71) 申请人 日本电气硝子株式会社

地址 日本国滋贺县

(72) 发明人 濑川恭平 木村美树 横田裕基

(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 任岩

(51) Int. Cl.

C03C 13/02 (2006.01)

C03C 13/00 (2006.01)

C04B 14/42 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

C08K 3/40 (2006.01)

权利要求书1页 说明书17页

(54) 发明名称

玻璃纤维用组合物

(57) 摘要

本发明提供一种具有高弹性模量、生产率良好的玻璃纤维用组合物。一种玻璃纤维用组合物,其特征在于,以质量%计含有 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ ~1%,以质量比计, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为1~4, MgO/CaO 为0.2~3.9。

1. 一种玻璃纤维用组合物,其特征在於,以质量%计含有 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 0%~1%,以质量比计, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为1~4, MgO/CaO 为0.2~3.9。

2. 根据权利要求1所述的玻璃纤维用组合物,其特征在於,以质量%计含有 TiO_2 0.01%以上且小于3%。

3. 根据权利要求1或2所述的玻璃纤维用组合物,其特征在於,以质量%计含有 SiO_2 25%~70%、 Al_2O_3 15%~25%、 MgO 0.6%~15%、 CaO 3%~15%、 B_2O_3 0%以上且小于3%。

4. 一种玻璃纤维用组合物,其特征在於,以质量%计含有 SiO_2 50%~70%、 Al_2O_3 15%~25%、 MgO 1.2%~15%、 CaO 3%~15%、 TiO_2 0.01%以上且小于3%、 B_2O_3 0%以上且小于3%、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 0%~1%,以质量比计, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为2~3.2, MgO/CaO 为0.4~2.5。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的玻璃纤维用组合物,其特征在於,成形温度 T_x 为1400℃以下。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的玻璃纤维用组合物,其特征在於,成形温度 T_x 与液相温度 T_y 的温度差 ΔT_{xy} 为30℃以上。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的玻璃纤维用组合物,其特征在於,弹性模量 E 为80GPa以上。

8. 一种玻璃纤维,其特征在於,以固体成分换算计含有95质量%以上的由权利要求1~7中任一项所述的玻璃纤维用组合物形成的玻璃。

9. 一种含玻璃纤维的复合材料,其特征在於,含有权利要求8所述的玻璃纤维、以及有机介质、混凝土或砂浆。

玻璃纤维用组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及玻璃纤维用组合物。

背景技术

[0002] 玻璃纤维(也称玻璃丝纤维或玻璃细丝)一般通过使用具有大致矩形的外观的称为漏板装置(也称铂加热容器)的成形装置将熔融玻璃连续地成形成纤维状(纺丝)从而制造。漏板装置配设于具有熔融玻璃的暂存功能的罐形的容器的底部。并且,漏板装置由铂等耐热性金属材料构成,在其底部具备多个喷嘴部(或孔口部)。利用该漏板装置,按照使熔融玻璃成为漏板喷嘴前端处的最佳温度、即其高温粘性相当于 $10^3 \text{dPa} \cdot \text{s}$ 的温度的方式进行温度管理。然后,从漏板喷嘴连续地拉出熔融玻璃并急冷,成形为玻璃纤维(纺丝)。

[0003] 在进行玻璃纤维的成形的情况下,若熔融玻璃的液相温度 T_y 成为玻璃的成形温度 T_x (玻璃的高温粘性相当于 $10^3 \text{dPa} \cdot \text{s}$ 的温度)以上,则成为失透的原因的结晶在漏板喷嘴附近部容易在熔融玻璃中析出。其结果是,漏板喷嘴堵塞,成为也称为断线的断丝的原因。因此,熔融玻璃的液相温度 T_y 需要低于成形温度 T_x (即,温度差 $\Delta T_{xy} = T_x - T_y > 0$),进一步优选温度差 ΔT_{xy} 大。但是,若使成形温度 T_x 上升,则与熔融玻璃的液相温度 T_y 的温度差(ΔT_{xy})变大,该情况下,伴随熔融所需的能量的增大,会发生导致制造原价的上升、缩短漏板装置等附带设备的寿命的问题。因此优选降低成形温度 T_x 。

[0004] 像这样,在玻璃纤维的制造中,成形温度 T_x 、温度差 ΔT_{xy} 的管理是非常重要的,但另一方面,要求含玻璃纤维的复合材料的高性能化,弹性模量更优异的玻璃纤维的需求提高。作为这样的特性的玻璃纤维用玻璃,已知由 SiO_2 、 Al_2O_3 和 MgO 的玻璃组合物形成的S玻璃;由 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 的玻璃组合物形成的R玻璃,但它们成形温度 T_x 高,而且液相温度 T_y 也高,因此温度差 ΔT_{xy} 小,所以生产率上存在问题。

[0005] 因此,专利文献1中,公开了一种以纤维化温度(即成形温度 T_x)、 ΔT (即温度差 ΔT_{xy})的改良为目的的玻璃纤维用组合物。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特表2009—514773号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 然而,专利文献1中,未公开纤维化温度(即成形温度 T_x)低且 ΔT (温度差 ΔT_{xy})大的玻璃纤维用组合物。此外,专利文献1中得到的玻璃纤维的弹性模量未必足够高。

[0011] 本发明的课题在于,提供一种具有高弹性模量、生产率良好的玻璃纤维用组合物。

[0012] 用于解决问题的手段

[0013] 本发明的玻璃纤维用组合物的特征在于,以质量%计含有 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 0~1%,以质量比计, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为1~4, MgO/CaO 为0.2~3.9。如此一来,能够成为具有高弹性模量、

生产率良好的玻璃纤维用组合物。在此，“ $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ ”是 Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 的总量，“ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ”是 SiO_2 的含量除以 Al_2O_3 的含量所得的值，“ MgO/CaO ”是 MgO 的含量除以 CaO 的含量所得的值。

[0014] 本发明的玻璃纤维用组合物优选以质量%计含有 TiO_2 0.01%以上且小于3%。

[0015] 本发明的玻璃纤维用组合物优选以质量%计含有 SiO_2 25~70%、 Al_2O_3 15~25%、 MgO 0.6~15%、 CaO 3~15%、 B_2O_3 0%以上且小于3%。

[0016] 本发明的玻璃纤维用组合物的特征在于,以质量%计含有 SiO_2 50~70%、 Al_2O_3 15~25%、 MgO 1.2~15%、 CaO 3~15%、 TiO_2 0.01%以上且小于3%、 B_2O_3 0%以上且小于3%、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 0~1%,以质量比计, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为2~3.2, MgO/CaO 为0.4~2.5。

[0017] 本发明的玻璃纤维用组合物优选成形温度 T_x 为1400℃以下。如此一来,能够以低温来纤维化,因此能够实现漏板等纤维化设备的长寿命化,降低生产成本。需要说明的是,成形温度 T_x 是熔融玻璃的高温粘度相当于 $10^3\text{dPa}\cdot\text{s}$ 的温度。

[0018] 本发明的玻璃纤维用组合物优选成形温度 T_x 与液相温度 T_y 的温度差 ΔT_{xy} 为30℃以上。如此一来,能够使生产率良好。需要说明的是,液相温度 T_y 是,将穿过标准筛30目(筛网孔500 μm)而残留在50目(筛网孔300 μm)的玻璃粉末放入铂舟,在温度梯度炉中保持24小时,测定结晶(初相)析出的温度的值。另外,温度差 ΔT_{xy} 是成形温度 T_x 与液相温度 T_y 之差。

[0019] 本发明的玻璃纤维用组合物优选弹性模量 E 为80GPa以上。如此一来,可以得到相对于应力的应变小而物理强度强的含玻璃纤维的复合材料。

[0020] 本发明的玻璃纤维的特征在于,以固体成分换算计含有由上述玻璃纤维组合物形成的玻璃95质量%以上。如此一来,能够得到具有高弹性模量的玻璃纤维。需要说明的是,固体成分换算通过以下方式算出:按照玻璃表面的水分少于0.1%的方式在干燥的状态下测量质量,进一步实施强热处理,将在玻璃纤维表面涂布的有机物加热除去后,测量其质量。

[0021] 本发明的含玻璃纤维的复合材料的特征在于,含有前期玻璃纤维、以及有机介质、混凝土或砂浆。如此一来,能够在广泛的用途中使用。

[0022] 发明效果

[0023] 根据本发明,能够提供具有高弹性模量、生产率良好的玻璃纤维用组合物。

具体实施方式

[0024] 本发明的玻璃纤维用组合物以质量%计含有 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 0~1%,以质量比计, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为1~4, MgO/CaO 为0.2~3.9。以下示出按照上述方式限定玻璃组成的理由。需要说明的是,以下的关于各成分的含量的说明中,只要没有特殊说明,“%”是指“质量%”。

[0025] Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 具有降低玻璃的粘性并促进消泡的效果,但若其含量过多,则在作为含玻璃纤维的复合材料的情况下,难以维持经时的强度,优选尽可能减少。因此, $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 的含量优选为0~1%、0~0.8%,特别是0~0.5%。需要说明的是, Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 的含量分别优选为0~1%、0~0.9%、0~0.8%、0~0.7%、0~0.6%,特别是0~0.5%。

[0026] SiO_2 是形成玻璃骨架结构的主要成分。还是提高玻璃的机械强度、玻璃的耐酸性的成分。若 SiO_2 的含量过少,则机械强度降低,弹性模量变低,难以得到充分的强度。因此, SiO_2 的含量的下限优选为25%以上、30%以上、40%以上、45%以上、50%以上、50.5%以

上、51%以上、51.5%以上、52%以上、52.5%以上、53%以上、53.5%以上、54%以上、54.5%以上,特别是55%以上。另一方面,若 SiO_2 的含量过多,则熔融玻璃的粘度变得过高而难以成为均质的熔融状态,其结果是,玻璃纤维直径的调整有可能变得困难。另外,若粘度高则玻璃的熔融所需的能量增大,另外,成形温度 T_x 变高,贵金属制漏板的损伤变得严重而更换频率提高,生产成本变高。因此, SiO_2 的含量的上限优选为70%以下、69%以下、68%以下、67%以下、66%以下、65.5%以下、65%以下、64.5%以下、64%以下、63.5%以下、63%以下、62.5%以下、62%以下、61.5%以下、61%以下、60.5%以下、60%以下、59.5%以下、59%以下、58.5%以下、58%以下、57.5%以下、57%以下、低于57%、56.5%以下、低于56.5%,特别是56%以下。

[0027] Al_2O_3 是提高玻璃的化学的耐久性、机械强度的成分,是抑制熔融玻璃中的结晶的析出和分相生成、提高玻璃的弹性模量的成分。若 Al_2O_3 的含量过少,则机械强度降低,弹性模量变低,难以得到充分的强度。因此, Al_2O_3 的含量的下限优选为15%以上、15.5%以上、16%以上、16.5%以上、17%以上、17.1%以上、17.2%以上、17.3%以上、17.4%以上、17.5%以上、17.6%以上、17.7%以上、17.8%以上、17.9%以上,特别是18%以上。另一方面,若 Al_2O_3 的含量过多,则容易在熔融玻璃中产生以 Al_2O_3 为主成分的莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)的失透结晶,进而熔融玻璃的粘度变得过高而难以成为均质的熔融状态,其结果是,玻璃纤维直径的尺寸精度容易降低。另外,玻璃的熔融所需的能量增大,另外,成形温度 T_x 变高,贵金属制漏板的损伤变得严重而更换频率提高,生产成本变高。因此, Al_2O_3 的含量的上限优选为25%以下,特别是低于25%。

[0028] 另外,若以质量比计 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 过小则容易产生失透结晶,生产率降低。另外,成形温度 T_x 变高,玻璃的熔融所需的能量增大,贵金属制漏板的损伤变得严重而更换频率提高,生产成本变高。另一方面,若 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 过大,则弹性模量降低,难以得到充分的强度。另外,熔融玻璃的粘度变得过高而难以成为均质的熔融状态,其结果是,玻璃纤维直径的尺寸精度降低。因此, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的下限优选为1以上、1.1以上、1.2以上、1.3以上、1.4以上、1.5以上、1.6以上、1.7以上、1.8以上、1.9以上、2以上、2.1以上、2.2以上、2.3以上、2.4以上,特别是2.5以上, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的上限为4以下、3.9以下、3.8以下、3.7以下、3.6以下、3.5以下、3.4以下、3.3以下,特别是3.2以下。

[0029] MgO 是具有作为使玻璃原料容易熔融的熔剂的作用的成分,具有降低玻璃熔解时的粘性并促进消泡、降低成形温度 T_x 的作用。另外,是提高玻璃的机械强度、提高弹性模量、比弹性模量的成分。若 MgO 的含量过少,则熔融玻璃的粘度变得过高而难以成为均质的熔融状态,其结果是,玻璃纤维直径的尺寸精度容易降低。另外,成形温度 T_x 变高,玻璃的熔融所需的能量增大,贵金属制漏板的损伤变得严重而更换频率提高,生产成本变高。此外,机械强度降低,弹性模量、比弹性模量变低,难以得到充分的强度。因此, MgO 的含量的下限优选为0.6%以上、1%以上、1.2%以上、1.5%以上、2%以上、2.5%以上、3%以上、3.5%以上、4%以上、4.5%以上、5%以上、5.5%以上、6%以上、6.5%以上,特别是7%以上。另一方面,若 MgO 的含量过多,则在 Al_2O_3 的含量多的玻璃组成中,容易在熔融玻璃中产生堇青石($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)的失透结晶,在玻璃纤维成形时有时成为漏板的喷嘴堵塞的原因。因此, MgO 的含量的上限优选为15%以下、14.5%以下、14%以下、13.5%以下、13%以下、12.5%以下、12.4%以下、12.3%以下、12.2%以下、12.1%以下,特别是12%以下。

[0030] CaO与MgO成分同样是具有作为使玻璃原料容易熔融的熔剂的作用的成分,是降低玻璃熔解时的粘性并促进消泡、降低玻璃纤维成形时的成形温度Tx的成分。若CaO的含量过少,则熔融玻璃的粘度变得过高而难以成为均质的熔融状态,其结果是,玻璃纤维直径的尺寸精度容易降低。另外,成形温度Tx变高,玻璃的熔融所需的能量增大,贵金属制漏板的损伤变得严重而更换频率提高,生产成本变高。因此,CaO的含量的下限优选为3%以上、3.5%以上、4%以上、4.5%以上、5%以上、5.5%以上、6%以上、6.5%以上、7%以上、7.1%以上、7.2%以上、7.3%以上、7.4%以上,特别是7.5%以上。另一方面,若CaO的含量过多,则容易在熔融玻璃中产生硅灰石(CaO·SiO₂)的失透结晶,在玻璃纤维成形时有时成为漏板的喷嘴堵塞的原因。此外,机械强度降低,弹性模量、比弹性模量变低,难以得到充分的强度。因此,CaO的含量的上限优选为15%以下、14.5%以下、14%以下、13.5%以下、13%以下、12.9%以下、12.8%以下、12.7%以下、12.6%以下、12.5%以下、12.4%以下、12.3%以下、12.2%以下、12.1%以下,特别是12%以下。

[0031] 另外,以质量比计,MgO/CaO优选为0.2~3.9、0.3~3.5、0.35~3、0.35~2.5、0.36~2.5、0.37~2.5、0.38~2.5、0.4~2.5、0.4~2.2、0.4~2、0.4~1.8、0.4~1.7,特别是0.4~1.65。若MgO/CaO过小,则容易在熔融玻璃中产生硅灰石(CaO·SiO₂)的失透结晶,在玻璃纤维成形时有时成为漏板的喷嘴堵塞的原因。另外,成形温度Tx变高,玻璃的熔融所需的能量增大,贵金属制漏板的损伤变得严重而更换频率提高,生产成本变高。另一方面,若MgO/CaO过大,则在Al₂O₃的含量多的玻璃组成中,容易在熔融玻璃中产生堇青石(2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂)的失透结晶,在玻璃纤维成形时有时成为漏板的喷嘴堵塞的原因。另外,成形温度Tx变高,玻璃的熔融所需的能量增大,贵金属制漏板的损伤变得严重而更换频率提高,生产成本变高。

[0032] 本发明的玻璃纤维用组合物除了上述成分以外,还可以在玻璃组成中含有下述成分。

[0033] SrO和BaO是降低高温粘度的成分。SrO的含量优选为0~2%、0~1.9%、0~1.8%、0~1.7%、0~1.6%、0~1.5%、0~1.4%、0~1.3%、0~1.2%、0~1.1%、0~1%、0~0.9%、0~0.8%、0~0.7%、0~0.6%、0~0.5%、0.001~0.5%、0.002~0.5%、0.003~0.5%、0.004~0.5%、0.005~0.5%、0.006~0.5%、0.007~0.5%、0.008~0.5%、0.009~0.5%、0.01~0.5%,特别是0.05~0.5%,BaO的含量优选为0~2%、0~1.9%、0~1.8%、0~1.7%、0~1.6%、0~1.5%、0~1.4%、0~1.3%、0~1.2%、0~1.1%、0~1.0%、0~0.9%、0~0.8%、0~0.7%、0~0.6%、0~0.5%、0.001~0.5%、0.002~0.5%、0.003~0.5%、0.004~0.5%、0.005~0.5%、0.006~0.5%、0.007~0.5%、0.008~0.5%、0.009~0.5%、0.01~0.5%,特别是0.05~0.5%。若SrO和/或BaO的含量过多,则熔融玻璃的分相性容易提高。

[0034] MgO+CaO+SrO+BaO优选为8~40%、10~38%、12~35%,特别是15~30%。若MgO+CaO+SrO+BaO过少,则熔融玻璃的粘度变得过高而难以成为均质的熔融状态,其结果是,玻璃纤维直径的尺寸精度容易降低。另外,成形温度Tx变高,玻璃的熔融所需的能量增大,贵金属制漏板的损伤变得严重而更换频率提高,生产成本变高。此外,机械强度降低,弹性模量变低,难以得到充分的强度。另一方面,若MgO+CaO+SrO+BaO过多,则容易在熔融玻璃中产生堇青石(2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂)、硅灰石(CaO·SiO₂)等的失透结晶,在玻璃纤维成形时有

时成为漏板的喷嘴堵塞的原因。在此，“MgO+CaO+SrO+BaO”是MgO、CaO、SrO和BaO的总量。

[0035] TiO_2 是提高玻璃的弹性模量的成分，在 SiO_2 - Al_2O_3 -MgO组成系中具有降低莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)或堇青石($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)的失透析出温度的作用。此外，由于能够降低玻璃的熔融温度、玻璃的粘性、成形温度 T_x ，因此能够维持良好的生产率，并且维持得到的玻璃的弹性模量。若 TiO_2 的含量过少，则难以得到上述效果。因此， TiO_2 的含量的下限优选为0.01%以上、0.02%以上、0.03%以上、0.04%以上、0.05%以上、0.06%以上、0.07%以上、0.08%以上、0.09%以上、0.1%以上、0.15%以上、0.2%以上、0.25%以上、0.3%以上、0.35%以上、0.4%以上、0.45%以上、0.5%以上、0.55%以上、0.6%以上、0.65%以上、0.7%以上、0.75%以上、0.8%以上、0.85%以上、0.9%以上、0.95%以上、1%以上、1.05%以上、1.10%以上、1.15%以上、1.2%以上、1.25%以上、1.3%以上、1.35%以上、1.4%以上、1.45%以上、1.5%以上，特别是超过1.5%。需要说明的是，若使 SiO_2 的含量较低(例如低于57%)、使 TiO_2 的含量较多(例如1.0%以上)，则容易兼顾低液相温度和高杨氏模量而优选。另一方面，若 TiO_2 的含量过多，则容易在熔融玻璃中产生 TiO_2 系的失透结晶，在玻璃纤维成形时有时成为漏板的喷嘴堵塞的原因。因此， TiO_2 的含量的上限优选为低于3%、低于2.9%、低于2.8%、低于2.7%、低于2.6%、低于2.5%、低于2.4%、低于2.3%、低于2.2%、低于2.1%、低于2%、低于1.9%、低于1.8%、1.7%以下，特别是低于1.7%、1%以下。

[0036] ZrO_2 与 TiO_2 成分同样是提高玻璃的弹性模量的成分。若 ZrO_2 的含量过少，则难以得到上述效果。因此， ZrO_2 的含量的下限优选为0%以上、0.001%以上、0.002%以上、0.003%以上、0.004%以上，特别是0.005%以上。另一方面，若 ZrO_2 的含量过多，则在 SiO_2 - Al_2O_3 -MgO组成系的玻璃融液中有时使莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)或堇青石($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)的失透析出温度上升。因此， ZrO_2 的含量的上限优选为2%以下、1.9%以下、1.8%以下、1.7%以下，特别是1.65%以下。

[0037] Fe_2O_3 与 ZrO_2 、 TiO_2 成分同样是提高玻璃的弹性模量的成分，若 Fe_2O_3 的含有量过多，则容易在熔融玻璃中产生 Fe_2O_3 系的失透结晶，在玻璃纤维成形时有时成为漏板的喷嘴堵塞的原因。因此， Fe_2O_3 的含量优选为0~3%、0~2.9%、0~2.8%、0~2.7%、0~2.6%、0~2.5%、0~2.4%、0~2.3%、0~2.2%、0~2.1%、0~2%，特别是0.01~2%。

[0038] B_2O_3 与 SiO_2 同样在玻璃网状结构中是构成其骨架的成分，是具有降低玻璃的粘性、促进消泡、还降低玻璃的熔融温度、成形温度 T_x 、另外提高玻璃的溶解性的作用的成分。 B_2O_3 的含量优选为0%以上且小于3%、0~2.9%、0~2.8%、0~2.7%、0~2.6%、0~2.5%、0~2.4%、0~2.3%、0~2.2%、0~2.1%、0~2%、0~1.9%、0~1.8%、0~1.7%、0~1.6%、0~1.5%、0~1.4%、0~1.3%、0~1.2%、0~1.1%、0%以上且小于1%、0~0.9%、0~0.8%、0~0.75%，特别是0~0.7%。若 B_2O_3 的含量过多，则弹性模量降低，或在熔融中硼成分的蒸发量变多，有时不仅腐蚀设备，还污染周边环境。

[0039] P_2O_5 是抑制失透的结晶析出、降低液相温度 T_y 的成分。 P_2O_5 的含量优选为0%以上且小于2.0%、0~1.5%、0~1%、0~0.7%，特别是0~0.4%。若 P_2O_5 的含量过多，则机械强度降低弹性模量变低，难以得到充分的强度。

[0040] Y_2O_3 是提高玻璃的弹性模量的成分，但若 Y_2O_3 的含量过多，则密度增加，因此 Y_2O_3 的含量优选为2%以下、1.5%以下、1%以下、小于1%、0.5%以下、小于0.5%、0.1%以下，特别是小于0.1%。

[0041] 另外,以澄清性提高为目的,可以含有选自 SnO_2 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 F_2 、 CeO_2 、 SO_3 、 Cl_2 中的任意一种或多种。各自的含量优选为0~2%、0~1%,特别是0.01~0.8%。

[0042] 为了改善熔融性、弹性模量、耐碱性、耐酸性、耐水性、成形温度、液相温度,作为上述成分以外的成分,可以根据需要适量含有 ZnO 、 Cr_2O_3 、 MnO 、 La_2O_3 、 WO_3 、 Nb_2O_5 等,可以分别含有到2%为止。

[0043] 此外,对于 H_2 、 O_2 、 CO_2 、 CO 、 H_2O 、 He 、 Ne 、 Ar 、 N_2 等而言,可以分别含有到0.5%为止。另外,在玻璃中可以含有 Pt 、 Rh 、 Au 等贵金属元素到500ppm为止。

[0044] 以下,对本发明的玻璃纤维用组合物的特性、玻璃纤维和含玻璃纤维的复合材料进行叙述。

[0045] 本发明的玻璃纤维组合物优选成形温度 T_x 为1400℃以下、1380℃以下,特别是1365℃以下。若成形温度 T_x 过高,则玻璃的熔融所需的能量增大,贵金属制漏板的损伤变得严重而更换频率提高,生产成本变高。需要说明的是,成形温度 T_x 的下限没有特别限定,实际上为1100℃以上。

[0046] 本发明的玻璃纤维用组合物优选液相温度 T_y 为1300℃以下、1280℃以下,特别是1265℃以下。若液相温度 T_y 过高,则温度差 ΔT_{xy} 容易变小,因此有生产率劣化的倾向。需要说明的是,液相温度 T_y 的下限没有特别限定,实际上为1000℃以上。

[0047] 本发明的玻璃纤维用组合物优选成形温度 T_x 与液相温度 T_y 的温度差 ΔT_{xy} 为30℃以上、40℃以上、45℃以上、50℃以上、55℃以上、60℃以上、65℃以上、70℃以上、75℃以上、80℃以上、85℃以上,特别是90℃以上。若温度差 ΔT_{xy} 过小,则容易产生在玻璃纤维成形时成为漏板的喷嘴堵塞的原因的失透物,因此生产率降低。需要说明的是,温度差 ΔT_{xy} 的上限值没有特别限定,实际上为180℃以下。

[0048] 本发明的玻璃纤维用组合物优选弹性模量 E 为80GPa以上、85GPa以上,特别是90GPa以上。若弹性模量 E 过低,则含玻璃纤维的复合材料的高性能化的实现变得困难。需要说明的是,弹性模量 E 的上限值没有特别限定,实际上为150GPa以下。

[0049] 本发明的玻璃纤维用组合物优选密度 ρ 的下限为2g/cm³以上、2.1g/cm³以上、2.2g/cm³以上、2.3g/cm³以上、2.4g/cm³以上、2.5g/cm³以上、2.55g/cm³以上,特别是2.6g/cm³以上。若密度 ρ 过低,则机械强度降低且弹性模量 E 变低,难以得到充分的强度。另一方面,若密度 ρ 过高,则含玻璃纤维的复合材料的高性能化的实现变得困难。因此,密度 ρ 的上限优选为3g/cm³以下、2.9g/cm³以下、2.8g/cm³以下,特别是2.7g/cm³以下。

[0050] 本发明的玻璃纤维用组合物优选以弹性模量 E /密度 ρ 算出的比弹性模量为33以上、33.5以上、34以上、34.5以上、35以上、35.5以上,特别是36以上。若比弹性模量过低,则含玻璃纤维的复合材料的高性能化的实现变得困难。需要说明的是,比弹性模量的上限值没有特别限定,实际上为45以下。

[0051] 本发明的玻璃纤维以固体成分换算含有95%以上的由上述记载的玻璃纤维组合物形成的玻璃。本发明的玻璃纤维若95质量%以上是由上述记载的玻璃纤维组合物形成的玻璃,其余是被覆剂等有机物,则在玻璃纤维的织制工序等各种加工工序中难以在玻璃纤维表面产生损伤,能够维持稳定的强度性能。另外,玻璃纤维能够充分发挥各种物理化学性能。本发明的玻璃纤维中的由玻璃纤维用组合物形成的玻璃的含量以固体成分换算计优选为95~100质量%,95.5%以上且低于100质量%、96~99.99质量%,特别是96.5%以上且

低于99.99质量%。在此,固体成分换算按照以下方式算出:玻璃表面的水分低于0.1质量%的方式在干燥的状态下测量质量,进一步以高温实施热处理将涂布于玻璃纤维表面的有机物加热除去后,测量其质量而算出。

[0052] 需要说明的是,在玻璃纤维用组合物以固体成分换算计低于95质量%的情况下,涂布于表面的有机物保护玻璃纤维的性能不会格外提高,另外涂布所需的有机物量增加,因此制造费用增加,不经济。另外,玻璃纤维用组合物若以固体成分换算的质量%表示超过99.99质量%,则有时不会充分发挥玻璃纤维表面的保护性能。

[0053] 另外,对于本发明的玻璃纤维而言,作为与纺丝时的拉出方向垂直的纤维截面的形状,除了圆形以外,可以是椭圆、跑道形状、扁平形状、矩形、茧型形状和多边形等不规则形截面的形状。

[0054] 另外,本发明的玻璃纤维优选产品形态为短切原丝、纱线和粗纱中的任一种。如此一来,能够用于各种用途。

[0055] 在此,短切原丝是将玻璃纤维束切断成规定长度的纤维,纱线是连续的玻璃纤维,是捻纱而成的纤维,粗纱是将作为玻璃纤维束的丝束合并多股的纤维。

[0056] 对于短切原丝而言,其纤维长度、纤维直径没有限定,能够选择适应用途的尺寸。另外,对于短切原丝的制造方法也能采用任意的方法。可以从熔融工序就直接形成短纤维,也可以作为长纤维卷取一次后根据用途通过切断装置进行切断加工。该情况下,对于切断方法也可以采用任意的方法。例如,能够使用外周刃切断装置、内周刃切断装置、锤磨机等。另外,对于短切原丝的集合形态也没有特别限定。即,可以使切断加工成适当长度的玻璃纤维在平面上无方向地层叠并用规定的结合剂成形,或者也可以是三维地无方向地堆积的状态。另外,可以是含有高含有率的玻璃纤维的玻璃母料(GMB)颗粒(也称树脂柱状体、LFTP等)。

[0057] 对于纱线而言,只要是赋予规定的捻数而得的纱线,则也包括无捻纱线,对于其捻的大小、方向等没有特别限定。

[0058] 另外,对于粗纱而言,若为将作为玻璃纤维束的丝束合并多股,并卷取成圆筒状的粗纱,则可以是任何外观都无妨,对于卷取的纤维直径和合并的条数没有限定。

[0059] 另外,本发明的玻璃纤维除了上述以外还可以以连续束毡、粘合毡、布、带、编织物或研碎纤维等形态利用。另外,还可以作为含浸了树脂的预浸料。并且,对于应用玻璃纤维的使用方法、成形方法等而言,还能对应喷附成形、手工成形、长丝卷绕、喷射成型、离心成形、辊成形、或使用了配合挤压模的BMC、SMC法等。

[0060] 另外,对于本发明的玻璃纤维,可以涂布各种表面处理剂来赋予所期望的性能。例如,可以将集束剂、结束剂、偶联剂、润滑剂、抗静电剂、乳化剂、乳化稳定剂、pH调节剂、消泡剂、着色剂、抗氧化剂、防霉剂或稳定剂等单独或任意组合多种适量涂布在玻璃纤维的表面,进行被覆。另外,这样的表面处理剂或涂布剂可以是淀粉类的物质也可以是塑料类的物质。

[0061] 例如,若为FRP用的集束剂,则可以适当使用烯酸类、环氧类、聚氨酯、聚酯、乙酸乙酯、乙酸乙烯酯-乙烯共聚物等。

[0062] 本发明的含玻璃纤维的复合材料的特征在于,含有上述记载的玻璃纤维以及有机介质、混凝土或砂浆。

[0063] 在此,上述的有机介质以热塑性树脂、热固性树脂等有机树脂为代表。另外,混凝土是将水泥与砂、砂砾、水混合而成的物质,砂浆是将水泥与砂、水混合而成的物质。

[0064] 对于有机介质的种类,可以根据用途适当将最佳的树脂单独或合用多种,还可以合用其它结构补强材、例如碳纤维、陶瓷纤维、珠材等。

[0065] 作为上述热塑性树脂,可以举出例如丙烯酸系树脂、聚缩醛系树脂、聚酰胺系树脂、聚乙烯系树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯系树脂、聚碳酸酯系树脂、聚苯乙烯系树脂、聚苯硫醚系树脂、聚对苯二甲酸丁二醇酯系树脂、聚丙烯系树脂、聚氯乙烯系树脂等。

[0066] 作为上述热固性树脂,可以举出例如环氧系树脂、热固型改性聚苯醚系树脂、热固型聚酰亚胺系树脂、尿素系树脂、烯丙基树脂、硅树脂、苯并噁嗪系树脂、酚系树脂、不饱和聚酯系树脂、双马来酰亚胺三嗪树脂、醇酸系树脂、呋喃系树脂、三聚氰胺系树脂、聚氨酯系树脂、苯胺系树脂等。

[0067] 另外,对于构成混凝土、砂浆的各种成分的混配比例、水泥的种类也没有特别限定。还可以添加飞灰等。

[0068] 本发明的玻璃纤维也可以单独使用玻璃纤维。例如,在作为液晶电视、电脑的显示装置利用的液晶显示装置中,即使作为为了保持2片基板玻璃间的间隔而使用的液晶间隔物用途,玻璃纤维的纤维直径也因具有稳定的尺寸精度因而是适宜的。

[0069] 此外,本发明的玻璃纤维用组合物和玻璃纤维还能再循环。即,可以从含有本发明的玻璃纤维用组合物和玻璃纤维的物品经过再熔融工序,形成纤维形状、或球状、粒状等纤维以外的各种形状用于其它用途。例如,还能作为土壤添加材、混凝土添加材或骨料、沥青添加材等使用。

[0070] 接着,对本发明的玻璃纤维的制造方法进行说明。

[0071] 首先,将按照成为上述组成(和特性)的方式调合的玻璃原料配合料投入玻璃熔融炉中,进行玻璃化,并进行熔融、均质化。对于组成如前所述,在此省略说明。

[0072] 接着,将熔融玻璃进行纺丝并形成玻璃纤维。详细来说,将熔融玻璃供给到漏板。供给到漏板的熔融玻璃从设于其底面的多个漏板喷嘴以细丝状连续地引出。向如此引出的单丝涂布各种处理剂,每规定条数进行集束从而得到玻璃纤维。

[0073] 如此成形的本发明的玻璃纤维被加工成短切原丝、纱线、粗纱等,供于各种用途。

[0074] 实施例1

[0075] 以下,基于实施例,对本发明进行详细说明。需要说明的是,以下的实施例仅为例示。本发明不受以下实施例任何限定。

[0076] 表1~7示出本发明的实施例(试料No.1~12、14~102)和比较例(试料No.13)。

[0077] 【表1】

[0078]

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10	No.11	No.12	No.13	No.14	No.15
SiO ₂	59.2	59.3	59	60	59.9	59.9	59.4	57.8	59.1	59.2	59	58.9	63.5	59.7	59.5
Al ₂ O ₃	19.8	19.8	19.8	19.2	19.3	19.3	19.7	21.4	19.8	19.9	19.8	19.8	20.5	20.0	19.8
B ₂ O ₃			0.12				0.077					0.6	4.5		
MgO	10.1	9.5	9.2	10.0	9.5	9.0	8.5	8.6	10.0	10.0	10.0	10.0	8.5	13.2	11.7
CaO	10.0	10.4	10.9	9.9	10.4	10.9	11.4	9.5	9.7	9.4	9.7	9.7	0.1	6.5	8.3
SrO														0.004	0.006
BaO															
Li ₂ O								0.014							
Na ₂ O	0.047	0.067	0.065	0.027	0.037	0.075	0.067	0.071	0.28	0.3	0.06	0.068	0.100	0.052	0.054
K ₂ O		0.02						0.011			0.57	0.051		0.002	0.002
TiO ₂	0.56	0.56	0.56	0.56	0.52	0.51	0.56	0.65	0.52	0.56	0.56	0.56	2.5	0.54	0.55
ZrO ₂					0.002	0.002	0.002	1.6	0.014	0.006					
P ₂ O ₅			0.071		0.008				0.28	0.28	0.016	0.007			
Fe ₂ O ₃	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03		0.010	0.010
SO ₃	0.003	0.003	0.004	0.003	0.003	0.003	0.004	0.004	0.006	0.004	0.004	0.004		0.003	0.004
CeO ₂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.29	0.29	0.32	0.3	0.3	0.3	0.29	0.3		
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2.99	2.99	2.98	3.13	3.10	3.10	3.02	2.70	2.98	2.97	2.98	2.97	3.10	2.99	3.01
MgO/CaO	1.01	0.92	0.84	1.00	0.92	0.83	0.74	0.90	1.03	1.06	1.02	1.03	85.00	2.02	1.41
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	0.047	0.087	0.065	0.027	0.037	0.075	0.067	0.096	0.280	0.300	0.630	0.119	0.100	0.054	0.056
MgO+CaO+SrO+BaO	20.100	19.900	20.100	19.900	19.900	19.900	19.900	18.100	19.700	19.400	19.700	19.700	8.600	19.704	20.006
密度 ρ (g/cm ³)	2.613	2.612	2.612	2.609	2.610	2.610	2.613	2.629	2.610	2.605	2.609	2.606	未测定	2.604	2.608
T _x (°C)	1334	1333	1338	1334	1335	1335	1335	1341	1330	1340	1333	1325	1430	1323	1321
T _y (°C)	1225	1232	1245	1216	1231	1243	1257	1255	1226	1205	1229	1205	1347	1253	1233
Δ T _{xy} (°C)	109	101	93	118	104	92	78	86	104	135	104	120	83	70	88
弹性模量E(GPa)	95.2	94.5	93.4	94.1	93.2	93.0	93.2	95.0	93.6	93.8	93.2	93.7	87.0	96.3	94.9
比弹性模量	36.4	36.2	35.7	36.1	35.7	35.6	35.7	36.1	35.9	36.0	35.7	36.0	未测定	37.0	36.4

[0079]

【表2】

[0080]

	No.16	No.17	No.18	No.19	No.20	No.21	No.22	No.23	No.24	No.25	No.26	No.27	No.28	No.29	No.30
SiO ₂	59.2	59.0	58.6	59.6	58.5	58.4	58.3	58.3	58.4	59.7	56.3	57.7	57.1	57.4	56.6
Al ₂ O ₃	19.7	19.6	19.5	19.0	20.8	20.7	20.7	20.7	19.6	19.6	20.1	20.5	22.0	22.1	20.3
B ₂ O ₃							0.5				0.8	0.4			0.5
MgO	10.4	9.0	7.7	10.7	11.8	11.2	10.4	10.9	10.5	10.5	11.4	10.9	10.3	11.6	12.7
CaO	10.0	11.8	13.5	10.2	8.3	9.2	10.1	9.0	10.1	10.1	9.4	8.9	10.0	8.3	8.8
SrO	0.005	0.005	0.006	0.007	0.006	0.003	0.004	0.003	0.004	0.004	0.047	0.048	0.006	0.005	0.036
BaO											0.018	0.015			
Li ₂ O															
Na ₂ O	0.054	0.038	0.038	0.032	0.037	0.039	0.038	0.037	0.034	0.037	0.028	0.027	0.043	0.041	0.045
K ₂ O	0.003	0.002	0.002	0.007	0.003	0.004	0.002	0.003	0.002	0.004	0.110	0.120	0.003	0.005	0.150
TiO ₂	0.54	0.54	0.54	0.51	0.50	0.50	0.50	0.50	1.41	0.01	1.34	0.82	0.50	0.50	0.53
ZrO ₂											0.05	0.05			0.05
P ₂ O ₅											0.077	0.077	0.000	0.000	0.000
Fe ₂ O ₃	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.370	0.370	0.010	0.010	0.320
SO ₃	0.004	0.004	0.004	0.004	0.003	0.004	0.004	0.003	0.004	0.004		0.001	0.004	0.003	0.001
CeO ₂															
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3.00	3.01	3.01	3.14	2.82	2.82	2.82	2.82	2.98	3.05	2.80	2.81	2.60	2.60	2.79
MgO/CaO	1.04	0.77	0.57	1.05	1.41	1.22	1.03	1.22	1.04	1.04	1.22	1.22	1.03	1.40	1.44
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	0.057	0.040	0.040	0.039	0.040	0.043	0.040	0.040	0.036	0.041	0.138	0.147	0.046	0.046	0.195
MgO+CaO+SrO+BaO	20.405	20.805	21.206	20.907	20.106	20.403	20.504	19.903	20.604	20.604	20.865	19.863	20.306	19.905	21.536
密度 ρ (g/cm ³)	2.615	2.620	2.625	2.615	2.615	2.618	2.620	2.608	2.625	2.609	2.635	2.619	2.624	2.621	2.640
Tx(°C)	1323	1320	1320	1316	1319	1319	1320	1317	1310	1327	1282	1312	1315	1313	1279
Ty(°C)	1227	1258	1282	1222	1234	1231	1242	1210	1216	1218	1196	1216	1264	1271	1215
ΔTxy(°C)	96	62	38	94	84	88	78	107	93	108	86	96	51	42	64
弹性模量E(GPa)	94.9	93.9	93.5	94.5	95.8	95.4	95.5	94.9	94.9	94.6	95.6	95.6	95.8	96.7	96.6
比弹性模量	36.3	35.9	35.6	36.1	36.6	36.4	36.4	36.4	36.2	36.2	36.3	36.5	36.5	36.9	36.6

[0081]

【表3】

[0082]

	No.31	No.32	No.33	No.34	No.35	No.36	No.37	No.38	No.39	No.40	No.41	No.42	No.43	No.44	No.45
SiO ₂	56.5	56.3	56.2	55.6	56.5	56.4	56.3	56.5	56.5	56.2	56.4	56.4	56.3	55.7	55.6
Al ₂ O ₃	20.2	20.2	19.9	19.9	20.1	20.0	19.9	19.5	19.4	19.4	19.4	19.3	19.4	22.2	22.1
B ₂ O ₃	0.6	0.5	0.5	0.6	0.5	0.5	0.5			0.9		0.9	0.5	0.5	0.5
MgO	11.8	11.2	11.7	11.9	12.2	11.5	10.9	13.2	12.4	12.5	11.7	11.8	12.2	11.8	11.2
CaO	9.8	10.7	9.8	10.0	8.5	9.5	10.3	9.3	10.2	9.4	11.0	10.1	10.0	8.5	9.3
SrO	0.040	0.040	0.047	0.047	0.047	0.047	0.050	0.046	0.048	0.046	0.046	0.046	0.050	0.040	0.040
BaO								0.016	0.016	0.015	0.015	0.016	0.018	0.026	0.026
Li ₂ O															
Na ₂ O	0.044	0.042	0.025	0.026	0.024	0.023	0.033	0.028	0.027	0.024	0.026	0.029	0.029	0.043	0.046
K ₂ O	0.160	0.130	0.110	0.110	0.110	0.110	0.110	0.110	0.120	0.110	0.110	0.110	0.110	0.140	0.140
TiO ₂	0.53	0.54	1.35	1.47	1.56	1.50	1.46	0.83	0.83	0.82	0.82	0.82	0.83	0.54	0.54
ZrO ₂	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
P ₂ O ₅	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.075	0.075	0.075	0.076	0.075	0.075	0.063	0.063
Fe ₂ O ₃	0.330	0.340	0.370	0.360	0.370	0.370	0.370	0.359	0.360	0.361	0.360	0.360	0.360	0.340	0.340
SO ₃	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001
CeO ₂															
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2.80	2.79	2.82	2.79	2.82	2.82	2.82	2.90	2.91	2.89	2.91	2.92	2.90	2.51	2.51
MgO/CaO	1.21	1.05	1.20	1.19	1.43	1.21	1.06	1.41	1.22	1.33	1.06	1.17	1.22	1.39	1.20
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	0.204	0.172	0.135	0.136	0.134	0.133	0.143	0.138	0.147	0.134	0.136	0.139	0.139	0.183	0.186
MgO+CaO+SrO+BaO	21.640	21.940	21.547	21.947	20.847	21.047	21.250	22.562	22.664	22.061	22.761	21.962	22.268	20.366	20.566
密度 ρ (g/cm ³)	2.641	2.646	2.648	2.656	2.642	2.642	2.647	2.657	2.659	2.642	2.660	2.641	2.650	2.634	2.637
T _x (°C)	1280	1279	1275	1266	1279	1281	1281	1271	1272	1266	1272	1271	1271	1293	1293
T _y (°C)	1217	1234	1213	1217	1216	1216	1224	1236	1231	1216	1234	1211	1215	1230	1251
ΔT _{xy} (°C)	63	46	63	49	63	65	58	35	40	50	38	60	56	63	42
弹性模量E(GPa)	96.1	96.2	96.1	96.6	96.5	95.6	96.0	97.5	97.0	95.5	96.4	95.6	96.5	96.6	96.4
比弹性模量	36.4	36.3	36.3	36.4	36.5	36.2	36.3	36.7	36.5	36.1	36.3	36.2	36.4	36.7	36.6

[0083]

【表4】

[0084]

	No.46	No.47	No.48	No.49	No.50	No.51	No.52	No.53	No.54	No.55	No.56	No.57	No.58	No.59	No.60
SiO ₂	59.3	59.2	58.8	58.5	57.4	57.0	56.4	58.4	58.2	56.5	56.3	56.4	56.3	56.2	56.2
Al ₂ O ₃	19.8	19.7	19.5	19.5	22.0	21.9	21.7	20.7	20.6	20.2	20.2	20.2	20.0	20.0	20.2
B ₂ O ₃	2.1	2.0	2.1	2.0	2.1	2.1	2.1	1.0	1.0	1.4	1.3	1.0	1.4	1.3	1.7
MgO	11.7	10.3	9.0	7.7	11.5	10.2	7.6	11.1	10.4	11.8	11.2	11.6	11.6	10.9	11.8
CaO	6.5	8.2	10.0	11.7	6.4	8.2	11.6	8.3	9.2	9.0	9.9	9.6	8.7	9.5	8.8
SrO	0.004	0.004	0.004	0.005	0.004	0.004	0.008	0.004	0.004	0.036	0.040	0.040	0.047	0.047	0.040
BaO														0.018	0.022
Li ₂ O															
Na ₂ O	0.054	0.039	0.037	0.039	0.043	0.041	0.043	0.040	0.038	0.043	0.039	0.041	0.026	0.031	0.028
K ₂ O	0.002	0.002	0.002	0.002	0.004	0.003	0.004	0.004	0.003	0.150	0.130	0.130	0.110	0.110	0.130
TiO ₂	0.54	0.53	0.54	0.53	0.50	0.50	0.49	0.50	0.50	0.53	0.55	0.55	1.39	1.33	0.56
ZrO ₂											0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
P ₂ O ₅														0.077	0.065
Fe ₂ O ₃	0.000	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.330	0.340	0.340	0.361	0.371	0.340
SO ₃	0.003	0.003	0.004	0.003	0.003	0.004	0.003	0.002	0.003	0.001	0.001	0.001	0.001		0.001
CeO ₂															
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2.99	3.01	3.02	3.00	2.60	2.60	2.59	2.82	2.83	2.80	2.78	2.79	2.81	2.81	2.78
MgO/CaO	1.80	1.25	0.90	0.66	1.79	1.25	0.66	1.34	1.13	1.32	1.14	1.21	1.34	1.15	1.34
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	0.056	0.041	0.039	0.041	0.047	0.044	0.047	0.044	0.041	0.193	0.169	0.171	0.136	0.141	0.158
MgO+CaO+SrO+BaO	18.204	18.504	19.004	19.405	17.904	18.404	19.208	19.404	19.604	20.836	21.140	21.240	20.347	20.465	20.662
密度 ρ(g/cm ³)	2.570	2.575	2.580	2.587	2.583	2.588	2.598	2.598	2.600	2.623	2.626	2.633	2.626	2.627	2.619
T _x (°C)	1324	1321	1324	1319	1315	1315	1312	1318	1317	1282	1282	1280	1279	1279	1281
T _y (°C)	1234	1207	1191	1225	1261	1238	1263	1215	1207	1199	1199	1212	1199	1196	1199
ΔT _{xy} (°C)	90	114	133	94	55	77	49	103	110	83	83	68	80	82	82
弹性模量E(GPa)	92.8	92.4	91.7	91.1	94.2	93.4	92.1	94.2	93.7	95.0	95.0	95.0	95.2	94.7	95.1
比弹性模量	36.1	35.9	35.6	35.2	36.5	36.1	35.5	36.3	36.0	36.2	36.2	36.1	36.3	36.1	36.3

[0085]

【表5】

[0086]

	No.61	No.62	No.63	No.64	No.65	No.66	No.67	No.68	No.69	No.70	No.71	No.72	No.73	No.74	No.75
SiO ₂	56.0	56.1	55.6	55.6	55.7	55.7	55.6	55.7	55.7	55.7	55.9	55.9	55.8	55.6	56.1
Al ₂ O ₃	19.9	19.3	22.2	22.1	22.2	22.1	22.1	22.1	22.0	22.0	21.3	21.3	21.2	21.2	21.2
B ₂ O ₃	1.6	1.7	1.6	1.4	1.0	2.0	2.0	1.0	1.4	1.4	1.2	1.6	1.2	1.6	1.5
MgO	11.5	12.5	11.8	11.2	11.7	11.4	11.1	11.1	10.8	10.4	11.4	11.4	11.1	11.0	11.2
CaO	8.9	8.9	7.6	8.4	8.2	7.5	8.0	8.9	8.9	9.3	9.0	8.5	9.4	9.4	8.3
SrO	0.047	0.045	0.040	0.039	0.039	0.038	0.037	0.038	0.038	0.037	0.037	0.038	0.037	0.037	0.049
BaO	0.019	0.015	0.027	0.027	0.027	0.026	0.024	0.028	0.026	0.025	0.027	0.026	0.025	0.025	0.016
Li ₂ O															
Na ₂ O	0.027	0.035	0.044	0.042	0.044	0.044	0.049	0.027	0.027	0.028	0.034	0.030	0.029	0.034	0.011
K ₂ O	0.110	0.110	0.140	0.140	0.140	0.130	0.120	0.120	0.130	0.130	0.130	0.130	0.130	0.130	0.120
TiO ₂	1.44	0.87	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.53	0.91
ZrO ₂	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06
P ₂ O ₅	0.076	0.073	0.061	0.063	0.064	0.062	0.062	0.061	0.061	0.061	0.062	0.061	0.062	0.061	0.079
Fe ₂ O ₃	0.370	0.360	0.340	0.340	0.340	0.340	0.340	0.340	0.340	0.340	0.350	0.340	0.350	0.340	0.390
SO ₃			0.001	0.001	0.002	0.001	0.001		0.001					0.001	0.001
CeO ₂															
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2.81	2.91	2.50	2.51	2.51	2.52	2.52	2.52	2.53	2.53	2.62	2.62	2.63	2.62	2.65
MgO/CaO	1.30	1.41	1.56	1.33	1.43	1.51	1.39	1.25	1.22	1.12	1.27	1.33	1.18	1.17	1.34
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	0.137	0.145	0.184	0.182	0.184	0.174	0.169	0.147	0.157	0.158	0.164	0.160	0.159	0.164	0.131
MgO+CaO+SrO+BaO	20.466	21.460	19.467	19.666	19.966	18.964	19.161	20.066	19.764	19.762	20.464	19.964	20.562	20.462	19.565
密度 ρ (g/cm ³)	2.625	2.629	2.614	2.617	2.625	2.606	2.607	2.629	2.621	2.622	2.630	2.619	2.631	2.625	2.618
T _x (°C)	1275	1265	1291	1298	1294	1293	1290	1294	1293	1293	1290	1287	1286	1283	1291
T _y (°C)	1195	1205	1250	1215	1231	1226	1218	1230	1224	1232	1214	1202	1224	1215	1202
ΔT _{xy} (°C)	80	60	41	83	63	67	72	64	69	61	76	85	62	68	89
弹性模量E(GPa)	94.8	94.8	95.8	95.5	96.1	94.6	94.8	96.1	95.4	95.1	95.8	95.3	95.6	95.3	94.9
比弹性模量	36.1	36.1	36.6	36.5	36.6	36.3	36.3	36.6	36.4	36.3	36.4	36.4	36.3	36.3	36.3

[0087]

【表6】

[0088]

	No.76	No.77	No.78	No.79	No.80	No.81	No.82	No.83	No.84	No.85	No.86	No.87	No.88	No.89	No.90
SiO ₂	56.4	56.1	56.4	56.3	55.9	56.3	56.2	56.0	55.8	55.5	55.8	56.3	61.9	61.3	59.8
Al ₂ O ₃	21.3	21.3	21.4	21.3	21.2	21.3	21.3	21.0	21.1	21.0	21.3	20.8	17.6	17.4	18.3
B ₂ O ₃	1.4	1.5	1.5	1.4	1.4	2.5	1.5	0.3	1.5	1.5	1.4	1.4			
MgO	11.0	10.8	10.5	11.0	10.9	10.1	11.0	10.4	10.6	10.5	11.1	10.9	13.3	10.5	11.2
CaO	8.3	8.6	8.5	8.2	8.2	8.2	8.3	8.4	8.6	8.5	8.3	8.5	6.6	10.2	10.2
SrO	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.049	0.049	0.004	0.004	0.003	0.005	0.005
BaO	0.016	0.017	0.017	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.020	0.020	0.008	0.007	0.000	0.000	0.000
Li ₂ O						0.010	0.050	0.070	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Na ₂ O	0.010	0.012	0.013	0.010	0.010	0.012	0.012	0.012	0.019	0.017	0.018	0.015	0.039	0.039	0.031
K ₂ O	0.120	0.120	0.130	0.120	0.120	0.120	0.120	0.120	0.120	0.150	0.097	0.094	0.004	0.004	0.003
TiO ₂	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.80	0.91	1.01	1.64	1.63	1.62	1.61	0.52	0.52	0.50
ZrO ₂	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.05					
P ₂ O ₅	0.069	0.080	0.080	0.079	0.079	0.080	0.080	0.080	0.080	0.078	0.015	0.015			
Fe ₂ O ₃	0.390	0.390	0.390	0.500	1.520	0.390	0.390	2.530	0.380	1.060	0.370	0.370	0.010	0.010	0.010
SO ₃	0.010	0.001		0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.005	0.005	0.001	0.002	0.004	0.005	0.005
CeO ₂															
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2.64	2.63	2.64	2.64	2.64	2.64	2.64	2.67	2.64	2.64	2.62	2.71	3.52	3.52	3.27
MgO/CaO	1.33	1.25	1.24	1.34	1.33	1.23	1.33	1.24	1.23	1.24	1.33	1.28	2.01	1.03	1.10
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	0.130	0.132	0.143	0.130	0.130	0.142	0.182	0.202	0.139	0.167	0.115	0.109	0.043	0.043	0.034
MgO+CaO+SrO+BaO	19.366	19.467	19.067	19.266	19.166	18.366	19.366	18.866	19.269	19.069	19.412	19.411	19.903	20.705	21.405
密度 ρ (g/cm ³)	2.614	2.617	2.611	未测定	未测定	未测定	未测定	未测定	2.621	2.629	2.621	2.619	2.588	2.602	2.618
T _x (°C)	1296	1293	1299	1284	1267	1292	1292	1253	1292	1286	1297	1298	1331	1328	1310
T _y (°C)	1209	1221	1209	未测定	未测定	未测定	未测定	未测定	1203	1205	1199	1202	1254	1219	1219
ΔT_{xy} (°C)	87	72	90	未测定	未测定	未测定	未测定	未测定	89	81	98	96	77	109	91
弹性模量E(GPa)	94.8	94.7	94.4	94.9	95.5	93.1	94.4	95.8	94.8	95.0	95.2	94.6	94.8	93.2	94.5
比弹性模量	36.3	36.2	36.2	未测定	未测定	未测定	未测定	未测定	36.2	36.1	36.3	36.1	36.6	35.8	36.1

[0089]

【表7】

[0090]

	No.91	No.92	No.93	No.94	No.95	No.96	No.97	No.98	No.99	No.100	No.101	No.102
SiO ₂	60.4	58.0	57.4	58.0	57.4	57.9	57.4	58.8	57.9	57.9	57.3	60.8
Al ₂ O ₃	16.8	20.7	20.7	20.7	20.7	20.7	20.7	20.7	20.6	20.6	20.7	17.1
B ₂ O ₃		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	1.9
MgO	12.0	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9	7.8
CaO	10.3	9.1	9.1	9.1	9.1	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	11.8
SrO	0.005	0.003	0.004	0.003	0.004	0.003	0.004	0.004	0.004	0.004	0.003	0.006
BaO	0.000	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.000	0.005	0.003	0.002	
Li ₂ O												
Na ₂ O	0.028	0.480	0.970	0.004		0.002						0.032
K ₂ O	0.004	0.003	0.002	0.470	0.951	0.003	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003
TiO ₂	0.52	0.51	0.52	0.51	0.50	0.51	0.50	0.00	1.01	0.51	0.51	0.50
ZrO ₂										0.53	1.07	
P ₂ O ₅		0.001	0.014	0.001	0.001	0.001	0.015	0.014	0.015	0.015	0.016	
Fe ₂ O ₃	0.010	0.020	0.020	0.020	0.020	0.540	1.040	0.020	0.020	0.020	0.020	0.010
SO ₃	0.006	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.003
CeO ₂												
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3.60	2.80	2.77	2.80	2.77	2.80	2.77	2.85	2.81	2.82	2.77	3.56
MgO/CaO	1.17	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.21	1.20	0.66
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	0.032	0.483	0.972	0.474	0.951	0.005	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.035
MgO+CaO+SrO+BaO	22.305	20.006	20.007	20.006	20.007	19.906	19.906	19.904	19.909	19.907	19.905	19.606
密度ρ(g/cm ³)	2.621	2.612	2.613	2.610	2.609	2.620	2.629	2.603	2.615	2.619	2.631	2.574
T _x (°C)	1300	1310	1308	1326	1316	1314	1305	1326	1314	1316	1312	1324
T _y (°C)	1239	1230	1238	1220	1210	1224	1217	1236	1216	1219	1214	1180
ΔT _{xy} (°C)	61	80	70	106	106	90	88	90	98	97	98	144
弹性模量E(GPa)	94.5	94.3	93.9	93.8	93.3	94.9	95.2	95.1	94.5	95.0	95.6	89.9
比弹性模量	36.1	36.1	35.9	35.9	35.8	36.2	36.2	36.5	36.1	36.3	36.3	34.9

[0091] 各试料按照以下方式制备。

[0092] 首先,按照成为表中的玻璃组成的方式,使用任意的天然原料和/或化成原料称量规定量的各种玻璃原料并混合,制作玻璃配合料。接着,将该玻璃配合料投入铂铑坩埚,在大气气氛中实施1550℃、5小时的加热熔融。需要说明的是,为了成为均质的熔融玻璃而在

加热熔融的过程中使用耐热性搅拌棒进行熔融玻璃的搅拌。

[0093] 其后,将成为均质的状态的熔融玻璃流出到碳制的铸模中,铸造成形成规定形状,进行退火操作得到最终的测量用的玻璃成形体。

[0094] 所得到的玻璃的物理特性按照以下的步骤测量。

[0095] 熔融玻璃的粘度相当于 10^3 dPa·s的成形温度 T_x 是将成形后的玻璃投入氧化铝坩埚中,进行再加热,加热到熔液状态后,通过基于铂球提拉法测量的各粘度的多个测量得到粘度曲线,由粘度曲线的内插算出的。

[0096] 另外,液相温度 T_y 是将穿过标准筛30目(300 μ m)而残留于50目(300 μ m)的玻璃粉末以具有适当的体积密度的状态填充于铂制容器中,放入最高温度设定为1320 $^{\circ}$ C的间接加热型的温度梯度炉内静置,在大气气氛中进行加热处理16小时。其后,将装有玻璃试料的铂制容器取出,从铂制容器中除去玻璃试料。将玻璃试料放冷至室温后,通过偏光显微镜确认结晶开始析出的地方,由间接加热炉内的温度梯度算出结晶析出温度。

[0097] 成形温度 T_x 与液相温度 T_y 的温度差 ΔT_{xy} 通过(成形温度 T_x) - (液相温度 T_y)算出。

[0098] 弹性模量 E 是对于用分散有1200号氧化铝粉末的研磨液研磨的40mm \times 20mm \times 2mm的尺寸的板状试料的两表面,通过自由共振式弹性模量测定装置(日本Techno-Plus株式会社)在室温环境下测量的。

[0099] 密度 ρ 通过周知的阿基米德法测定。

[0100] 比弹性模量通过(弹性模量 E) / (密度 ρ)算出。

[0101] 由表1可以明确,作为实施例的试料No.1~12、14~102的成形温度 T_x 均为1400 $^{\circ}$ C以下。另外,弹性模量 E 为80GPa以上而较高。

[0102] 另一方面,作为比较例的No.13的成形温度 T_x 为1430 $^{\circ}$ C而较高。

[0103] 实施例2

[0104] 接着,对本发明的玻璃纤维和含玻璃纤维的复合材料进行例示。

[0105] 例如,将具有实施例1的试料No.1的玻璃组成的玻璃纤维用组合物熔融后,若使用具有铂制的喷嘴的漏板装置,则能够连续成形具有3 μ m的直径的玻璃单丝。即使连续成形也不容易发生断丝,因此能够得到纤维直径稳定的玻璃纤维。

[0106] 另外,对于该漏板装置而言,按照能够通过热电偶测量来持续监控与成形温度 T_x 相符的漏板装置内的熔融玻璃的温度的系统工作的方式设计,其监控温度幅度相对于目标成形温度为 $\pm 20^{\circ}$ C。若有成形温度变低的情况则按照对其加以矫正的方式进行加热,从而能够稳定生产。

[0107] 接着,在使用上述漏板装置成形的玻璃纤维的表面通过浸渍法涂布适量硅烷偶联剂等,进行风干从而得到涂布了集束剂的玻璃纤维。将玻璃纤维集束多条,使用由聚丙烯树脂而成的有机溶剂加固,切断成期望的长度,从而可以得到玻璃纤维沿同一方向取向的LFTP(也称颗粒成形体)。

[0108] 通过使用如此得到的LFTP,能够增长玻璃纤维长,因而能够得到高强度的含玻璃纤维的复合材料。例如,若对板状物评价弯曲强度等,则具有现有制品同等以上的性能。

[0109] 如以上所述,使用本发明的玻璃纤维用组合物的玻璃纤维和含玻璃纤维的复合材料是发挥优异的性能的材料,能够适用于产业的所有领域。

[0110] 产业上的可利用性

[0111] 使用本发明的玻璃纤维用组合物制作的玻璃纤维和含玻璃纤维的复合材料能够期待在各种各样的用途中使用。例如,在飞机相关用途中,能够用于飞机用基材、内饰材、防振材等,在车载相关用途中,能够用于减振补强材、保险杠、发动机下盖、挡泥板、顶材、车体、阻流板、消声过滤器、仪表板、散热器、同步带等。另外,在船舶相关用途中,能够用于摩托艇、游艇、渔船等,在建筑/土木/建材相关用途中,能够用于装饰墙、发光天花板/照明罩、正面贴布、防虫网、卷帘、帐篷用膜材、灯箱标示牌、采光用波纹板/平板/折板、混凝土防腐蚀/补强材、外墙补强材、涂膜防水材、防烟壁、不燃透明隔板、投影膜、道路补强材、浴缸、浴室卫生间单元等,在休闲/运动相关用途中,能够用于钓竿、网球拍、高尔夫球杆、滑雪板、头盔等。另外,在电子设备相关用途中,能够用于印刷布线基板、绝缘板、端子板、IC用基板、电子设备外壳用材、电子部件用封装材、光学设备外壳用材、光部件用封装材、绝缘支撑体等,在工业设施相关用途中,能够用于风车叶片、玻璃过滤袋、不燃绝热材的外包装材料、树脂砂轮的补强材、铝过滤器等,在农业相关用途中,能够用于塑料大棚、农用杆、筒仓等。另外,上述玻璃纤维复合材料还能用作公知的纤维强化复合材料的增强材料。