

# 發明專利說明書

**公告本**

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96148977

※申請日期：96年12月20日

※IPC分類：C03C 3/087 (2006.01)

**一、發明名稱：**

C08J 5/08 (2006.01)

C03B 37/028 (2006.01)

(中) 能夠強化有機及/或無機材料的玻璃束

(英) Glass strands capable of reinforcing organic and/or inorganic materials

**二、申請人：(共 1 人)**

1. 姓名：(中) 聖戈本技術材料歐洲公司

(英) SAINT-GOBAIN TECHNICAL FABRICS EUROPE

代表人：(中) 1. 雷尼 穆勒

(英) 1. MULLER, RENE

地址：(中) 法國善貝里佛拉茲大道 130 號

(英) 130 Avenue des Follaz, 73000 Chambéry, France

國籍：(中英) 法國 FRANCE

**三、發明人：(共 2 人)**

1. 姓名：(中) 安娜 貝德侯

(英) BERTHEREAU, ANNE

國籍：(中) 法國

(英) FRANCE

2. 姓名：(中) 艾曼紐 里康得

(英) LECOMTE, EMMANUEL

國籍：(中) 法國

(英) FRANCE

**四、聲明事項：**◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 法國 ; 2006/12/22 ; 0655867  有主張優先權

### 五、中文發明摘要

發明之名稱：能夠強化有機及/或無機材料的玻璃束

本發明係關於一種玻璃束，其化學組成係實質地不含氧化硼且包含下列組成分，其含量係在下面所界定以重量百分比表出的限值內：

SiO <sub>2</sub>	55 至 65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9 至 16
CaO	15 至 26
MgO	1 至 5
BaO+SrO	0.5 至 5
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O+Li <sub>2</sub> O	0 至 2
TiO <sub>2</sub>	0 至 1
ZnO	0 至 2
ZrO <sub>2</sub>	0 至 2。

本發明也關於包括此等束的複合料。

### 六、英文發明摘要

發明之名稱：

#### **GLASS STRANDS CAPABLE OF REINFORCING ORGANIC AND/OR INORGANIC MATERIALS**

The invention relates to a glass strand, the chemical composition of which is substantially free of boron oxide and comprises the following constituents, in the limits defined below expressed as percentages by weight:

SiO <sub>2</sub>	55 to 65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9 to 16
CaO	15 to 26
MgO	1 to 5
BaO + SrO	0.5 to 5
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O + Li <sub>2</sub> O	0 to 2
TiO <sub>2</sub>	0 to 1
ZnO	0 to 2
ZrO <sub>2</sub>	0 to 2.

It also relates to composites comprising such strands.

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

## 九、發明說明

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於玻璃束或纖維，特別是欲用於強化有機及/或無機材料且能夠用為紡織束者，此等束能夠以下述方法製造，該方法包括將來自位於襯套底部的孔的熔融玻璃流機械地拉細，且通常經由電阻加熱。

本發明更特別地關於具有一特別有利新穎組成的玻璃束。

### 【先前技術】

玻璃強化束的領域係玻璃工業的一特殊領域。此等束係從特定玻璃組成物製造，使用的玻璃必須能夠經使用上述方法拉絲成為直徑在數微米的細絲形式，且必須能使形成的束特別滿足彼等的強化作用。因此最常用的玻璃強化束為從彼等的組成係從  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  三元相圖衍生的組成物形成的束，其液相線溫度為  $1170^\circ\text{C}$ 。此等束被賦予“E-玻璃”束的名字，其原型係說明於專利公告案 US-A-2 334 961 和 US-A-2 571 074 中，彼等束具有主要基於氧化矽，氧化鋁，石灰，和硼酐的組成物。後述化合物，於 E-玻璃的玻璃組成中實際為從 5 至 13% 範圍的含量，係加入作為氧化矽的替代物用以減低所形成的玻璃之液相線溫度以使玻璃更容易熔化。術語“液相線”，以  $T_{liq}$  標記，係在處於熱力學平衡時的系統中，出現最耐火的晶體時之溫度。液相線溫度因此給出一限值，低於此限值可

能使玻璃纖維化。成形邊際係經定義為介於玻璃的黏度為 1000 泊 (100 Pa.s) 時之溫度 (於此溫度下玻璃通常可纖維化) 與液相線溫度之間的差值。E-玻璃束的進一步特徵在於有限的鹼金屬氧化物 (主要為  $\text{Na}_2\text{O}$  及 / 或  $\text{K}_2\text{O}$ ) 含量。

申請案 WO 96/39362 述及不包含硼和氟兩者的組成物，其基本上係從包含少量氧化鈦 (少於 0.9%) 的  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$  四元系統所形成。

由玻璃纖維強化的複合料之機械性質係部份決定於在要強化的聚合物基質內纖維分布的均勻性。因此能夠擁有核驗此等分布的均勻性之方法 (若可能時，非破壞性方法) 和適合於執行該方法的玻璃組成似乎是重要的。

### 【發明內容】

本發明的一項目的為提供一種玻璃組成物，其有利地具有低成本，具有良好的成形性且使其能夠得到具有耐高溫 and 耐酸性質之玻璃束，其機械強度較 E-玻璃有充分地改良及 / 或相似於在申請案 WO 96/39362 中所述玻璃所具機械強度；該組成物可讓非破壞性方法用於核驗在要強化的聚合物基質內之纖維分布均勻性。

本發明另一項目地為提供玻璃組成物，其在熔化時引起很少的對環境有害之揚塵 (fly-off)。

於此目的，本發明目的為一種玻璃束，其化學組成實質地不含氧化硼且包含下列組成分，其含量係在下面所界

定以重量百分比表出的限值內：

SiO <sub>2</sub>	55 至 65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9 至 16
CaO	15 至 26
MgO	1 至 5
BaO+SrO	0.5 至 5
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O+Li <sub>2</sub> O	0 至 2
TiO <sub>2</sub>	0 至 1
ZnO	0 至 2
ZrO <sub>2</sub>	0 至 2。

氧化矽係一種作為玻璃網絡成形劑的氧化物，且在玻璃穩定化中扮演重要角色。在前面界定的限值內，當此組成分的百分比低於 55% 時，所得玻璃不夠黏稠且在纖維化過程中很容易反玻化。高於 65% 的含量時，玻璃會變得非常黏稠而難以熔化。因此，氧化矽含量較佳地為低於 63% 且特佳地低於 62%。由於氧化矽在耐酸腐蝕性中扮演重要的有益角色，其含量較佳地要大於 58%，或甚至 59% 且甚至至 60% 或 61%。特佳的協調為選擇在 60（或 61）與 62% 之間的氧化矽含量。

氧化鋁也於本發明玻璃中構成網絡形成劑且對於彼等的穩定性中扮演根本角色。在根據本發明界定的限值範圍內，低於 9% 的含量會導致玻璃的水解侵害性實質地增

加，而將此氧化物含量增加到高於 16% 會冒著反玻化及黏度增加的風險。由於其對耐酸腐蝕性質的有害影響，氧化鋁含量較佳地為等於或低於 15% 或甚至 14% 或 13% 且甚至 12.5%，及 / 或等於或大於 10%，或甚至 11% 或 12%。對反玻化的最佳耐性係在鋁含量介於 11 和 14% 之間，較佳地介於 12 和 13% 之間時獲得。

本發明玻璃束組成物係實質地不含氧化硼  $B_2O_3$ 。此意味著其不包括硼酐，但源自所用批料的可能雜質為例外（一般低於 0.05%，甚至 0.01%）。

石灰和氧化鎂促成本發明玻璃黏度的調整及反玻化的控制。在根據本發明所界定的限值內，26% 或更高的  $CaO$  含量會導致對良好纖維化有害的  $CaSiO_3$ （矽灰石）反玻化速率之增加。低於 15% 的  $CaO$  含量會導致過低的水解耐性。 $CaO$  含量因此較佳地為等於或大於 18%，甚至大於 20% 及 / 或等於或低於 25%，或甚至 24% 或 23%，且甚至 22% 或 21.8% 以改善在酸介質中的耐腐蝕性。 $MgO$  含量，與石灰含量一起者，能夠獲得液相線溫度特別低的玻璃。此係因為氧化鎂以界定的含量之添加能夠引起矽灰石和透輝石（ $CaMgSi_2O_6$ ）晶體成長之間的競爭之故，此具有減低此二種晶體的成長速率之效應，且因此給予良好的反玻化耐性。 $MgO$  含量係等於或大於 1%，較佳地等於或大於 2%，或甚至 2.5%。 $MgO$  含量也較佳地維持在 4% 或以下，或甚至 3.5% 或 3%。 $SiO_2$  含量對  $CaO + MgO$  含量和的比率較佳地係等於或大於 2.4，或甚至 2.42 或 2.45，以使束對

於在酸介質中的腐蝕耐性最大化。

氧化鋇 (BaO) 和氧化鋇 (SrO) 係必要者，彼等的存在使得解決本發明基礎的技術問題變得可能，且彼等也提供數項額外的優點。此係因為業經觀察到 BaO 及 / 或 SrO 的存在可促成實行以 X-光穿透 / 吸收方法核驗在要強化的聚合物基質內之纖維分布均勻性的方法成為可行。

再者，此等氧化物會減低玻璃的熱膨脹係數，此具有減低複合材料的總體熱膨脹係數且因此增加其尺寸穩定性之作用。就纖維化的容易性而言之有利性質也可歸因於此二種氧化物，特別是與在成形邊際方面的增加及在液相線溫度下的結晶化速率之減低相關者。於慮及此等有利的效應，但也考慮到彼等的高成本，此等元素的含量總和，表為 BaO + SrO，較佳地係至少 0.8%，或甚至 1%，及 / 或最多 2%，或甚至 1.5%。根據本發明束的組成物可同時包含此等氧化物或較佳地，僅有其中之一。當含單一種氧化物時，其含量較佳地係至少 0.5%，或甚至 0.8%，及 / 或最多 1.5%，或甚至 1.2%。

為了限制反玻化及減低玻璃的黏度，可將鹼金屬氧化物導到根據本發明玻璃束的組成物中。不過，為了避免在應用於電子領域中時導電性的不可接受之增加並避免在玻璃的耐水解方面不利的減低，鹼金屬氧化物含量必須保持在低於 2%。氧化鋰含量必須特別地維持在低於 0.5% 且較佳地低於 0.1% 或甚至 0.05% 或 0.01%。本案發明人已經證實鹼金屬氧化物在耐高溫方面極端有害的角色，其特徵在

於彼等的軟化溫度。此角色係一般已知者，但在此特定範疇內，由於非常低的鹼金屬含量所致在玻璃軟化的特性溫度上的減低之效應，轉變為令人驚訝地大。鹼金屬總含量因而較佳地為不超過 1.5% 或甚至 1%。

TiO<sub>2</sub> 係已知為玻璃的流動促進劑且能夠減低液相線溫度，從而部分取代氧化硼。高於 1% 時，其所產生的黃著色化及增加的成本可能在某些應用中變得不可接受。由於高鈦含量所致紫外光吸收在纖維要用來強化利用 UV 輻射交聯的聚合物時，也可能為不可接受者。由於此等各種理由，根據本發明的玻璃之氧化鈦含量係等於或低於 1% 且較佳地等於或低於 0.9% 且甚至低於 0.8%。由於其對玻璃束於酸介質中的耐性上之有利作用，其含量可有利地等於或大於 0.5%。

氧化鋅 (ZnO) 係用來減低本發明玻璃的黏度及增加彼等的耐酸腐蝕性。不過，由於此氧化物的高價格，其含量較佳地係等於或低於 0.4%，更佳地等於或低於 0.1%，或甚至低於 0.05% 或低於 0.01%。

氧化鋯 (ZrO<sub>2</sub>) 能夠改善本發明玻璃束的耐酸性。為此理由，0.5% 或更高的含量係可理解者。不過，由於其在玻璃的反玻化上之不利影響，1% 或更少的含量係較佳者。

氧化錳含量係低於 1% 且較佳地低於 0.3%。由於此氧化物易於給予玻璃非常強烈的紫著色，因此 MnO 含量較佳地係維持在低於 0.1% 或甚至 0.05% 且甚至 0.01%。

為了改善玻璃的熔化，可少量地添加氟，或其可能以

雜質形式存在。不過，業經發現者，少量的氟會非常顯著地影響本發明玻璃的耐溫性。因此氟含量有利地係維持在低於 0.5% 且特別地低於 0.1%。

由於氧化鐵在數種批料中的存在而於本發明玻璃中係一種不可避免的雜質，且其含量通常低於 0.5%。在通常歸因於鈦的著色效應事實上係由於在  $\text{Fe}^{2+}$  與  $\text{Ti}^{4+}$  兩離子之間的電子轉移所致之下，本發明玻璃中的鐵含量，由於批料的明斷選擇，有利地要低於 0.3%，特別地低於 0.2%。

也可能有一或多種其他成分，通常呈雜質形式，存在於本發明束的化學組成物中，此等其他成分的總含量通常保持等於或低於 1%，較佳地低於 0.5%，每種此等其他成分的含量通常不超過 0.5%。特定言之，此等可為用來精煉玻璃（消除氣態內含物）的藥劑諸如硫，或從玻璃熔爐中用為耐火物的少量材料溶解於玻璃中所產生的化合物。此等各種雜質不會修改上述玻璃束於解決本發明基礎上的技術問題之方式。

根據本發明的玻璃束可經製造並經類似 E-玻璃束般使用。彼等也較不貴且展現更好的耐溫性，酸腐蝕耐性和抗拉強度。

本發明玻璃束係從具有上述組成的玻璃使用下述方法所得：將從散布在一或多個襯套的底部上的複數個孔發出之複數熔融玻璃流拉細成為連續細絲的一或多個網狀形式，並隨後組合成為一或多個收集在移動支架上的束。當束係以網綁包裝的形式收集時，此可為一旋轉的支架，或

當該等束要由也用來拉細彼等的構件所斬斷時，或該等束要以將彼等拉絲所用構件予以噴散以形成蓆時，其為可平移地移動之支架。

所得該等束，隨意地經其他轉換操作之後，可因此呈各種形式，即連續束，斬斷束，編織物，帶狀物，蓆，網狀物，等，此等由細絲組成的束可具有從約 5 至 30 微米的直徑。

給至襯套的熔融玻璃係得自可為純（例如從化學工業獲得者）但往往為自然物的批料，此等批料有時包括微量的雜質且以適當比率混合以得所欲組成物，並隨後予以熔化。熔融玻璃的溫度（及因此其黏度）合宜地係由操作員設定以促使玻璃纖維化，同時特別地避免反玻化的問題，並用以獲得最佳可能品質的玻璃束。在彼等經組合為束的形式之前，通常以上膠組成物塗覆該等細絲以防彼等受磨蝕並幫助彼等隨後與要強化的材料之結合。

從本發明束獲得的複合料包括至少一種有機材料及 / 或至少一種無機材料和玻璃束，至少一些束為根據本發明的玻璃束。

隨意地，根據本發明的玻璃束可為已經，例如於拉細期間，與有機材料細絲結合以獲得複合材料束。藉由衍生，表達語“玻璃束其組成包含...”係經理解為意指，根據本發明，“從其組成包含...的玻璃細絲所形成的束”，在該等細絲經組合為束之前，該等玻璃細絲係經隨意地與有機細絲結合。

由於彼等良好的耐高溫性質，根據本發明的玻璃束也可用於裝配車輛排氣系統。於此種特別應用中，本發明玻璃束可以給出良好的聲音隔絕性質，但彼等也可以曝露於可能超過 850°C 或甚至 900°C 的溫度。

由本發明玻璃束所提供的優點可透過下面的實施例獲得更完全的領會，但彼等實施例係示範說明本發明而不限制之。

### 【實施方式】

表 1 給出四個根據本發明的實施例，編號 1 至 4，和兩個比較例，編號 C1 和 C2。C1 係一標準 E-玻璃組成物且 C2 係根據申請案 WO 96/39362 的指導。

玻璃的組成係以氧化物重量百分比表出。

為了說明本發明玻璃組成物的優點，表 1 呈現出五種基本性質：

-分別對應於  $10^{2.5}$  泊和  $10^3$  泊的黏度之溫度，表為  $T_{10g2.5}$  和  $T_{10g3}$ ，根據 ISO 7884-2 標準所測量並以攝氏度數表出，接近在襯套中玻璃的溫度；

-溫度  $T_{10g3}$  和液相線溫度（表為以  $T_{liq}$ ）之間的差異，其代表必須儘可能高的成形邊際；

-軟化溫度或 Littleton 軟化溫度，對應於  $10^{7.6}$  泊的黏度，表為  $T_{10g7.6}$  並以攝氏度數表出，此值為纖維耐溫性的指標，

-基於乙烯酯樹脂（由 Dow Chemical Company 在

Derakane 411-350 名下所售) 的組成物的三點彎曲破壞應力之值，包括在室溫浸於鹽酸溶液 (1N 濃度的 HCl) 100 小時後 50% 的纖維體積分率，此應力係以 MPa 表出並示出纖維在酸介質中的耐腐蝕性；及

-玻璃的熱膨脹係數，根據 NF B30-103 標準所測量並以  $10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  表出。

表 1

	C1	C2	1	2	3	4
SiO <sub>2</sub>	54.4	60.1	60.4	61.7	61.8	62.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.5	12.8	12.3	12.2	11.4	11.5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.3	-	-	-	-	-
CaO	22.1	23.1	21.7	20.8	21.4	21.4
MgO	0.25	3.3	3.0	3.0	2.9	2.9
BaO	-	-	-	1.1	-	1
SrO	-	-	1.4	-	1.1	-
Na <sub>2</sub> O	0.5	0.3	0.6	0.6	0.6	0.6
K <sub>2</sub> O	0.35	0.2	0.4	0.4		
TiO <sub>2</sub>	0.1	-	0.1	0.1	0.1	
T <sub>log2.5</sub> (°C)	1285	1350	1361	1368	1360	1359
T <sub>log3</sub> (°C)	1205	1267	1275	1282	1271	1273
T <sub>log3</sub> -T <sub>liq</sub> (°C)	125	67	85	92	81	83
T <sub>log7.6</sub> (°C)	836	920			917	916
破壞應力 (MPa)	200	550	495	525		
熱膨脹係數 ( $10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )		60	58.9	57.3		

如表 1 所示者，根據本發明的束在耐溫性 (約 100°C 的差異) 和耐酸腐蝕性 (至少二至三倍高的破壞應力) 方

面實質地優於 E-玻璃纖維（比較例 C1）。

根據本發明的束具有頗相似於實施例 C2 的耐磨耗效能特性，特別是對於在酸介質中的腐蝕性和對於高溫的耐性而論之時。另一方面，彼等具有明顯較低的熱膨脹係數，此使其能夠改善含有彼等的複合料的尺寸穩定性。也可指出者，彼等具有更大 15 至 25°C 的成形邊際，此也反映在更大的可纖維化性上。

為檢驗使用 X-光吸收法作為核驗在要強化的聚合物基質內該等束的分布均勻性的方法之可能性，乃將具有組成物 C1，3 和 4 的玻璃束以 30 重量%束的量摻加到乙醯基質內。使用 X-光管照射所形成的複合料，將一對此等輻射類型敏感的底片放置於複合料之後。下面的表 2 指示出，對每一複合料，感光膜的光學密度。在對 X-光曝光之後，暗化的膜具有較高的光學密度。

表 2

	光學密度
實施例 C1	0.81
實施例 3	0.78
實施例 4	0.76

感光膜的最低光學密度顯示出根據本發明玻璃束對 X-光的不透度係較高者，由此使得纖維在複合料內的目視觀察更容易且，同樣地，使其能夠實施該等束在該複核料內的分布均勻性之非破壞性檢驗。

## 十、申請專利範圍

1. 一種玻璃束，其化學組成係實質地不含氧化硼且包括下列組成分，其含量係在下面所界定以重量百分比表出的限值內：

SiO <sub>2</sub>	55 至 65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9 至 16
CaO	15 至 26
MgO	1 至 5
BaO+SrO	0.5 至 5
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O+Li <sub>2</sub> O	0 至 2
TiO <sub>2</sub>	0 至 1
ZnO	0 至 2
ZrO <sub>2</sub>	0 至 2。

2. 如申請專利範圍第 1 項之玻璃束，其中 SiO<sub>2</sub> 含量係介於 60 與 62% 之間。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之玻璃束，其中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量係介於 10 與 12.5% 之間。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之玻璃束，其中 CaO 含量係等於或低於 21.8%。

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之玻璃束，其中 MgO 含量係等於或大於 2%。

6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之玻璃束，其中 SiO<sub>2</sub> 含量對 CaO+MgO 含量的比率係等於或大於 2.4。

7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之玻璃束，其中

BaO+SrO 含量係介於 0.5 與 1.5%之間。

8. 一種玻璃束和有機及/或無機材料的複合料，其包括如申請專利範圍第 1 或 2 項中所定義的玻璃束。

9. 一種製造如申請專利範圍第 1 或 2 項所述玻璃束之方法，其包括下述步驟：將從配置在一或多個襯套底部上的複數個孔發出的複數熔融玻璃流拉細成爲連續細絲的一或多個網並將該等細絲組合成爲一或多條收集在移動支架上的束。