



[12] 发明专利申请审定说明书

[11] C N 85 1 04675 B

C N 85 1 04675 B

[44] 审定公告日 1988年11月16日

[21] 申请号 85 1 04675

[22] 申请日 85.6.18

[71] 申请人 P P G工业公司

地 址 美国宾夕法尼亚州匹兹堡

[72] 发明人 詹姆斯·弗朗西斯·斯普劳尔

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

代理人 刘梦梅 徐汝翼

[54] 发明名称 新型纤维玻璃组合物

[57] 摘要

新型玻璃纤维, 含 SiO_2 58%至60%, Al_2O_3 11%至13%, CaO 1%至23%, MgO 2%至4%, 以及 TiO_2 1%至5%, 每立方厘米玻璃纤维含气泡计数为5个或更少, 用说明书所述试验测得的电漏泄值为2.8毫微安培或更少。

88IB01510/19-42

1. 一种玻璃纤维，其特征在于该玻璃纤维主要由 58—60% 的 SiO_2 、11—13% 的 Al_2O_3 、21—23% 的 CaO 、2—4% 的 MgO 和 1—1.8% 的 TiO_2 以及可述约 1% 的 Na_2O 和/或 K_2O 形式的碱金属氧化物所组成，百分数均以玻璃纤维组合物为基础计算，并控制工艺参数使形成玻璃纤维的熔融玻璃的气泡计数使所得到的玻璃纤维的气泡计数为每立方厘米 5 个或 5 个以下，以保持按本发明中所述的电漏泄试验测定的该纤维的电漏泄值为 2.8 微安或更低。

2. 根据权利要求 1 所述的玻璃纤维，其中 TiO_2 的含量约为 1.5%。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的玻璃纤维，其特征是将从熔融玻璃的熔融区出口至抽丝板孔处的熔融玻璃的气泡水平控制在每立方厘米 12 个或更少。

新型纤维玻璃组合物

在玻璃纤维制造中，人们常使用含硼、氟组分的玻璃批料，这些组分在熔融过程中起助熔剂作用。因为硼、氟组分在熔融过程中挥发，所以不同量的硼和氟由所采用的熔炉进入烟囱，最后进入大气。硼和氟被视为是污染物，其排放受环境规定制约，因此，除了必须严格控制熔炉运行外，还不得不单独或结合使用昂贵而繁重的控制污染设备。如：过滤器，洗涤塔，静电沉淀器等，以便把硼、氟向大气的排放量控制在限制值之内。

由于这些原因，人们一直寻求新玻璃批料以排除硼、氟的使用。同时，用它生产的玻璃与用含硼、氟玻璃批料生产的玻璃相比，新玻璃批料在综合性能上更好或相等。

美国专利 4,026,715 描述了含二氧化硅，氧化铝和碱土金属氧化物的玻璃配方，其中含重量百分比为 2—4% 的 TiO_2 ，此外，还含有氧化锆。

美国专利 3,876,481 也描述了一种玻璃配方以重量计，它含 2%—5% 的 TiO_2 ，还含玻璃纤维配方中常用的二氧化硅，氧化铝和碱土金属氧化物。此组合物还含不同量的 Li_2O 。

美国专利 3,847,627 同样描述了一种玻璃配方。除了含玻璃纤维配方通常所含的二氧化硅，氧化铝，碱土金属组分外，还含 2% 至 4% 二氧化钛，和 1% 至 5.5% 的氧化锆。

美国专利 3,929,497，报道了另一种适于制造玻璃纤维的无硼，无氟的配方。以重量计，含 0.5% 至 5% 的二氧化钛，5%

至15%的 Fe_2O_3 。

美国专利4,199,364也描述了一种无硼,无氟的玻璃配方,其已为人们所知。此配方除了含通常所用的二氧化硅,氧化铝和碱土金属氧化物外,含0.1%至1.5%的 Li_2O ,也可以使用一定量的氧化钡。

美国专利3,095,311,介绍了一种玻璃纤维配方,除了含二氧化硅,氧化铝,碱土金属氧化物外,还含二氧化钛,同时,它必含一定量要求的氧化锂。

美国专利3,874,626描述了适于制造玻璃纤维的一种玻璃配方,含 SiO_2 , Al_2O_3 以及碱土金属氧化物,此外,以重量计,还含3%—5%的二氧化钛。

那些不含硼和氟,但二氧化钛含量较高〔即2%以上〕的玻璃纤维批料的液相线温度〔liquidus temperature〕比常规的玻璃纤维批料液相线温度高的多,常规的玻璃纤维批料例子有,美国专利2,571,074描述的“621”玻璃和“E”玻璃。

除上述专利外,我们还注意到一种市售玻璃纤维,它除了含 SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO 和 NaO 外,还含0.19%低含量的F,以及含量为1.8%至2.25%的 TiO_2 。我们还注意到另一种市售玻璃纤维,它所含 TiO_2 约为1.54%,但所用的硼约为0.47%,F约为0.14%。

虽然上述所有玻璃都无氟无硼或所含的硼,氟比常规的“E”玻璃少得多,但由于各种原因,它们仍不是制造纤维的理想玻璃,这些玻璃的液相线温度趋于与相应于玻璃粘度 η_s 〔实际形成纤维最低粘度〕的温度相接近,这种温度,使得用它们来制造玻璃纤维不够理想。

进一步,用上述二种已为人们所知的市售玻璃进行电漏泄试验,

试验方法如本文所描述，所测定的电漏泄值证明，这些玻璃不适于应用在电气产品，也不适于用作电气树脂层压板增强材料，例如电路板。

当今，工业电气应用中用的标准玻璃纤维，一般是由“E”玻璃制造的，美国专利2,334,961，描述了“E”玻璃的组分构成，一般地说，它含52%至56% SiO_2 ，16%至19% CaO ，3%至6% MgO ，12%至16% Al_2O_3 ，及5%至12% B_2O_3 。

另一种适用于电气应用的玻璃是改性“E”玻璃，也已为人们所知道，即“621”玻璃，美国专利2,571,074中进行了描述。这种玻璃含高达52%至56% SiO_2 ，12%至16% Al_2O_3 ，19%至25%的 CaO ， B_2O_3 与萤石共占8%至13%，其中萤石含量可达3%。

我们已发现，按本发明所生产出的含 TiO_2 ，无硼无氟或含低量硼和氟的玻璃纤维的性能，使该纤维适于用作电气增强材料，我们还发现若把含 TiO_2 玻璃纤维气泡计数降到一定水平，这样就能制取能在电气方面应用的纤维，并且这种纤维所具有的电性能就与常规的由“E”和“621”玻璃制造的玻璃纤维的电性能几乎相同。

进一步，我们还发现，在本发明的最佳实施方案中，具有优异的液线性能和粘度性能的玻璃纤维组合物，制造玻璃纤维是理想的，同时又可消除对批料组分硼和氟的需要。用最佳实施方案制作的纤维具有较好的电性能，从而可用它代替工业标准玻璃，如，适于电气应用的“E”和“621”玻璃，并且这种纤维的抗拉强度超过由上述标准玻璃制作的纤维的抗拉强度。

一般，本发明之玻璃纤维基本由58%至60% SiO_2 ，11%至13% Al_2O_3 ，21%至23% CaO ，2%至4% MgO 和1%至5% TiO_2 构成，所有百分比均是以玻璃纤维配方为基础的重量

百分比，玻璃纤维也可以含有碱金属氧化物，以钠或钾最好，折合成氧化钠的计算，其含量与重量计可高达1%，纤维的另一个特征是，每立方厘米玻璃中气泡计数为5个或更少，用下述电漏泄试验方法测定，电流漏泄值为2.8毫微安。

本发明最佳实施方案中， TiO_2 含量为1至1.8%，其它组分含量范围，以及产品性能范围均如上所述。

本发明玻璃纤维之最佳实施方案含59% SiO_2 ，12.1% Al_2O_3 ，22.6% CaO ，3.4% MgO 和1.5% TiO_2 ，此配方也可以含碱金属氧化物，以氧化钠为好，氧化钠含量为0.9%，此配方制造纤维的特点在于，用下述电漏泄试验方法测定的电漏泄值为2.2毫微安或更小，气泡计数为每立方厘米玻璃5个气泡。

所有上述玻璃纤维配方中均还可以含有痕量的 Fe_2O_3 ，因为在批料组分 SiO_2 ， Al_2O_3 和 CaO 中，常含有 Fe_2O_3 作为杂质，进入配方中，假若存有 Fe_2O_3 ，则 Fe_2O_3 的典型含量为配方总重的0.2%至0.3%。

本发明之玻璃纤维可用常规方法制造，混合提供特定氧化物的各种原料，由特定氧化物生成纤维配合物，例如：用砂提供 SiO_2 组分，用粘土提供 Al_2O_3 ，用石灰或石灰石提供 CaO ，用白云石提供 MgO 和一些 CaO ，使用颜料级 TiO_2 或金红石提供 TiO_2 ，最好选用颜料级 TiO_2 。

各组分以所需量相混合，混合物各组分的量满足最终产品玻璃的需要，混合后的批料在常规的玻璃纤维熔炉中熔融，熔融玻璃流经常规熔炉的前炉。进入沿前炉底部安置的玻璃纤维成形套管中，从套管底部多元孔中拉伸熔融玻璃，形成玻璃纤维。

在熔炉中，加热玻璃在熔融相的典型温度至少为2550°F，为

了确保最终产品玻璃具有所述的适当的电流漏泄性能，熔融时必须注意，玻璃在达熔炉出口处时所含气泡数应很少，即每立方厘米 10 至 12 个气泡或更少。据我们发现，假如含 TiO_2 的玻璃在熔炉中的气泡值为此值或比此值低，那么，制得的玻璃纤维气泡值将会降到每立方厘米 5 个以下，以 3 或 3 以下则更好。所用计算公式在第 6 页和第 7 页进行介绍，因此，本发明之玻璃除了无氟无硼，主要含组分 TiO_2 外，其电漏泄特性可使它们用作“E”和“621”玻璃的替代物。这些新型 TiO_2 玻璃还具有比“E”或“621”更好的物理性能，如抗拉强度，这种优点使它们更引人注目。

一般，玻璃气泡【说明书，权项中所出现的玻璃气泡的定义为：熔融态或固态玻璃中夹附的气体】计数受批料各组分在熔炉中循环停留时间以及整个时间内所经受的温度所控制，用熔融玻璃批料制作新玻璃纤维时，确保玻璃纤维气泡含量在 5 个或 5 个以下是很重要的。这通常可以这样完成，熔融玻璃从熔炉流经熔融出口区域时，气泡计数应维持在每立方厘米 10 个至 12 个或更少，因为炉中玻璃含气泡数维持在这种水平，则所形成纤维的气泡计数往往为每立方厘米 5 个或更少。常规熔炉的操作方法，如：利用发泡，折流【baffling】，和其它促进玻璃循环和改善停留时间的方法都可以采用。用玻璃纤维熔炉熔融时，通常用燃烧嘴调节温度，以确保玻璃能达到最低温度 $2550^{\circ}F$ ，以 2550 至 $2650^{\circ}F$ 为好，实际上，离开熔融室的熔融玻璃最好已在 $2550^{\circ}F$ 以上的温度下维持了至少 8—16 小时，从而使气泡降至适当值，以生产本发明之新配方，在推荐操作方法中，采用适当的电极对底部玻璃进行辅助加热，是确保玻璃达到 $2550^{\circ}F$ 温度并持续所需要的时间的较好方法。不论怎样，通过对熔炉工艺参数进行控制，如，温度及停留时间的控制，使熔融

玻璃气泡含量在出口处时达到每立方厘米 12 个或更少，新型玻璃纤维的生产就可以连续进行，只需定期检查以确保稳定运行即可。

采用有关的标准熔融技术，即可熔融含低量 TiO_2 、无硼无氟的玻璃批料，且可制成纤维。熔融玻璃在通向精炼炉和相关前炉之前，其温度为 $2550^\circ F$ ，且在此温度下已维持了平均 8 至 16 小时，出口处玻璃的气泡计数为约每立方厘米 12 个。用这样的玻璃拉伸出的纤维具有典型的气泡计数，即每立方厘米气泡少于 5，且纤维化学组成如下：

玻 璃 配 方		
组 合	配方的重量	
SiO_2	59	
Al_2O_3	12.1	
Fe_2O_3	0.2	
CaO	22.6	
MgO	3.4	
Na	0.9	
TiO_2	1.5	

对具有上述组成和气泡计数的玻璃纤维以及用以生产纤维的熔融玻璃，进行各种物理性能测定，测得的典型值列于表 1。

表 I

物 理 性 能	
液线温度 (°F)	2 1 0 0
软化点 (°F)	1 6 4 6
折射率	1 . 5 7
密度	2 . 6 7
log 2 粘度之温度 (°F)	2 6 3 9
log 3 粘度之温度 (°F)	2 2 8 1
抗拉强度 (psi)	5 0 0 , 0 0 0

从玻璃纤维的形成考虑，由于在液相线温度和相应于log 3 . 0 粘度的温度间存在着 1 8 1 °F 之温差，使得新玻璃配方具有极好的性质。在这两个温度间需要有一段安全范围，避免了熔融玻璃在纤维拉伸过程中结晶。本发明推荐将液相线温度与log 3 温度差值保持在 1 5 0 °F 或更大。本玻璃软化点经测定为 1 6 4 6 °F，而 6 2 1 玻璃软化点为 1 5 4 5 °F。当然，含TiO₂量高的纤维，液相线——粘度关系曲线则没有所推荐配方的高。所以成形时更需要控制。

气 泡 计 数 试 验 熔 融 玻 璃

将铜 浸入位于出口处的熔融玻璃中，取出熔融玻璃样品。使熔融玻璃在 中冷却，然后取出退火，冷却至室温。将玻璃切割成

1 立方厘米体积的试样，用光学显微镜目测进行气泡计数。

玻 璃 纤 维

称重准备进行试验的玻璃纤维样品，把样品放在一个矩形耐热玻璃碟中，所有纤维纵面放置，然后使纤维浸没在与被测玻璃折射率相同的油中，采用聚焦光束从与纤维纵向轴正交方向投射到纤维上，如有气泡存在，其颜色较浅，计算气泡时，用下述等式再计算出每单位体积气泡含量。

$$\frac{\text{气泡数}}{\text{测试玻璃重}} \times \text{玻璃密度} = \text{每立方厘米气泡数}$$

用这种计算方法进行计算，如上述的新玻璃配方纤维的气泡计数为每立方厘米 5 个，熔炉中熔融玻璃气泡含量测定值为每立方厘米 10 至 12 个。

电 漏 泄 试 验

用下述方法测定本发明之玻璃纤维配方电漏泄特性，试样以树脂为基体。

用配备有 3 个单环形心轴以及缠绕拉紧控制机构的 V I C O 单环形纤维缠绕机器来制备试样，所用机器是美国佛蒙特州，Burlington 城，佛蒙特仪表公司的产品。

用 100 份 Epon 828 环氧树脂 [Shell Chemical]，85 份 Lindride-2 酞固化剂 [Lindaw Chemical]，3.6 份促进剂 D [Shell Chemical] 来制备树脂溶液，玻璃纤维以浸渍

树脂粗纱形式进行测试。玻璃纤维粗纱以一定速度从树脂浴通过，使树脂吸收量为28%至33%，然后将浸渍树脂粗纱绕在三个单环心轴上，得到三个缠绕着环氧树脂玻璃纤维的纤维环，该环氧树脂玻璃纤维含玻璃重为67%至72%，在固化炉中，制得的环在夹具上旋转时固化，温度为 $250 \pm 9^{\circ}\text{F}$ ，固化时间2小时。

将固化环切成半圆，以进行电漏泄试验之用。用细砂纸打磨半圆末端，除去微毛和纤维。

将三个试样放入湿气箱中，相对湿度为90%至100%，时间为 16 ± 0.5 小时，使达到检验所要求的状态。取出试样后，吸掉表面水，立刻（ 5 ± 2 分钟内）进行电漏泄性能测定。

采用1800伏，60周交流电源并与100伏特，60周电源相连。将试样放入一个隔离安全箱内，接通电源开关，测定通过空气的漏泄电流值，电压读数以毫伏计，从电源（Power supply）将1800伏电压加到测试环上，测试环电阻将只允许极小安培的电流流过（漏泄），电流流过电源分流电阻，阻值100,000 ohm，用并联在电阻器两端的伏特计读出电压值，根据测得的电阻值，电压值，用公式 $E = IR$ ，计算出漏泄安培。从净环漏泄值中减去空气漏泄值得环漏泄值，以毫微安（ $1 \times 10^{-6} \text{ AMP}$ ）计。

用照上述方法制备的本发明之新型玻璃纤维。进行上述电性能试验，电漏泄值小于2.8毫微安。用第2页所引用两个含 TiO_2 商品玻璃纤维进行上述电性能测定，电漏泄值为244毫微安和428毫微安，这两个数值表明，它们都不宜用作电路板增强纤维。这些商品玻璃纤维的气泡值大于5/立方厘米，一般在12至15范围内。

可以制备出前述配方的各种改性物而不会违反本发明之精神实质。最重要的是考虑配方应保证低纤维气泡计数和应具有前面提出的电性

能。在气泡计数的指导下，玻璃纤维中可使用 TiO_2 ，用量如权利要求书所述，所得的玻璃纤维可用作电气应用方面的支撑物或增强物。假若 TiO_2 含量较高，可用成形操作控制粘度-液相线关系曲线以防止玻璃析晶，那么，就能制造出适用于电气应用的纤维。在最佳实施方案中， TiO_2 含量为 1 至 1.8，我们发现，其粘度-液线温度关系能更好地满足玻璃成形和低气泡含量纤维，使具有优异的电性能。

本发明已用一些具体实施例加以描述，但除权利要求书中所述外，并不限于此。