



(10) 授权公告号 CN 115504675 B

(45) 授权公告日 2024. 04. 30

(21) 申请号 202211237607.2

(22) 申请日 2018.12.19

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115504675 A

(43) 申请公布日 2022.12.23

(30) 优先权数据
62/607,498 2017.12.19 US

(62) 分案原申请数据
201811557814.X 2018.12.19

(73) 专利权人 欧文斯科宁知识产权资产有限公
司

地址 美国俄亥俄

(72) 发明人 P·B·麦克基尼斯
M·科文埃德森

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 王海宁

(51) Int.Cl.
C03C 13/02 (2006.01)
C03C 3/087 (2006.01)
C03B 37/022 (2006.01)
C08K 7/14 (2006.01)
F03D 80/00 (2016.01)

(56) 对比文件
CN 102276153 A, 2011.12.14
CN 102939272 A, 2013.02.20
CN 103596897 A, 2014.02.19
CN 103974916 A, 2014.08.06
US 2017226003 A1, 2017.08.10
WO 2014062715 A1, 2014.04.24

审查员 尉磊

权利要求书2页 说明书14页

(54) 发明名称

高性能玻璃纤维组合物

(57) 摘要

本发明涉及高性能玻璃纤维组合物。提供了一种玻璃组合物,其包括:约55.0至约60.4重量%的 SiO_2 ,约19.0至约25.0重量%的 Al_2O_3 ,约8.0至约15.0重量%的 MgO ,约7至约12.0重量%的 CaO ,小于约0.5重量%的 Li_2O ,0.0至约1.0重量%的 Na_2O ,和0至约1.5重量%的 TiO_2 。该玻璃组合物具有不大于约2500°F的纤维化温度。由本发明组合物形成的玻璃纤维可用于要求高刚度和低重量的应用。此类应用包括用于形成风力叶片和航天航空结构的纺织织物。

1. 一种玻璃组合物,其包含:
55.0至60.4重量%的 SiO_2 ;
19.0至25.0重量%的 Al_2O_3 ;
7至12.0重量%的 CaO ;
12.5至15.0重量%的 MgO ;
0至1.0重量%的 Na_2O ;
小于0.5重量%的 Li_2O ;和
0.1至0.8重量%的 TiO_2 ,基于整个组合物的重量以重量百分比表示,其中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 和 CaO 的总量在98重量%和99.4重量%之间,其中所述玻璃组合物具有不大于2375°F的纤维化温度。
2. 根据权利要求1所述的玻璃组合物,其中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 和 CaO 的总量是至少98重量%且小于99.1重量%。
3. 根据权利要求1所述的玻璃组合物,其中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 和 CaO 的总量是至少98重量%至98.85重量%。
4. 根据权利要求1至3任一项所述的玻璃组合物,其中 MgO 和 CaO 的总量大于20重量%。
5. 根据权利要求1至3任一项所述的玻璃组合物,其中所述组合物包含19.5至21重量%的 Al_2O_3 。
6. 根据权利要求1至3任一项所述的玻璃组合物,其中 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 的重量百分比的比率不大于1.8。
7. 根据权利要求1至3任一项所述的玻璃组合物,其中所述组合物包含0.1至0.5重量%的 Fe_2O_3 。
8. 根据权利要求1至3任一项所述的玻璃组合物,其中所述组合物包含0.01至0.5重量%的 Na_2O 和0.01至0.5重量%的 K_2O 。
9. 根据权利要求1至3任一项所述的玻璃组合物,其中所述组合物包含0.2至0.7重量%的 TiO_2 ,0.1至0.5重量%的 Fe_2O_3 ,0.1至0.5重量%的 Na_2O 和0.1至0.5重量%的 K_2O 。
10. 根据权利要求1至3任一项所述的玻璃组合物,其中所述组合物基本上不含 B_2O_3 。
11. 根据权利要求1至3任一项所述的玻璃组合物,其中所述组合物基本上不含 Li_2O 。
12. 根据权利要求1至3任一项所述的玻璃组合物,其中 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 K_2O 和 Na_2O 的总量低于1.5重量%。
13. 根据权利要求1至3任一项所述的玻璃组合物,其中所述玻璃组合物具有85GPa和95GPa之间的杨氏模量。
14. 一种由玻璃组合物形成的玻璃纤维,所述玻璃组合物包含:
55.0至60.4重量%的 SiO_2 ;
19.0至25.0重量%的 Al_2O_3 ;
7至12.0重量%的 CaO ;
12.5至15.0重量%的 MgO ;
0至1.0重量%的 Na_2O ;
小于0.5重量%的 Li_2O ;和
0.1至0.8重量%的 TiO_2 ,基于整个组合物的重量以重量百分比表示,其中 SiO_2 、 Al_2O_3 、

MgO和CaO的总量在98重量%和99.4重量%之间,其中所述玻璃纤维具有不大于2375°F的纤维化温度。

15.根据权利要求14所述的玻璃纤维,其中所述玻璃纤维具有至少4800MPa的拉伸强度。

16.根据权利要求14至15任一项所述的玻璃纤维,其中所述玻璃纤维具有至少32.0MJ/kg的比模量。

17.一种形成连续玻璃纤维的方法,该方法包括:

提供根据权利要求1的玻璃组合物并熔化该玻璃组合物以获得熔融组合物,以及通过孔口拉制所述熔融组合物以形成连续玻璃纤维。

18.一种强化的复合材料产品,其包含:

聚合物基质;和

由玻璃组合物形成的多个玻璃纤维,所述玻璃组合物包含:

55.0至60.4重量%的SiO₂;

19.0至25.0重量%的Al₂O₃;

7至12.0重量%的CaO;

12.5至15.0重量%的MgO;

0至1.0重量%的Na₂O;

小于0.5重量%的Li₂O;和

0.1至0.8重量%的TiO₂,基于整个组合物的重量以重量百分比表示,其中SiO₂、Al₂O₃、MgO和CaO的总量在98重量%和99.4重量%之间,其中所述玻璃纤维具有不大于2375°F的纤维化温度。

19.根据权利要求18所述的强化的复合材料产品,其中所述强化的复合材料产品是风力叶片的形式。

高性能玻璃纤维组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请是优先权日为2017年12月19日并且发明名称为“高性能玻璃纤维组合物”的中国发明专利申请第201811557814.X号的分案申请。

[0003] 本申请要求2017年12月19日提交的美国临时专利申请第62/607,498号的优先权和任何权益,通过引用将其内容整体并入本文。

背景技术

[0004] 玻璃纤维由各种原料制造,所述原料以特定比例合并从而产生期望的组合物,通常称为“玻璃配料”。该玻璃配料可在熔化设备中熔化,通过衬套(bushing)或孔板将熔融玻璃拉制成纤丝(所得纤丝也被称为连续玻璃纤维)。然后可以将含有润滑剂、偶联剂和成膜粘合剂树脂的施胶组合物(sizing composition)施加到纤丝上。在施加施胶剂之后,可以将纤维聚集成一股或多股并卷绕成捆束(package),或者作为替代,可以将纤维在湿态下切断并收集。然后可以将收集的短切线股干燥并固化以形成干燥的短切纤维,或者可以将它们在湿态下包装成湿短切纤维。

[0005] 玻璃配料的组成以及由其制造的玻璃纤维通常以其中包含的氧化物来表示,所述氧化物通常包括 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 B_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 Li_2O 等。可以通过改变这些氧化物的量或在玻璃配料中消除一些氧化物来生产许多类型的玻璃。可以生产的此类玻璃的实例包括R-玻璃、E-玻璃、S-玻璃、A-玻璃、C-玻璃和ECR-玻璃。玻璃组合物控制玻璃的成形和产品性能。玻璃组合物的其它特征包括原料成本和环境影响。

[0006] 例如,E-玻璃是铝硼硅酸盐玻璃,通常不含碱金属,并且通常用于电气应用中。E-玻璃的一个优点是其液相线温度允许生产玻璃纤维的操作温度为约1900°F至2400°F (1038°C至1316°C)。用于印刷电路板和航空航天应用的E-玻璃纤维纱的ASTM分类将组成定义为52至56重量%的 SiO_2 、16至25重量%的 CaO 、12至16重量%的 Al_2O_3 、5至10重量%的 B_2O_3 、0至5重量%的 MgO 、0至2重量%的 Na_2O 和 K_2O 、0至0.8重量%的 TiO_2 、0.05至0.4重量%的 Fe_2O_3 和0至1.0重量%的氟。

[0007] 无硼纤维是以商标**ADVANTEX®** (Owens Corning, Toledo, Ohio, USA) 出售。无硼纤维(例如美国专利US 5,789,329中所公开的,通过引用将其整体并入本文)相对于含硼E-玻璃提供了操作温度的显著改进。无硼玻璃纤维属于ASTM定义的用于通用应用的E-玻璃纤维。

[0008] R-玻璃是主要由硅、铝、镁和钙的氧化物组成的一类玻璃,其化学组成产生相比E-玻璃纤维具有更高机械强度的玻璃纤维。R-玻璃的组成含有约58重量%至约60重量%的 SiO_2 、约23.5重量%至约25.5重量%的 Al_2O_3 、约14重量%至17重量%的 $\text{CaO}+\text{MgO}$,以及少于约2重量%的混杂成分。R-玻璃含有比E-玻璃更多的氧化铝和氧化硅,并且在纤维成形期间要求更高的熔化和加工温度。典型地,R-玻璃的熔化和加工温度高于E-玻璃的熔化和加工温度。加工温度的这种提高要求使用高成本的铂衬里熔化器。另外,R-玻璃中的液相线温度与成形温度的紧密接近要求以低于E-玻璃的粘度使玻璃纤维化,E-玻璃通常以约1000泊或

接近1000泊纤维化。以通常1000泊粘度使R-玻璃纤维化很可能导致玻璃失透,这导致过程中断和降低的生产率。

[0009] 与传统的E-玻璃纤维相比,高性能玻璃纤维具有更高的强度和刚度(stiffness)。特别地,对于某些产品,对于造型(modeling)和性能而言刚度至关重要。例如,由具有良好刚度性能的玻璃纤维制备的复合材料(如风力叶片)将允许在风力发电站上使用更长久的风力叶片,同时将叶片的弯曲保持在可接受的限度内。

[0010] 另外,需要具有有利的机械性能和物理性能(如比模量和拉伸强度)同时保持期望的成形性能(例如液相线温度和纤维化温度)的高性能玻璃组合物。

[0011] 特别地,本领域需要具有可接受的成形性能的高性能玻璃组合物,(例如具有足够低的纤维化温度),该玻璃组合物保持有利的机械性能和物理性能。

发明内容

[0012] 本发明构思的各种示例性实施方案涉及一种玻璃组合物,其包含:55.0至60.4重量%的 SiO_2 ;19.0至25.0重量%的 Al_2O_3 ;7至12.0重量%的 CaO ;8.0至15.0重量%的 MgO ;0至1.0重量%的 Na_2O ;小于0.5重量%的 Li_2O ;和0.0至1.5重量%的 TiO_2 ,基于整个组合物的重量以重量百分比表示。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 的重量百分比的比率小于2.0,并且该玻璃组合物具有不大于2500°F的纤维化温度。

[0013] 在各种实施方案的任一个中, SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 和 CaO 的总量可以为至少98重量%且小于99.5重量%。

[0014] 在各种实施方案的任一个中, MgO 和 CaO 的总量可大于20重量%。

[0015] 在各种实施方案的任一个中, MgO 和 CaO 的总量可小于22重量%。

[0016] 在各种实施方案的任一个中,该玻璃组合物可基本上不含 B_2O_3 和 Li_2O 中的至少一种。

[0017] 在各种实施方案的任一个中, Fe_2O_3 、 TiO_2 、 K_2O 和 Na_2O 的总量可以低于1.5重量%。

[0018] 本发明构思的其他示例性方面涉及一种玻璃组合物,其包含:55.0至65.0重量%的 SiO_2 ;19.0至25.0重量%的 Al_2O_3 ;7至12.0重量%的 CaO ;8.0至15.0重量%的 MgO ;0至1.0重量%的 Na_2O ;小于0.5重量%的 Li_2O ;和0.0至1.5重量%的 TiO_2 。在各种示例性实施方案中, CaO 和 MgO 的总重量百分比大于20重量%并且 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 的重量百分比的比率小于2.0。该玻璃组合物具有不大于2500°F的纤维化温度。

[0019] 在各种实施方案的任一个中,该组合物包含19.5至21重量%的 Al_2O_3 。

[0020] 在各种实施方案的任一个中, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 的重量百分比的比率不大于1.8。

[0021] 在各种实施方案的任一个中,该玻璃组合物可基本上不含 B_2O_3 和 Li_2O 中的至少一种。

[0022] 本发明构思的另外示例性方面涉及由玻璃组合物形成的玻璃纤维,所述玻璃组合物包含:55.0至60.4重量%的 SiO_2 ;19.0至25.0重量%的 Al_2O_3 ;7至12.0重量%的 CaO ;8.0至15.0重量%的 MgO ;0至1.0重量%的 Na_2O ;小于0.5重量%的 Li_2O ;和0.0至1.5重量%的 TiO_2 ,基于整个组合物的重量以重量百分比表示,其中 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 的重量百分比的比率小于2.0,并且其中所述玻璃纤维具有至少4800MPa的拉伸强度。

[0023] 在各种实施方案的任一个中, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 的重量百分比的比率不大于1.8。

[0024] 在各种实施方案的任一个中,玻璃纤维具有至少32.0MJ/kg的比模量。

[0025] 本发明构思的又一些示例性方面涉及一种形成连续玻璃纤维的方法,该方法包括:提供根据本文公开的任何示例性实施方案的熔融组合物,以及通过孔口拉制该熔融组合物以便形成连续玻璃纤维。

[0026] 本发明构思的其他示例性方面涉及强化的复合材料产品,其包含聚合物基质和由玻璃组合物形成的多个玻璃纤维,所述玻璃组合物包含:55.0至60.4重量%的 SiO_2 ;19.0至25.0重量%的 Al_2O_3 ;7至12.0重量%的 CaO ;8.0至15.0重量%的 MgO ;0至1.0重量%的 Na_2O ;小于0.5重量%的 Li_2O ;和0.0至1.5重量%的 TiO_2 ,基于整个组合物的重量以重量百分比表示,其中 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 的重量百分比的比率小于2.0,并且其中所述玻璃纤维具有至少4800MPa的拉伸强度。

[0027] 考虑下面的详细描述,本发明的前述和其他目的、特征和优点将在下文中更全面地显现。

具体实施方式

[0028] 除非另有定义,则本文使用的所有技术和科学术语的含义与这些示例性实施方案所属领域的普通技术人员通常理解的含义相同。本文描述中使用的术语仅用于描述示例性实施方案,而并不意图限制所述示例性实施方案。因此,一般发明构思并不意图局限于本文所示的具体实施方案。尽管与本文所述那些类似或等同的其他方法和材料可用于本发明的实施或测试,但本文描述了优选的方法和材料。

[0029] 如本说明书和所附权利要求书中使用的,单数形式“一”、“一个”和“该”意图也包括复数形式,除非上下文另有明确说明。

[0030] 除非另有说明,则在本说明书和权利要求中使用的表示成分的量、化学和分子性质、反应条件等的所有数字均应被理解为在所有情况下由术语“约”修饰。因此,除非另有相反说明,则本说明书和所附权利要求书中列出的数值参数是近似值,其可以根据试图通过本示例性实施方案获得的期望性能而变化。至少应根据有效数字的数值和普通舍入技术来解释每个数值参数。

[0031] 尽管阐述示例性实施方案的宽范围的数值范围和参数是近似值,但具体实施例中列出的数值尽可能精确地报告。然而,任何数值固有地包含必然由其各自的测试测量中发现的标准偏差引起的某些误差。本说明书和权利要求书各处给出的每个数值范围将包括落入这些较宽数值范围内的每个较窄的数值范围,如同这些较窄的数值范围都在本文中明确写出一样。此外,实施例中汇报的任何数值可用于定义本文公开的较宽组成范围的上端点或下端点。

[0032] 本公开涉及一种高性能玻璃组合物,其具有改善的拉伸强度和模量,同时基本上不含锂。“基本上不含锂”是指并非有意地加入锂并且玻璃组合物包括不大于5.0重量%的锂,包括不大于4.0重量%,3.0重量%,2.0重量%,1.0重量%,0.5重量%和0.1重量%。在一些示例性实施方案中,玻璃组合物包括0至1.0重量%的锂,包括0至0.5重量%,和0至0.05重量%。在一些示例性实施方案中,玻璃组合物完全不含锂。

[0033] 本文公开的玻璃组合物适合于在传统的市售耐火衬里玻璃熔炉中熔化,该玻璃熔炉广泛用于制造玻璃强化纤维。

[0034] 该玻璃组合物可以是熔融形式,可通过在熔化器中熔化玻璃组合物的组分而获得。该玻璃组合物表现出低的纤维化温度,该纤维化温度定义为对应于约1000泊的熔体粘度的温度,如通过ASTM C965-96 (2007) 测定。降低纤维化温度可以降低玻璃纤维的生产成本,因为其允许更长的衬套寿命和减少的用于熔化玻璃组合物的组分所需的能量使用。因此,排出的能量通常小于熔化许多市售玻璃配方所需的能量。这种较低的能量需求还可降低与玻璃组合物相关的总体制造成本。

[0035] 例如,在较低的纤维化温度下,衬套可以在较冷的温度下操作,因此不会像典型看到的那样快速“下垂”。“下垂”是当在高温下长时间保持的衬套丧失其确定的稳定性时发生的现象。因此,通过降低纤维化温度,可以降低衬套的下垂率并且可以使衬套寿命最大化。

[0036] 在一些示例性实施方案中,玻璃组合物的纤维化温度小于2500°F,包括如下纤维化温度:不大于2475°F,不大于2470°F,不大于2420°F,不大于2410°F,不大于2405°F,不大于2400°F,和不大于2390°F,和不大于2385°F。

[0037] 玻璃组合物的另一种纤维化性能是液相线温度。液相线温度定义为液态玻璃与其初级结晶相之间存在平衡时的最高温度。在某些情况下,可以通过将玻璃组合物在铂合金舟中暴露于温度梯度持续16小时来测量液相线温度 (ASTM C829-81 (2005))。在高于液相线温度的所有温度下,玻璃完全熔化,即没有晶体。在低于液相线温度的温度下,晶体可以形成。

[0038] 在一些示例性实施方案中,玻璃组合物的液相线温度低于2500°F,包括如下液相线温度:不大于2400°F,不大于2375°F,不大于2350°F,不大于2325°F,不大于2305°F,不大于2300°F,不大于2290°F,不大于2250°F,不大于2225°F,和不大于2215°F。

[0039] 第三种纤维化性能是“ ΔT ”,其定义为纤维化温度和液相线温度之间的差值。如果 ΔT 太小,则熔融玻璃可能在纤维化设备内结晶并导致制造过程中断。理想地,对于给定的成形粘度而言 ΔT 尽可能大,因为在纤维化期间它提供更大程度的柔性并且有助于避免在玻璃分配系统和在纤维化设备中发生失透。通过允许更长的衬套寿命和更不敏感的成形工艺,大的 ΔT 额外降低了玻璃纤维的生产成本。

[0040] 在一些示例性实施方案中,玻璃组合物具有至少80°F的 ΔT ,包括:至少100°F,至少110°F,至少120°F,至少135°F,至少150°F,和至少170°F。在各种示例性实施方案中,玻璃组合物的 ΔT 在100°F和250°F之间,包括在120°F和200°F之间,以及在150°F和190°F之间。

[0041] 另外的玻璃纤维化性能是退火温度,其是玻璃粘度降至 10^{13} 泊时的温度。玻璃退火是缓慢冷却玻璃的受控过程,以减轻在玻璃纤维快速冷却期间产生的内部应力。在高于退火温度的温度,纤丝开始“烧结”并在各个接触点处合并。主题玻璃组合物的益处之一是高退火温度(至少750°C),这允许将纤维用于高温应用,例如消声器填充。相比之下,E-玻璃纤维的退火温度在680和690°C之间,而无硼的E-玻璃纤维的退火温度通常不大于约720°C。

[0042] 该玻璃组合物可包括约55.0至约65.0重量%的 SiO_2 ,约17.0至约27.0重量%的 Al_2O_3 ,约8.0至约15.0重量%的 MgO ,约7.0至约12.0重量%的 CaO ,约0.0至约1.0重量%的 Na_2O ,0至约2.0重量%的 TiO_2 ,0至约2.0重量%的 Fe_2O_3 ,和不超过0.5重量%的 Li_2O 。有利地,氧化铝和氧化镁的重量百分比的比率($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$)不大于2.0,例如不大于1.9,和不大于1.8。另外,氧化镁与氧化钙的重量百分比的比率(MgO/CaO)有利地为至少1.2。

[0043] 在一些示例性实施方案中,该玻璃组合物可包含约57.0至约62.0重量%的 SiO_2 ,

约19.0至约25.0重量%的 Al_2O_3 ,约10.5至约14.0重量%的 MgO ,约7.5至约10.0重量%的 CaO ,约0.0至约0.5重量%的 Na_2O ,0.2至约1.5重量%的 TiO_2 ,0至约1.0重量%的 Fe_2O_3 ,和不超过0.1重量%的 Li_2O 。在一些示例性实施方案中,该玻璃组合物包括小于2的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 比率和至少1.25的 MgO/CaO 比率。

[0044] 在一些示例性实施方案中,该玻璃组合物可包含约57.5至约60.0重量%的 SiO_2 ,约19.5至约21.0重量%的 Al_2O_3 ,约11.0至约13.0重量%的 MgO ,约8.0至约9.5重量%的 CaO ,约0.02至约0.25重量%的 Na_2O ,0.5至约1.2重量%的 TiO_2 ,0至约0.5重量%的 Fe_2O_3 ,和不超过0.05重量%的 Li_2O 。在一些示例性实施方案中,该玻璃组合物包括不大于1.8的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 和至少1.25的 MgO/CaO 比率。

[0045] 该玻璃组合物包括至少55重量%但不大于65重量%的 SiO_2 。包括大于65重量%的 SiO_2 导致玻璃组合物的粘度增加到不利的水平。此外,包括小于55重量%的 SiO_2 增加液相线温度和结晶倾向。在一些示例性实施方案中,该玻璃组合物包括至少57重量%的 SiO_2 ,包括:至少57.5重量%,至少58重量%,至少58.5重量%和至少59重量%。在一些示例性实施方案中,该玻璃组合物包括不大于60.5重量%的 SiO_2 ,包括:不大于60.3重量%,不大于60.2重量%,不大于60重量%,不大于59.8重量%,和不大于59.5重量%。

[0046] 为了实现期望的机械性能和纤维化性能,玻璃组合物的一个重要方面是具有至少19.0重量%且不大于27重量%的 Al_2O_3 浓度。包括大于27重量%的 Al_2O_3 导致玻璃液相线增加到高于纤维化温度的水平,这导致负的 ΔT 。包括小于19重量%的 Al_2O_3 形成具有不利的低模量的玻璃纤维。在一些示例性实施方案中,该玻璃组合物包括至少19.5重量%的 Al_2O_3 ,包括:至少19.7重量%,至少20重量%,至少20.25重量%,和至少20.5重量%。

[0047] 该玻璃组合物有利地包括至少8.0重量%且不大于15重量%的 MgO 。包括大于15重量%的 MgO 将导致液相线温度增加,这也增加了玻璃的结晶倾向。包括小于8.0重量%会形成具有不利的低模量的玻璃纤维,被 CaO 取代,并且如果用 SiO_2 取代则粘度会不利的增加。在一些示例性实施方案中,该玻璃组合物包括至少9.5重量%的 MgO ,包括:至少10重量%,至少10.5重量%,至少11重量%,至少11.10重量%,至少11.25重量%,至少12.5重量%,和至少13重量%的 MgO 。

[0048] 使得可以实现期望的机械性能和纤维化性能的主题玻璃组合物的另一个重要方面是,具有不大于2.0的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 比率。已发现,具有在其它方面相似的组成范围但是具有大于2.0的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 比率的组成的玻璃纤维不能实现至少4800MPa的拉伸强度。在某些示例性方面,至少19重量%的 Al_2O_3 浓度和不大于2的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 比率(例如不大于1.9,和不大于1.85)的组合使得能够获得具有期望的纤维化性能和至少4800MPa的拉伸强度的玻璃纤维。

[0049] 该玻璃组合物有利地包括至少7.0重量%且不大于12重量%的 CaO 。包括大于12重量%的 CaO 形成具有低弹性模量的玻璃。包括小于7重量%将不利地增加液相线温度或粘度,这取决于 CaO 被何种成分取代。在一些示例性实施方案中,该玻璃组合物包括至少8.0重量%的 CaO ,包括:至少8.3重量%,至少8.5重量%,至少8.7重量%和至少9.0重量%。

[0050] 在一些示例性实施方案中, SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 和 CaO 的总量为至少98重量%,或至少99重量%,且不大于99.5重量%。在一些示例性实施方案中, SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 和 CaO 的总量为98.3重量%至99.5重量%,包括:98.5重量%至99.4重量%,和98.7重量%至99.3重量%。

[0051] 在一些示例性实施方案中, MgO 和 CaO 的总浓度为至少10重量%且不大于22重

量%,包括:13重量%至21.8重量%,和14重量%至21.5重量%。在一些示例性实施方案中,MgO和CaO的总浓度为至少20重量%。

[0052] 该玻璃组合物可包括至多约2.0%重量的 TiO_2 。在一些示例性实施方案中,该玻璃组合物包括约0.01重量%至约1.0重量%的 TiO_2 ,包括:约0.1重量%至约0.8重量%,和约0.2至约0.7重量%。

[0053] 该玻璃组合物可包括至多约2.0重量%的 Fe_2O_3 。在一些示例性实施方案中,该玻璃组合物包括约0.01重量%至约1.0重量%的 Fe_2O_3 ,包括约0.05重量%至约0.6重量%,和约0.1至约0.5重量%。

[0054] 在一些示例性实施方案中,该玻璃组合物包括小于2.0重量%的碱金属氧化物 Na_2O 和 K_2O ,包括0至1.5重量%。该玻璃组合物可有利地包括如下量的 Na_2O 和 K_2O :每一种氧化物的量大于0.01重量%。在一些示例性实施方案中,该玻璃组合物包括约0至约1重量%的 Na_2O ,包括:约0.01至约0.5重量%,约0.03至约0.3重量%,和0.04至约0.1重量%。在一些示例性实施方案中,该玻璃组合物包括约0至约1重量%的 K_2O ,包括:约0.01至约0.5重量%,约0.03至约0.3重量%,和0.04至约0.1重量%。

[0055] 本文所用的术语“重量百分比”,“重量%”,“wt.%”和“按重量的百分比”被可互换地使用,并且意图表示基于总组成的重量百分比(或按重量的百分比)。

[0056] 本发明的玻璃组合物可以不含或基本上不含 B_2O_3 、 Li_2O 和氟,然而可以少量添加任一或任何以便调节纤维化和成品玻璃的性能,并且如果保持低于几个百分比则不会对性能产生不利影响。如本文所用,基本上不含 B_2O_3 、 Li_2O 和氟意指存在的 B_2O_3 、 Li_2O 和氟的总量小于组合物的1.0重量%。存在的 B_2O_3 、 Li_2O 和氟的总量可小于组合物的约0.5重量%,包括小于约0.2重量%,小于约0.1重量%,和小于约0.05重量%。

[0057] 该玻璃组合物可进一步包括杂质和/或痕量材料,而不会对玻璃或纤维产生不利影响。这些杂质可以作为原料杂质进入玻璃,或者可以是通过熔融玻璃与炉部件的化学反应形成的产物。痕量材料的非限制性实例包括锌、锶、钡及其组合。痕量材料可以按它们的氧化物形式存在,并且可进一步包括氟和/或氯。在一些示例性实施方案中,本发明的玻璃组合物含有小于1.0重量%(包括小于0.5重量%,小于0.2重量%,和小于0.1重量%)的 BaO 、 SrO 、 ZnO 、 ZrO_2 、 P_2O_5 和 SO_3 中的每一种。特别地,该玻璃组合物可包括少于约5.0%重量的 BaO 、 SrO 、 ZnO 、 ZrO_2 、 P_2O_5 和/或 SO_3 的总量,其中 BaO 、 SrO 、 ZnO 、 ZrO_2 、 P_2O_5 和 SO_3 中的每一种(如果存在的话)以小于1.0重量%的量存在。

[0058] 如上所述,本发明的玻璃组合物出乎预料地显示出低的纤维化温度和大的 ΔT ,同时提供优异的弹性(杨氏)模量和拉伸强度。

[0059] 纤维的拉伸强度在本文中也简称为“强度”。在一些示例性实施方案中,根据ASTM D2343-09使用Instron拉伸测试设备对原始纤维(即,未施胶和未接触的实验室生产的纤维)测量拉伸强度。由上述本发明的玻璃组合物形成的示例性玻璃纤维可具有至少3500MPa的纤维拉伸强度,包括至少4000MPa,至少4500MPa,至少4800MPa,至少4900MPa,至少4950MPa,至少5000MPa,至少5100MPa,至少5150MPa,和至少5200MPa。在一些示例性实施方案中,由上述组合物形成的玻璃纤维具有约3500至约5500MPa的纤维拉伸强度,包括约4000至约5300MPa,约4600至约5250MPa。有利地,本文公开的组合物参数的组合使得可以生产具有至少4800MPa(包括至少4900MPa和至少5000MPa)的拉伸强度的玻璃纤维,通过现有技术

利用具有所需纤维化性能的玻璃组合物尚未实现这种拉伸强度。

[0060] 根据报告“美国海军军械实验室的玻璃纤维和测量设施”(“Glass Fiber and Measuring Facilities at the U.S. Naval Ordnance Laboratory”, 报告编号NOLTR 65-87, 1965年6月23日)中概述的声波测量程序测量五根单体玻璃纤维, 通过对所述五根单体玻璃纤维取平均测量结果来确定玻璃纤维的弹性模量。

[0061] 由本发明的玻璃组合物形成的示例性玻璃纤维可具有至少约85GPa的杨氏模量, 包括至少约88GPa, 至少约88.5GPa, 至少约89GPa, 和至少约89.5GPa。在一些示例性实施方案中, 由本发明的玻璃组合物形成的示例性玻璃纤维的杨氏模量为约85GPa至约95GPa, 包括约87GPa至约92GPa, 和约88GPa至约91GPa。

[0062] 然后可以使用模量来确定比模量。期望具有尽可能高的比模量以实现轻质复合材料, 其增加最终制品的刚度。在产品的刚度是重要参数的应用中, 例如在风能和航空航天应用中, 比模量是重要的。本文所用的比模量通过以下等式计算:

[0063] 比模量 (MJ/kg) = 模量 (GPa) / 密度 (kg/立方米)

[0064] 由本发明的玻璃组合物形成的示例性玻璃纤维可具有约32.0MJ/kg至约37.0MJ/kg的比模量, 包括约33MJ/kg至约36MJ/kg, 和约33.5MJ/kg至约35.5MJ/kg。

[0065] 可以通过本领域已知且通常接受的任何方法测量密度, 例如在未退火的块状玻璃上的阿基米德方法 (ASTM C693-93 (2008))。玻璃纤维具有约2.0至约3.0g/cc的密度。在其他示例性实施方案中, 玻璃纤维具有约2.3至约2.8g/cc的密度, 包括约2.4至约2.7g/cc, 和约2.5至约2.65g/cc。

[0066] 在一些示例性实施方案中, 由本发明玻璃组合物形成的玻璃纤维具有改善的耐腐蚀性。

[0067] 根据一些示例性实施方案, 提供了一种由上述玻璃组合物制备玻璃纤维的方法。可以通过本领域已知且传统使用的任何方法形成玻璃纤维。在一些示例性实施方案中, 通过获得原料成分并以合适的量混合所述成分以产生最终组成的期望重量百分比来形成玻璃纤维。该方法可以进一步包括提供熔融形式的本发明玻璃组合物, 并通过衬套中的孔口拉制熔融组合物以形成玻璃纤维。

[0068] 玻璃组合物的组分可以由合适的成分或原料获得, 包括但不限于: 用于SiO₂的沙子或叶蜡石, 用于CaO的石灰石、生石灰、硅灰石或白云石, 用于Al₂O₃的高岭土、氧化铝或叶蜡石, 用于MgO的白云石、白云石质生石灰、水镁石、顽辉石、滑石、烧制菱镁矿、或菱镁矿, 以及用于Na₂O的碳酸钠、钠长石或硫酸钠。在一些示例性实施方案中, 碎玻璃可用于供应一种或多种所需的氧化物。

[0069] 然后可以在炉子或熔化器中熔化混合的配料, 并使所得熔融玻璃沿着前炉 (forehearth) 行进并拉制通过位于前炉底部的衬套的孔口, 以形成单体玻璃纤丝。在一些示例性实施方案中, 炉子或熔化器是传统的耐火熔化器。通过利用由耐火块形成的耐火槽, 可以降低与本发明组合物生产的玻璃纤维的生产相关的制造成本。在一些示例性实施方案中, 衬套是基于铂合金的衬套。然后可以通过将单体纤丝聚集在一起来形成玻璃纤维的线股。可以将纤维线股卷绕并以适合于预期应用的常规方式进一步加工。

[0070] 可以选择熔化器、前炉和衬套中的玻璃的操作温度以适当地调节玻璃的粘度, 并且可以使用合适的方法 (例如控制装置) 来维持玻璃的操作温度。可以自动控制熔化器前端

的温度以减少或消除失透。然后可以通过衬套的底部或顶板中的孔或孔口拉拔(拉制)熔融玻璃以形成玻璃纤维。根据一些示例性实施方案,流过衬套孔口的熔融玻璃流细化成纤丝,通过将由多个单体纤丝形成的线股卷绕在安装于卷绕机的可旋转筒夹(collet)上的成形管上或者以自适应速度切断。本发明的玻璃纤维可通过本文所述的任何方法或用于形成玻璃纤维的任何已知方法获得。

[0071] 可以按适合于预期应用的常规方式进一步加工纤维。例如,在一些示例性实施方案中,用本领域技术人员已知的施胶组合物对玻璃纤维进行施胶。施胶组合物决不受限制,并且可以是适用于玻璃纤维的任何施胶组合物。施胶的纤维可用于强化基材,例如各种塑料,其中产品的最终用途要求高的强度和刚度以及低重量。这些应用包括但不限于用于形成风力叶片的纺织织物;基础设施,如强化的混凝土,桥梁等;和航空航天结构。

[0072] 在这方面,本发明的一些示例性实施方案包括复合材料,其包括如上所述的本发明的玻璃纤维,结合有可硬化的基质材料。这在本文中也可称为强化的复合材料产品。基质材料可以是本领域技术人员已知的任何合适的热塑性树脂或热固性树脂,例如但不限于热塑性塑料,例如聚酯、聚丙烯、聚酰胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚丁烯,和热固性树脂,例如环氧树脂、不饱和聚酯、酚醛树脂、乙烯基酯和弹性体。这些树脂可以单独使用或组合使用。所述强化的复合材料产品可用于风力叶片、加强筋(rebar)、管道、纤丝卷绕、消声器填充、吸音等。

[0073] 根据其他示例性实施方案,本发明提供制备如上所述的复合材料产品的方法。该方法可包括将至少一种聚合物基质材料与多个玻璃纤维组合。聚合物基质材料和玻璃纤维两者可以如上所述。

[0074] 实施例

[0075] 通过以成比例的量混合配料组分来制备根据本发明的示例性玻璃组合物,从而获得具有下表1-4中所示的氧化物重量百分比的最终玻璃组合物。

[0076] 将原料在电加热炉中的铂坩埚中在1650℃的温度下熔化3小时。

[0077] 使用转筒法测量纤维化温度,该转筒法如ASTM C965-96(2007)中所述,标题为“在软化点以上测量玻璃粘度的标准实践”(“Standard Practice for Measuring Viscosity of Glass Above the Softening Point”),通过引用将其内容并入本文。通过在铂合金舟中使玻璃暴露于温度梯度16小时来测量液相线温度,如ASTM C829-81(2005)中所定义的,标题为“玻璃液相线温度测量的标准实践”(“Standard Practices for Measurement of Liquidus Temperature of Glass”),通过引入将其内容并入本文。密度通过阿基米德法测量,如ASTM C693-93(2008)中详细所述,标题为“玻璃浮力密度的标准测试方法”(“Standard Test Method for Density of Glass Buoyancy”),通过引用将其内容并入本文。

[0078] 通过将实测模量(以GPa为单位)除以密度(以 kg/m^3 为单位)来计算比模量。

[0079] 根据ASTM D2343-09标题为“用于强化塑料的玻璃纤维线股、纱线和粗纱的拉伸性能的标准试验方法”(“Standard Test Method for Tensile Properties of Glass Fiber Strands, Yarns, and Rovings Used in Reinforced Plastics”),通过引用将其内容并入本文),使用Instron拉伸试验设备测量原始纤维的强度。

[0080] 表1

[0081]

组分	比较例 1 (重量%)	比较例 2 (重量%)	比较例 3 (重量%)	比较例 4 (重量%)	比较例 5 (重量%)
SiO ₂	59.87	58.62	58.3	50.02	58.4
Al ₂ O ₃	21.53	21.2	21.08	21.01	21.2
MgO	9.08	10.14	10.14	10.05	10.15
CaO	7.8	8.74	8.74	8.69	8.75
Na ₂ O	1.5	1.07	1.5	1.0	0.30
TiO ₂	0.03	0.03	0.03	0.83	0.85
Fe ₂ O ₃	0.16	0.18	0.18	0.32	0.33
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2.78	2.77	2.77	2.76	2.75
MgO/CaO	1.16	1.16	1.16	1.16	1.16
Al ₂ O ₃ /MgO	2.37	2.09	2.08	2.09	2.09
性能					
纤维化温度 (°F)	2502	2431	2426	2419	2418
液相线温度 (°F)	2300	2295	2309	2282	2276
ΔT (°F)	202	137	117	137	142
密度 (g/cc)	2.57	2.6	2.59	2.6	2.6
强度 (MPa)	4780	4773	4685	4692	4750
比模量 (MJ/kg)	34.2	34.2	34.2	34.2	34.3

[0082] 表1中的上述玻璃组合物(比较例1-5)是来自欧洲申请号10860973.6的复制的比较例。虽然这些比较例包括高于19.0重量%的Al₂O₃浓度,但所述组合物包括高于2的Al₂O₃/MgO比率,这导致拉伸强度远低于由本文公开的本发明玻璃组合物形成的玻璃纤维所实现的最小抗拉强度4800MPa。

[0083] 表2

[0084]

组分	实施例 1 (X11443) (重量%)	实施例 2 (X11448) (重量%)	实施例 3 (X11449) (重量%)	实施例 4 (X11452) (重量%)	实施例 5 (X11455) (重量%)
SiO ₂	59.00	59.00	58.50	59.10	59.60
Al ₂ O ₃	20.00	21.00	21.00	19.00	20.50
MgO	11.10	11.10	11.60	13.00	12.00
CaO	9.00	8.00	8.00	8.00	7.00
Li ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ₂ O ₃	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
K ₂ O	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
Na ₂ O	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
TiO ₂	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
Al ₂ O ₃ /MgO	1.80	1.89	1.81	1.46	1.71
MgO/CaO	1.23	1.39	1.45	1.63	1.71
性能					
纤维化温度 (°F)	2402	2420	2407	2375	2423
液相线温度 (°F)	2220	2293	2269	2226	2303
ΔT (°F)	182	128	139	149	120
密度 (g/cc)	2.601	2.600	2.606	2.616	——
弹性模量 (GPa)	89.22	89.71	90.09	90.42	——
比模量 (MJ/kg)	34.30	34.50	34.57	34.56	——
强度 (MPa)	5122	5239	5059	5119	——

[0085] 表3

[0086]

组分	实施例 6 (X11456) (重量%)	实施例 7 (X11457) (重量%)	实施例 8 (X11458) (重量%)	实施例 9 (X11459) (重量%)	实施例 10 (X11460) (重量%)
SiO ₂	59.10	59.10	59.10	59.10	58.70
Al ₂ O ₃	19.50	19.70	20.30	20.50	20.50
MgO	11.50	11.30	11.10	11.10	11.50
CaO	9.00	9.00	8.60	8.40	8.40
Li ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ₂ O ₃	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
K ₂ O	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
Na ₂ O	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
TiO ₂	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
Al ₂ O ₃ /MgO	1.70	1.74	1.83	1.85	1.78
MgO/CaO	1.28	1.26	1.29	1.32	1.37
性能					
纤维化温度 (°F)	2393	2400	2417	2413	2405
液相线温度 (°F)	2221	2218	2316	2249	2262
ΔT (°F)	172	182	101	164	143
密度 (g/cc)	2.6060	2.6110	2.6054	2.6036	2.6108
弹性模量 (GPa)	89.3	89.5	——	——	——
比模量 (MJ/kg)	34.3	34.3	——	——	——
强度 (MPa)	5004	4997	——	——	——

[0087] 表4

[0088]

组分	实施例 11 (X11461) (重量%)	实施例 12 (X11472) (重量%)	实施例 13 (X11505) (重量%)
SiO ₂	59.10	58.70	59.00
Al ₂ O ₃	20.25	20.00	19.86
MgO	11.25	11.15	11.10
CaO	8.50	9.00	8.90
Li ₂ O	0.00	0.00	0.00
Fe ₂ O ₃	0.27	0.30	0.30
K ₂ O	0.07	0.07	0.07
Na ₂ O	0.06	0.14	0.14
TiO ₂	0.50	0.63	0.63
Al ₂ O ₃ /MgO	1.80	1.79	1.79
MgO/CaO	1.32	1.24	1.25
性能			
纤维化温度 (°F)	2413	2390	2395
液相线温度 (°F)	2240	2214	2228
ΔT (°F)	173	176	167
密度 (g/cc)	2.6059	2.612	2.6113
弹性模量 (GPa)	——	89.5	——
比模量 (MJ/kg)	——	34.3	——
强度 (MPa)	——	4918	——

[0089] 表2至4说明了由包含如下成分的组合形成的玻璃纤维实现的拉伸强度的出乎预料的增加:55.0至65.0重量%的SiO₂,19.0至27.0重量%的Al₂O₃,8.0至15.0重量%的MgO,7.0至12.0重量%的CaO,0.0至1.0重量%的Na₂O,0至2.0重量%的TiO₂,0至2.0重量%的Fe₂O₃,和不大于0.5重量%的Li₂O,其中Al₂O₃/MgO比率不大于2.0。进一步发现,拉伸强度

的出乎预料增加与实现至少19.0重量%的 Al_2O_3 浓度和不大于2.0的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 比率两者直接相关。

[0090] 另外,实施例1-13的玻璃组合物具有令人惊讶的低纤维化温度(小于2425°F)和大的 ΔT 值(至少100°F),同时实现了优异的机械性能。具体地,玻璃纤维实现了至少4800MPa的拉伸强度和至少34.3MJ/kg的比模量。各种示例性玻璃纤维实现至少4900MPa,或至少4950MPa,或至少5000MPa的拉伸强度。这种强度和比模量水平是出乎预料的,与有利的纤维化性能相结合。

[0091] 此外,该玻璃组合物特别适合于要求刚度等于或大于R-玻璃的应用(例如风力叶片)。然而,如下表5所示,本发明构思的玻璃组合物还有利地具有有利的纤维化性能,例如纤维化温度(小于2425°F)。

[0092] 表5

[0093]

组分	实施例 12 (X11472) (重量%)	比较例: R-玻璃 (重量%)
SiO_2	58.70	59.00
Al_2O_3	20.00	24.50
MgO	11.15	6.00
CaO	9.00	9.00
Li_2O	0.00	0.00
Fe_2O_3	0.30	0.00
K_2O	0.07	0.00
Na_2O	0.14	0.00
TiO_2	0.63	0.00
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$	1.79	2.4
MgO/CaO	1.24	0.67
性能		
纤维化温度(°F)	2390	2530
液相线温度(°F)	2214	2426
ΔT (°F)	176	108
密度 (g/cc)	2.612	2.56
强度 (MPa)	4918	5000

[0094] 上面已经一般性地并且关于具体实施方案描述了本申请的发明。虽然以被认为是

优选的实施方案阐述了本发明,但是可以在一般性公开内容中选择本领域技术人员已知的各种替代方案。除了下面阐述的权利要求的详述之外,本发明不受其他限制。