



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I417263 B

(45) 公告日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 01 日

(21) 申請案號：100119822

(22) 申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 07 日

(51) Int. Cl. : C03C13/00 (2006.01)

(30) 優先權：2010/06/08 日本 2010-131185

(71) 申請人：日東紡績股份有限公司 (日本) NITTO BOSEKI CO., LTD. (JP)
日本

(72) 發明人：野中貴史 NONAKA, TAKASHI (JP)；菅野浩司 KANNO, HIROSHI (JP)；稻葉隆道 INABA, TAKAMICHI (JP)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

TW 200728226A

TW 200902462A

JP 2009-514772A

JP 2009-514773A

審查人員：簡昭莢

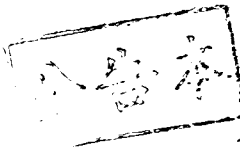
申請專利範圍項數：8 項 圖式數：2 共 0 頁

(54) 名稱

玻璃纖維

(57) 摘要

本發明為一種玻璃纖維，其特徵為：具有以總重量為基準，SiO₂ 含量為 57.0 ~ 63.0 重量%、Al₂O₃ 含量為 19.0 ~ 23.0 重量%、MgO 含量為 10.0 ~ 15.0 重量%、CaO 含量為 4.0 ~ 11.0 重量%，且 SiO₂、Al₂O₃、MgO 及 CaO 的合計含量為 99.5 重量%以上之組成。



發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100119822

※申請日：100年06月07日

※IPC分類：C03C 13/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

玻璃纖維

二、中文發明摘要：

本發明為一種玻璃纖維，其特徵為：具有以總重量為基準， SiO_2 含量為 57.0~63.0 重量%、 Al_2O_3 含量為 19.0~23.0 重量%、 MgO 含量為 10.0~15.0 重量%、 CaO 含量為 4.0~11.0 重量%，且 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 及 CaO 的合計含量為 99.5 重量%以上之組成。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種玻璃纖維，特別是關於一種高彈性玻璃纖維。

【先前技術】

過去以來，作為強度或彈性率優異的玻璃纖維用玻璃，已知有由 SiO_2 、 Al_2O_3 及 MgO 之玻璃組成物所構成之玻璃(S 玻璃)。然而從 1000 泊溫度及液相溫度的觀點看來，S 玻璃未必容易進行玻璃纖維的製造。此處，1000 泊溫度是指玻璃的熔融黏度為 1000 泊的時候的溫度、液相溫度是指降低熔融玻璃的溫度時，最初發生結晶析出的溫度。一般而言，在使玻璃的熔融黏度成為 1000 泊附近而進行紡絲的情況，能有效率地製造玻璃纖維，因此紡絲通常在 1000 泊溫度與液相溫度之間的溫度範圍(作業溫度範圍)進行。S 玻璃的該作業溫度範圍狹窄，熔融的玻璃即使在微小的溫度降低的影響下，也會容易發生結晶化(失透明)。因此，為了安定地進行紡絲，在玻璃纖維的製造步驟中，有必要以良好的精準度來控制紡絲條件。

就 S 玻璃的改良品而言，已知有含 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 及 CaO 的玻璃組成物(下述專利文獻 1 及專利文獻 2)。在專利文獻 1 中揭示了一種玻璃組成物，其係隨著液相溫度的降低，而使纖維化變得容易。另外，在專利文獻 2 中揭示了一種玻璃組成物，其係在約 1000 泊溫度的黏

度所對應的溫度(纖維化溫度)，與在液態玻璃及其一次結晶相間平衡存在的最高溫度(液相線)這兩個溫度之間的差距大。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻 1：日本特公昭 62-001337 號公報

專利文獻 2：日本特表 2009-514773 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

然而，本發明人等進行檢討的結果，上述文獻的玻璃組成物雖然具有廣達某種程度的作業溫度範圍，然而會有 1000 泊溫度及液相溫度高的情況，而未必容易製造玻璃纖維。另外還會有所得到玻璃纖維的彈性率不足的傾向。

於是，本發明鑑於這些先前技術的問題點而完成，目的為提供一種玻璃纖維，其製造容易，並且具有充足的彈性率。

[用於解決課題之方法]

為了達成上述目的，本發明之玻璃纖維，其特徵為具有：以總重量為基準， SiO_2 含量為 57.0～63.0 重量%、 Al_2O_3 含量為 19.0～23.0 重量%、 MgO 含量為 10.0～15.0 重量%、 CaO 含量為 4.0～11.0 重量%，且 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 及 CaO 的合計含量為 99.5 重量%以上之組成。藉由

具有這樣的組成，能夠降低 1000 泊溫度及液相溫度，因此容易由玻璃組成物進行製造。此外還加上具有充足的彈性率。

在上述玻璃纖維之組成中， SiO_2 含量與 Al_2O_3 含量的合計含量係以 77.0~85.0 重量%為佳。若該合計含量為 85.0 重量%以下，則能夠降低 1000 泊溫度及液相溫度，而容易由玻璃組成物進行製造。另一方面，若該合計含量為 77.0 重量%以上，則在玻璃中結晶析出的失透明現象難以發生，因此在其製造時變得容易進行紡絲。

另外，上述玻璃纖維之組成以 SiO_2 含量/ Al_2O_3 含量以重量比計係以 2.7~3.2 為佳。只要在這樣的範圍，則玻璃纖維其製造時的作業溫度範圍變廣，而且還會具有充足的彈性率。

另外，在上述玻璃纖維之組成中， MgO 含量與 CaO 含量的合計含量係以 16.0 重量%以上為佳。此情況，玻璃纖維其原料的玻璃組成物 1000 泊溫度及液相溫度低，此外還加上由於溶解玻璃的黏性降低，玻璃組成物變得容易熔融，因此更容易由玻璃組成物進行製造。

此外，在上述玻璃纖維之組成中， MgO 含量/ CaO 含量以重量比計係以 0.8~2.0 為佳。若該重量比為 2.0 以下，則液相溫度降低，因此能夠使製造時的作業溫度範圍變廣。另一方面，若該重量比為 0.8 以上，則玻璃纖維具有充足的彈性率。

本發明另外還提供一種玻璃纖維，具有滿足下述條件

之組成，在以 (a) SiO_2 含量 / (SiO_2 含量 + MgO 含量 + CaO 含量) $\times 100$ 、(b) MgO 含量 / (SiO_2 含量 + MgO 含量 + CaO 含量) $\times 100$ 、及 (c) CaO 含量 / (SiO_2 含量 + MgO 含量 + CaO 含量) $\times 100$ 為座標 ((a)、(b)、(c)) 所表示之 3 成分相圖之中，玻璃纖維的構成成分中的 SiO_2 、 MgO 、及 CaO 3 成分在由下述座標點圍住的範圍內：((a) = 81.0、(b) = 19.0、(c) = 0.0)、((a) = 71.0、(b) = 29.0、(c) = 0.0)、((a) = 71.0、(b) = 15.0、(c) = 14.0)、((a) = 81.0、(b) = 8.0、(c) = 11.0)。

本發明人等發現藉由使玻璃失透明時最初形成的結晶(失透明初相)成爲堇青石結晶，或堇青石與鈣長石之混合結晶，能夠抑制失透明速度。特別是在 Al_2O_3 設定爲 20 重量%附近的情況，由於滿足上述 3 成分相圖的條件，失透明初相成爲堇青石結晶，或堇青石與鈣長石之混合結晶。所以具有這種組成的玻璃纖維，在其製造時，即使在無法使作業溫度範圍變得足夠廣的情況，也不會發生失透明，而變得容易進行製造，而且具有充足的彈性率。

[發明之效果]

依據本發明，藉由具有特定的組成，可提供一種玻璃纖維、其製造容易，具有充足的彈性率。

【實施方式】

本實施形態之玻璃纖維之組成，其特徵爲含有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 及 CaO 之基本組成，而各成分含量在

下述範圍內。此外，含量係以玻璃纖維組成之總重量為基準而計。

(1) SiO_2 : 57.0 ~ 63.0 重量 %

(2) Al_2O_3 : 19.0 ~ 23.0 重量 %

(3) MgO : 10.0 ~ 15.0 重量 %

(4) CaO : 4.0 ~ 11.0 重量 %

(5) 上述 (1) ~ (4) 之合計 : 99.5 重量 % 以上

本實施形態之玻璃纖維由於具有上述組成，因此在由玻璃組成物進行製造時，能夠使作業溫度範圍充分變廣，同時還能夠具備與 S 玻璃同等的彈性率。具體而言，可將 1000 泊溫度定為 1385°C 以下 (典型而言為 1350°C 以下)，充分確保作業溫度範圍 (典型而言為 40°C 以上)，同時可有效地得到具有 95 GPa 以上的程度 (典型而言為 97 ~ 98 GPa) 的高彈性率之玻璃纖維。

若 SiO_2 含量以玻璃纖維組成之總重量為基準而計為 57.0 重量 % 以上，則可提升作為玻璃纖維的機械強度，且化學性質亦安定。另一方面，若為 63.0 % 重量以下，則 1000 泊溫度及液相溫度降低，因此容易製造玻璃纖維。特別是為了使 1000 泊溫度成為 1350°C 以下， SiO_2 含量以玻璃纖維組成之總重量為基準而計，係以 57.5 ~ 62.0 重量 % 為佳，以 58.0 ~ 61.0 重量 % 為較佳。

在 Al_2O_3 含量以玻璃纖維組成之總重量為基準而計為 19.0 重量 % 以上的情況，可使彈性率提高。另一方面，在 23.0 重量 % 以下的情況，液相溫度會降低，因此能夠使作

業溫度範圍變廣。Al₂O₃ 含量以玻璃纖維組成之總重量為基準而計，係以 19.5~22.0 重量%為佳，以 20.0~21.0 重量%為較佳。

在 MgO 含量以玻璃纖維組成之總重量為基準而計為 10.0 重量%以上的情況，可使玻璃纖維的彈性率提高。另一方面，15.0 重量%以下的情況，液相溫度會降低，因此能夠使作業溫度範圍變廣。MgO 含量以玻璃纖維組成之總重量為基準而計，係以 11.0~14.0 重量%為佳，以 11.5~13.0 重量%為較佳。

若 CaO 含量以玻璃纖維組成之總重量為基準而計為 4.0~11.0 重量%，則容易製造玻璃纖維。亦即，在 CaO 含量以玻璃纖維組成之總重量為基準而計為 4.0 重量%以上的情況，液相溫度會降低，因此能夠使作業溫度範圍變廣。另一方面，在 11.0 重量%以下的情況，可降低 1000 泊溫度及液相溫度。此外，若 CaO 含量為 11.0 重量%以上，則會有玻璃組成物的液相溫度變高的情形，因此 CaO 含量以玻璃纖維組成之總重量為基準而計，係以 5.5~10.5 重量%為佳，以 7.0~10.0 重量%為較佳。

此外，由於在 SiO₂、Al₂O₃、MgO 及 CaO 的合計含量以玻璃纖維組成之總重量為基準而計為未滿 99.5 重量%時，其他雜質成分含量相對變多，因此無法確保玻璃纖維製造時的作業溫度範圍，或所得到玻璃纖維的彈性率。因此上述合計含量以玻璃纖維組成之總重量為基準而計，係以 99.7 重量%以上為佳，以 99.8 重量%以上為較佳。

在玻璃纖維之組成中， SiO_2 含量(定為 A)與 Al_2O_3 含量(定為 B)的合計含量(A+B)，係以 77.0~85.0 重量%為佳，以 78.0~82.0 重量%為較佳。若 A+B 為 85.0 重量%以下，則能夠充分降低玻璃的熔融溫度，而容易進行紡絲。另外，若 A+B 為 77.0 重量%以上，則在玻璃中結晶析出的失透明現象變得難以發生，因此在製造玻璃纖維時容易進行紡絲。此外，為了使 1000 泊溫度成為 1350°C 以下，A+B 係以 81.0 重量%以下為佳。進一步而言，為了使液相溫度成為 1300°C 以下，A+B 係以 80.0 重量%以下為佳。

在玻璃纖維之組成中， SiO_2 含量/ Al_2O_3 含量(定為 A/B)之重量比而計係以 2.7~3.2 為佳，以 2.9~3.1 為較佳。若 A/B 為 3.2 以下，則可得到具有高彈性率的玻璃纖維。另外，若該重量比為 2.7 以上，則可使液相溫度降低，同時能抑制失透明現象。

在玻璃纖維之組成中， MgO 含量(定為 C)與 CaO 含量(定為 D)的合計含量(C+D)，係以 16.0 重量%以上為佳，在 C+D 為 16.0 重量%以上的情況，可使 1000 泊溫度及液相溫度降低，加上使玻璃組成物變得容易熔融，此外還可使黏性降低，因此能夠使玻璃纖維的製造變得容易。因此，(C+D)係以 18.0 重量%以上為較佳。

在玻璃纖維之組成中， MgO 含量/ CaO 含量(定為 C/D)以重量比而計係以 0.8~2.0 為佳，以 1.0~1.8 為更佳。若 C/D 為 2.0 以下，則由於液相溫度降低，因此能夠使作

業溫度範圍變廣，例如可確保作業溫度範圍在 40℃ 以上。另一方面，若 C/D 為 0.8 以上，則可提高所得到玻璃纖維的彈性率。

另外如上述般，依據本發明人等這次新發現的見解，含有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 及 CaO 的玻璃的失透明速度，會受到失透明初相的種類所影響。亦即，在失透明初相為堇青石結晶，或堇青石與鈣長石之混合結晶的情況中，與其他結晶的情況相比，在液相溫度較不易有結晶析出。因此，在將此組成的熔融玻璃加以紡絲的情況，可抑制在玻璃纖維的製造中所發生的斷裂等問題，而能夠安定地進行紡絲。

由這樣的觀點看來，本實施形態之玻璃纖維係以具有滿足下述條件之組成爲佳：在以 (a) SiO_2 含量 / (SiO_2 含量 + MgO 含量 + CaO 含量) $\times 100$ 、(b) MgO 含量 / (SiO_2 含量 + MgO 含量 + CaO 含量) $\times 100$ 、(c) CaO 含量 / (SiO_2 含量 + MgO 含量 + CaO 含量) $\times 100$ 爲座標，並以 ((a)、(b)、(c)) 所表示之 3 成分相圖之中，該玻璃纖維的構成成分中的 SiO_2 、 MgO 、及 CaO 之 3 成分，在由下述座標點圍住的範圍內：((a) = 81.0、(b) = 19.0、(c) = 0.0)、((a) = 71.0、(b) = 29.0、(c) = 0.0)、((a) = 71.0、(b) = 15.0、(c) = 14.0)、及 ((a) = 81.0、(b) = 8.0、(c) = 11.0)。 Al_2O_3 含量爲 19.0 ~ 23.0 重量%，特別是在 20 重量%附近的情況，具有這種組成的玻璃纖維用玻璃組成物，失透明初相會成爲堇青石結晶，或堇青石與鈣長石之混合結晶，因此進一步在玻璃

纖維的製造方面為有利的。

此外，在 Al_2O_3 未滿 19.0 重量%的情況，在 SiO_2 、 MgO 、 CaO 的 3 成分相圖中，會有失透明初相無法成為堇青石結晶，或堇青石與鈣長石之混合結晶的情形。為了使失透明初相為堇青石結晶， Al_2O_3 含量以總重量為基準而計係以 19.5 重量%以上為佳。

本實施形態之玻璃纖維，係以將 SiO_2 、 MgO 、 CaO 及 Al_2O_3 含量定為上述條件，再加上定為使失透明初相成為堇青石結晶，或堇青石與鈣長石的混合結晶之組成為較佳。此處，對於使失透明初相成為堇青石結晶，或堇青石與鈣長石的混合結晶之組成，於以下作說明。圖 1 表示玻璃纖維中 SiO_2 、 MgO 及 CaO 這 3 成分的組成之組成圖。在圖 1 中，點 X 表示 $(\text{SiO}_2, \text{MgO}, \text{CaO}) = (81.0 \text{ 重量}\%, 19.0 \text{ 重量}\%, 0.0 \text{ 重量}\%)$ 之點，點 Y 表示 $(\text{SiO}_2, \text{MgO}, \text{CaO}) = (71.0 \text{ 重量}\%, 29.0 \text{ 重量}\%, 0.0 \text{ 重量}\%)$ 之點。另外，點 Z 表示 $(\text{SiO}_2, \text{MgO}, \text{CaO}) = (71.0 \text{ 重量}\%, 15.0 \text{ 重量}\%, 14.0 \text{ 重量}\%)$ 之點，點 W 表示 $(\text{SiO}_2, \text{MgO}, \text{CaO}) = (81.0 \text{ 重量}\%, 8.0 \text{ 重量}\%, 11.0 \text{ 重量}\%)$ 之點。亦即失透明初相為堇青石結晶，或堇青石與鈣長石的混合結晶之組成，滿足在由點 X、Y、Z 及 W 圍住的四角形範圍內的條件。

此外，在上述點 X、Y、Z、W 中的各成分之重量%係以玻璃纖維的 SiO_2 、 MgO 及 CaO 之 3 成分合計定為 100 重量%時的含量來表示。附帶一提的是，玻璃纖維之組成除了 SiO_2 、 MgO 及 CaO 以外的成分，還至少含 Al_2O_3 ，

因此圖 1 所示的各成分含量與實際含量相異。

例如在玻璃纖維之組成中， Al_2O_3 含量為以總重量為基準而計為 20.0 重量%的情況，在點 X、Y、Z、W 實際的玻璃纖維組成中，各成分 SiO_2 、 MgO 及 CaO 的含量為上述數值乘以 0.8 之值。圖 2 表示在 Al_2O_3 以總重量為基準而計為 20.0 重量%的情況下， SiO_2 、 MgO 及 CaO 之 3 成分組成之組成圖。具體而言，玻璃纖維之組成滿足的條件為：以玻璃纖維組成之總重量為基準，在 Al_2O_3 含量為 20.0 重量%， SiO_2 含量為 56.8~64.8 重量%， MgO 含量為 6.4~23.2 重量%， CaO 含量為 0.0~11.2 重量%的範圍內而由點 X、Y、Z、W 及 V 圍住的區域內。此外，在此組成圖中上述 3 成分組成之區域會隨著 Al_2O_3 含量而改變。

本實施形態之玻璃纖維之組成，基本上含有 SiO_2 、 MgO 、 CaO 及 Al_2O_3 ，並出具有上述特徵組成，然而甚至還可含有其他成分，例如各成分的原料中已經含有，或不可避免地混入等。其他成分可列舉 Na_2O 等鹼金族氧化物、 Fe_2O_3 、 Na_2O 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 MoO_2 、 Cr_2O_3 等。該等其他成分合計含量以總重量為基準而計，可為未滿 0.5 重量%，宜為未滿 0.3 重量%，以含有未滿 0.2 重量%為較佳。

此外，本實施形態之玻璃纖維，特別為了謀求兼顧機械強度與紡絲性的提升而進行玻璃組成的微調等，亦可含有 Fe_2O_3 與鹼金族氧化物合計 0.4 重量%以下，宜為 0.01 重量%以上未滿 0.3 重量%。另外，在此情況中， Fe_2O_3 含

量係以 0.01 重量%以上未滿 0.3 重量%為佳，以 0.03 重量%以上未滿 0.2 重量%為較佳。

上述玻璃纖維可由玻璃組成物製造。玻璃纖維可為玻璃纖維單絲、由複數個玻璃纖維單絲所構成的玻璃纖維股、對於玻璃纖維股實施撚絲所得到的玻璃纖維紗的任一形態。玻璃纖維的單絲纖維徑可定為例如 $3 \sim 30 \mu\text{m}$ ，玻璃纖維股可藉由將該單絲例如 $50 \sim 8000$ 根加以集束而得到。另外，玻璃纖維紗可藉由對於該玻璃纖維股實施例如 13 次/25mm 或其以下的撚絲而製造。此外，玻璃纖維亦能夠以在紙或塑膠製的芯材的周圍纏繞 $10 \sim 200\text{km}$ 左右的捲絲體的形式提供，或能夠以切斷成為 1 英吋左右的玻璃纖維(玻璃纖維切股等)的形式提供。另外，使用本實施形態之玻璃纖維，還能夠以玻璃纖維織物、編物、不織布、氈、組合物、粗紗、粉等的形式提供。另外，本實施形態之玻璃纖維可單獨使用，然而亦可將周知的市售玻璃纖維或碳纖維、芳綸纖維、陶瓷纖維等的 2 種以上組合使用。

玻璃纖維之製造方法可採用再熔融法、直接熔融法等周知的方法。在該等周知的方法中，通常藉由以高速將熔融後的玻璃組成物由數百至數千個鉑管嘴拉出，以使玻璃組成物纖維化，而得到玻璃纖維。

此外，本實施形態所關連之玻璃纖維的截面形狀，不全部都是通常的圓形，亦可為橢圓、長橢圓、繭型的扁平截面纖維、或星型、四角形、三角形等特殊形狀截面纖

維。特別是在玻璃纖維為扁平截面纖維或特殊形狀截面纖維的情況，會有必要以較高黏度進行紡絲。因此，只要組成可使玻璃的失透明初相成為堇青石結晶，或堇青石與鈣長石之混合結晶，則即使在高黏度亦即低溫之下，熔融玻璃的結晶也難以析出，而能夠安定地製造玻璃纖維。

亦即，在玻璃纖維為扁平截面纖維或特殊形狀截面纖維的情況中，為了使製造容易並且具有充足的彈性率，係以滿足下述(1)~(2)的條件為佳。進一步而言，為了更安定地進行玻璃纖維紡絲，係以滿足下述(3)個條件為佳。

(1)玻璃纖維之組成以總重量為基準， SiO_2 含量為 57.0~63.0 重量%， Al_2O_3 含量為 19.0~23.0 重量%， MgO 含量為 10.0~15.0 重量%， CaO 含量為 4.0~11.0 重量%，

(2) SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 及 CaO 的含量合計為 99.5 重量%以上，

(3)具有滿足下述條件之組成：在以(a) SiO_2 含量 / (SiO_2 含量 + MgO 含量 + CaO 含量) × 100、(b) MgO 含量 / (SiO_2 含量 + MgO 含量 + CaO 含量) × 100、(c) CaO 含量 / (SiO_2 含量 + MgO 含量 + CaO 含量) × 100 為座標，並以((a)、(b)、(c))所表示之 3 成分相圖之中， SiO_2 、 MgO 及 CaO 之 3 成分在由下述座標點圍住的範圍內：((a) = 81.0、(b) = 19.0、(c) = 0.0)、((a) = 71.0、(b) = 29.0、(c) = 0.0)、((a) = 71.0、(b) = 15.0、(c) = 14.0)、及((a) = 81.0、(b) = 8.0、(c) = 11.0)。

此外，在扁平截面纖維或特殊形狀截面纖維的情況中，換算纖維徑係以 $3 \sim 30 \mu\text{m}$ 為佳，以 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 為較佳。另外，特別是在扁平截面纖維的情況中，扁平率係以 $2 \sim 8$ 為佳，以 $3 \sim 7$ 為較佳。此處，換算纖維徑是指纖維截面積相同的圓形截面纖維的直徑，扁平率是指假想一個與玻璃纖維截面外切的最小面積長方形時，此長方形的長邊與短邊之比(長邊/短邊)。

然後，藉由上述方法所得到的玻璃纖維可適用於各種用途。例如可適用於產業用資材或汽車零件材料等所使用的 FRP、FRTP 用玻璃纖維、或電子材料的印刷電路板用層合板之玻璃纖維補強材。

另外，藉由將本實施形態之玻璃纖維使用於強化材(基質樹脂)，可製造出玻璃纖維複合材。玻璃纖維複合材之製造方法會隨著所使用的基質樹脂而不同。在使用熱塑性樹脂的情況，藉由可沖壓片材成形法、射出成形法、浸漬法等技術，可製造出玻璃纖維複合材。熱塑性樹脂可採用例如聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂、聚苯乙烯樹脂、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯 (ABS) 樹脂、甲基丙烯酸樹脂、氯乙烯樹脂、聚醯胺樹脂、聚縮醛樹脂、聚對苯二甲酸乙二酯 (PET) 樹脂、聚對苯二甲酸丁二酯 (PBT) 樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚苯硫醚 (PPS) 樹脂、聚醚醚酮 (PEEK) 樹脂、液晶聚合物 (LCP) 樹脂、氟樹脂、聚醚醯亞胺 (PEI) 樹脂、聚芳酯 (PAR) 樹脂、聚砜 (PSF) 樹脂、聚醚砜 (PES) 樹脂、聚醯胺醯亞胺 (PAI) 樹脂等。

另一方面，玻璃纖維複合材用的基質樹脂在使用不飽和聚酯樹脂、乙烯酯樹脂、環氧樹脂、三聚氰胺樹脂、酚樹脂等熱硬化性樹脂的情況，可採用手積法、噴佈法、樹脂轉移成形(RTM)法、片狀模塑料(SMS)法、塊狀模塑料(BMC)法、擠出法、單絲捲繞法、注入法等製造方法。

在玻璃纖維複合材料中，除了基質樹脂以外，強化材還可採用水泥、砂漿、混凝土、柏油、金屬、碳、陶瓷、天然橡膠、合成橡膠等。

使用玻璃纖維之玻璃纖維複合材料，可使用作為以下所述般各種用途的材料。例如在航空設施用途方面，可使用於飛機用基材、內裝材、防震材等，在車載相關用途方面，可使用於制震補強材、保險桿、引擎護板、擋泥板、車頂材、車體、尾翼、消音過濾器、防撞板、散熱器、正時皮帶等。另外，在船舶相關用途方面，可使用於汽艇、帆船、漁船等，在建設·土木·建材相關用途方面，可使用於裝飾壁、透光天花板·照明燈外殼、表面貼布、防蟲網、捲簾、帳篷用膜材、背光看板、採光用波板·平板·折版、混凝土防蝕補強材、外壁補強材、塗膜防水材、防煙垂壁、不可燃透明隔壁、投影幕、道路補強材、浴缸、浴廁單元等，在休閒運動相關用途方面，可使用於釣竿、網球拍、高爾夫球杆、滑雪板、安全帽等。另外，在電子機器相關用途方面，可使用於印刷電路板、絕緣板、端子板、IC用基板、電子機器外殼材、電子零件用封裝材、光學機器外殼材、光學零件用封裝材、絕緣支持體等，在

工業施設相關用途方面，可使用於風車翼片、玻璃濾袋、不可燃絕熱材的外覆材料、膠結砂輪的補強材、鋁過濾器等，在農業相關用途方面，可使用於塑料溫室、農業用桿材、儲料桶槽等。另外，上述玻璃纖維複合材，亦可使用作為周知的纖維強化複合材料的強化材。

[實施例]

以下針對本發明適合的實施例作進一步詳細說明，而本發明並不受該等實施例所限定。

[玻璃纖維用玻璃組成物之調製及其評估]

調合玻璃原料使其成為表 1、2 及 3 所示的組成，以基本組成爲 $\text{SiO}_2(\text{A})$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{B})$ 、 $\text{MgO}(\text{C})$ 及 $\text{CaO}(\text{D})$ 的組成之玻璃組成物進行熔融紡絲，得到纖維徑 $13\ \mu\text{m}$ 之玻璃纖維。此外，所得到的玻璃纖維係具有與原料的玻璃組成物同等的組成。然後針對各玻璃纖維，分別求得製造時 1000 泊溫度、液相溫度及作業溫度範圍，同時評估耐失透明性，分析失透明初相的結晶，另外還測定最後所得到的玻璃纖維的彈性率。將所得到的結果與組成一起揭示於表 1、2 及 3。該等特性係藉由下述評估方法求得。

(1)1000 泊溫度：使用熔融在鉑坩鍋中的各個玻璃組成的玻璃，改變玻璃的熔融溫度同時以旋轉式 B 型黏度計連續測定黏度，將黏度爲 1000 泊的時候所對應的溫度定爲 1000 泊溫度。黏度的測定係以 JIS Z8803-1991 爲基準

進行測定。

(2)液相溫度：將各個玻璃組成的玻璃粉碎物置入鉑舟中，以設定 1000℃ 至 1500℃ 的溫度梯度的管狀電爐進行加熱。將結晶析出的溫度定為液相溫度。

(3)作業溫度範圍：由(1000 泊溫度)－(液相溫度)計算出。

(4)彈性率：彈性率係以超音波法進行測定。測定在玻璃塊中傳遞的超音波(縱波音速、橫波音速)；由玻璃的比重、縱波音速、橫波音速之值計算出彈性率。

(5)耐失透明性的評估：使各個玻璃組成物 1000 泊溫度以上熔融之後，在低於液相溫度 $150^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$ 的溫度放置 6 小時。接下來，觀察在此玻璃組成物之表面及內部所發現到的結晶狀況，並以 3 階段進行評估。A 表示沒有結晶析出。B 表示在表面的一部分有結晶析出。C 表示在表面及內部有結晶析出。

(6)失透明初相之結晶種：使用測定了液相溫度的試樣，將所析出的結晶初相部加以粉碎，並以 X 射線繞射裝置進行分析，而鑑定出結晶種。此外，表 1~3 的失透明初相的結晶種依照下述記載。表中，在表示有 2 種以上的結晶種的情況下，則表示可確認兩種結晶種混合存在。

COR：堇青石(Cordierite)

ANO：鈣長石(Anorthite)

PYR：輝石(Pyroxene)

MUL：富鋁紅柱石(Mullite)

TRI：鱗石英(Tridymite)

SPI：尖晶石(Spinel)

FOR：鎂橄欖石(Forsterite)

CRI：白矽石(Cristobalite)

CAS：CAS(Calcium · Alminiumn · Silicate)

此外，表 1 所示的試樣 1~19，分別相當於實施例，表 2 及 3 所示的試樣 20~44，分別相當於比較例。然後，表 3 的試樣 36~39 對應於日本特公昭 62-001337 號公報所揭示的實施例 2~5 之玻璃組成物。另外，表 3 的試樣 40~44，分別對應於日本特表 2009-514773 號公報所揭示的實施例 1、4、7、14、15 之玻璃組成物。

進一步將實施例 5 與 9 的組成之熔融玻璃加以紡絲，得到換算纖維徑 $15\mu\text{m}$ 、扁平率為 4，而截面形狀為長橢圓形之扁平截面玻璃纖維。其結果，可確認兩個試樣皆為紡絲作業性優異。

[表 1]

試樣 組成(wt%) 物性	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
SiO ₂ (A)	60.2	60.2	60.2	60.1	58.1	58.1	58.7	59.1	58.7	58.2	58.1	59.2	59.1	59.1	62.2	61.2	58.2	58.6	58.6
Al ₂ O ₃ (B)	21.1	20.1	20.1	20.1	20.1	20.1	20.1	20.1	20.6	21.1	20.6	20.1	21.1	20.1	21.1	21.1	20.8	20.6	20.6
MgO(C)	12.1	13.1	12.1	10.1	12.1	13.1	12.6	12.1	12.1	12.1	12.6	12.6	12.1	13.1	12.1	12.1	12.1	11.6	12.6
CaO(D)	6.6	6.5	7.5	9.5	9.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.0	7.5	7.5	4.6	5.6	9.0	9.0	8.0
Fe ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1
Ni ₂ O	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1
液相溫度 (°C)	1305	1286	1271	1238	1223	1241	1241	1254	1246	1268	1262	1262	1286	1262	1357	1325	1242	1249	1259
1000 泊溫度 (°C)	1346	1331	1338	1343	1302	1301	1311	1322	1318	1314	1308	1319	1330	1317	1381	1359	1315	1321	1316
作業溫度範圍 (°C)	41	45	67	105	79	60	70	68	72	46	46	57	44	55	24	34	73	72	57
彈性率 (GPa)	98	97	96	95	98	98	98	97	97	98	98	97	97	98	96	97	98	97	98
耐失透明性	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
失透明初相	COR	COR	COR	COR ANO	COR ANO	COR ANO	COR ANO	COR ANO	COR	COR	COR	COR	COR	COR	COR	COR	COR ANO	COR ANO	COR ANO

[表 2]

試樣 組成(wt%) 物性	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
	SiO ₂ (A)	62.1	60.1	60.2	64.9	58.0	55.1	60.2	65.2	60.2	55.1	50.1	40.2	60.1	55.1	50.2
Al ₂ O ₃ (B)	18.1	18.1	18.1	24.9	24.0	15.1	15.1	15.1	15.1	15.1	20.1	20.1	25.1	25.1	25.1	18.1
MgO(C)	15.1	14.1	14.6	9.9	6.0	15.1	15.1	10.1	5.1	20.1	20.1	20.1	10.1	5.1	15.1	15.1
CaO(D)	4.5	7.5	7.0	0.0	12.0	14.5	9.5	9.6	19.6	9.6	9.6	19.6	4.8	14.6	9.6	6.6
Fe ₂ O ₃	0.1	0.1	0.1	0.3	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
Na ₂ O	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0
液相溫度 (°C)	1289	1268	1271	1465	1360	1261	1300	1316	1184	1378	1363	>1400	1382	>1400	1295	1294
1000 泊溫度 (°C)	1337	1310	1303	1470	1373	1200	1279	1386	1332	1175	1138	979	1392	1338	1207	1305
作業溫度範圍 (°C)	48	42	32	5	13	-61	-21	70	148	-203	-225	-	10	-	-88	11
彈性率 (GPa)	98	98	98	95	94	100	99	92	91	104	107	112	97	96	105	98
耐失透性	C	C	C	C	C	C	C	A	A	C	C	C	A	C	C	C
失透明初相	COR PYR	PYR	PYR	MUL	ANO	ANO	PYR	CRI	CAS	FOR PYR	FOR	SPI FOR	COR	ANO	SPI	COR PYR

[表 3]

試樣 組成(wt%) 物性	36	37	38	39	40	41	42	43	44
SiO ₂ (A)	48.0	54.0	67.0	55.0	62.6	63.0	62.3	65.0	64.0
Al ₂ O ₃ (B)	28.0	34.0	21.0	24.0	18.5	20.0	17.3	15.0	20.0
MgO(C)	16.0	4.0	4.0	5.0	9.5	11.3	8.0	6.0	11.0
CaO(D)	8.0	8.0	8.0	16.0	8.5	4.8	11.6	14.0	4.0
Fe ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.2	0.2	0.0	0.0
Na ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.7	0.7	0.7	0.0	1.0
液相溫度 (°C)	1390	1397	1313	1318	1238	1279	1261	1301	1316
1000 泊溫度 (°C)	1196	1405	1501	1330	1366	1379	1348	1376	1398
作業溫度範圍 (°C)	-194	8	188	12	128	100	87	75	82
彈性率 (GPa)	107	98	89	96	93	95	92	90	94
耐失透明性	C	C	A	C	A	A	B	A	A
失透明初相	SPI COR	MUL	ANO CAS	ANO CAS	ANO CAS	COR	ANO CAS	ANO CAS	COR

如表 1~3 所示般，可確認實施例的試樣 1~19 在與比較例的試樣 20~44 相比之下，1000 泊溫度及液相溫度兩者都降低，同時能夠得到較廣的作業溫度範圍，而且還得到較高的彈性率。

【圖式簡單說明】

圖 1 表示玻璃纖維之 SiO₂、MgO 及 CaO 3 成分組成之組成圖。

圖 2 表示在將玻璃纖維之 Al₂O₃ 含量固定於 20 重量% 的情況下，SiO₂、MgO 及 CaO 3 成分組成之組成圖。

七、申請專利範圍

1. 一種玻璃纖維，其特徵為：具有以總重量為基準，
SiO₂ 含量為 57.0~63.0 重量%、Al₂O₃ 含量為 19.0~
23.0 重量%、MgO 含量為 10.0~15.0 重量%、CaO 含量為
5.5~11.0 重量%，且 SiO₂、Al₂O₃、MgO 及 CaO 的合計
含量為 99.5 重量%以上，SiO₂ 含量/Al₂O₃ 含量以重量比
計為 2.7~3.2、MgO 含量/CaO 含量以重量比計為 0.8~
2.0 之組成。

2. 如申請專利範圍第 1 項之玻璃纖維，其係具有 SiO₂
含量為 57.0~62.0 重量%。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之玻璃纖維，其係具有
SiO₂ 含量/Al₂O₃ 含量以重量比計為 2.7~3.1 之組成。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項中任一項之玻璃纖維，
其係具有 SiO₂ 含量與 Al₂O₃ 含量的合計含量為 77.0~
85.0 重量%之組成。

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項中任一項之玻璃纖維，
其係具有 MgO 含量與 CaO 含量的合計含量為 16.0 重量%
以上之組成。

6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項中任一項之玻璃纖維，
其係進一步再含有 Fe₂O₃ 與鹼金屬氧化物，且具有 Fe₂O₃
含量與鹼金屬氧化物含量之合計含量為 0.4 重量%以下之
組成。

7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項中任一項之玻璃纖維，
其係具有滿足下述條件之組成：

在以 (a) SiO_2 含量 / (SiO_2 含量 + MgO 含量 + CaO 含量) \times 100、(b) MgO 含量 / (SiO_2 含量 + MgO 含量 + CaO 含量) \times 100、及 (c) CaO 含量 / (SiO_2 含量 + MgO 含量 + CaO 含量) \times 100 為座標，並以 ((a)、(b)、(c)) 所表示之 3 成分相圖之中， SiO_2 、 MgO 及 CaO 之 3 成分在由下述座標點圍住的範圍內，

$$((a) = 81.0, (b) = 19.0, (c) = 0.0),$$

$$((a) = 71.0, (b) = 29.0, (c) = 0.0),$$

$$((a) = 71.0, (b) = 15.0, (c) = 14.0), \text{ 及 } ((a) = 81.0, (b) = 8.0, (c) = 11.0)。$$

8. 如申請專利範圍第 1 或 2 項中任一項之玻璃纖維，其中具有前述組成之玻璃的失透明初相為堇青石結晶，或堇青石與鈣長石之混合結晶。

圖 1

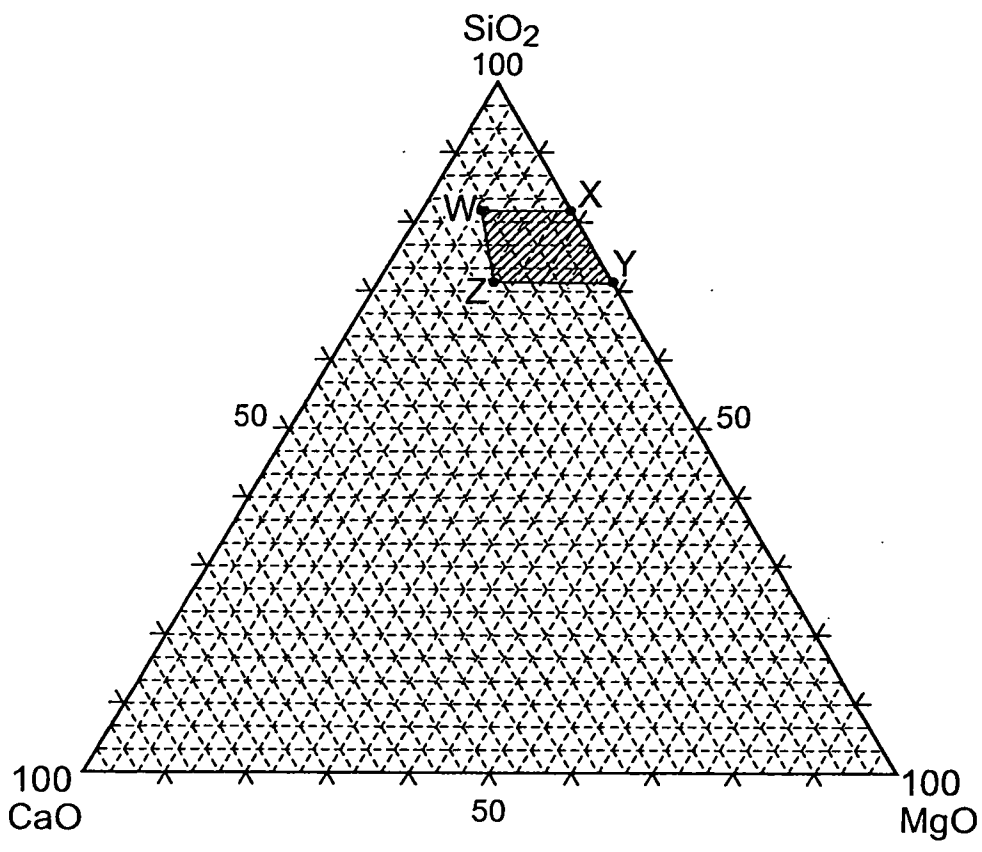


圖 2

