



(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 I614226 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 02 月 11 日

(21)申請案號：101132807

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 07 日

(51)Int. Cl. : C03C3/087 (2006.01)

C03C13/00 (2006.01)

(30)優先權：2011/09/09 美國

61/532,840

2011/09/13 美國

61/534,041

(71)申請人：片片堅俄亥俄州工業公司 (美國) PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (US)
美國

(72)發明人：李洪 LI, HONG (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 200640816A

US 6933045B2

審查人員：鐘文宏

申請專利範圍項數：21 項 圖式數：0 共 30 頁

(54)名稱

玻璃組成物及由其所製之纖維

GLASS COMPOSITIONS AND FIBERS MADE THEREFROM

(57)摘要

本發明之實施例係關於玻璃組成物、由該等組成物所形成之玻璃纖維及相關產品。在一個實施例中，玻璃組成物包含 58-62 重量% SiO₂、14-17 重量% Al₂O₃、14-17.5 重量% CaO 及 6-9 重量% MgO，其中 Na₂O 之量為 0.09 重量%或以下。

Embodiments of the present invention relate to glass compositions, glass fibers formed from such compositions, and related products. In one embodiment, a glass composition comprises 58-62 weight percent SiO₂, 14-17 weight percent Al₂O₃, 14-17.5 weight percent CaO, and 6-9 weight percent MgO, wherein the amount of Na₂O is 0.09 weight percent or less.

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於玻璃組成物、且特定而言用於形成纖維之玻璃組成物。

本申請案主張對於2011年9月9日提出申請之美國臨時專利申請案第61/532,840號及於2011年9月13日提出申請之美國臨時專利申請案第61/534,041號之優先權，每一申請案之整體揭示內容均以引用的方式併入。

【先前技術】

使用玻璃纖維來增強各種聚合物樹脂已有許多年。用於增強應用之一些常用玻璃組成物包括「E-玻璃」及「D-玻璃」家族之組成物。另一常用玻璃組成物係以商品名「S-2玻璃」自AGY (Aiken, South Carolina)購得。

在增強及其他應用中，玻璃纖維或經玻璃纖維增強之複合材料的某些機械性質可甚為重要。然而，在許多情況下，由於(例如)增加批料成本、增加製造成本或其他因素，具有經改良機械性質(例如，更高的強度、更高的模數等)之玻璃纖維可導致較高之成本。舉例而言，上述「S-2玻璃」與習用E-玻璃相比具有經改良之機械性質，但由於批料-至-玻璃轉換熔融澄清(fining)及纖維抽絲(drawing)之實質上更高溫度及能量需要而同樣使成本明顯更多。玻璃纖維製造商一直在尋找可用於在商業製造環境中形成具有期望機械性質之玻璃纖維的玻璃組成物。

【發明內容】

本發明之各種實施例概言之係關於玻璃組成物、由該等玻璃組成物所形成之玻璃纖維及納入一或多種玻璃纖維之各種產品。

在一個實例性實施例中，玻璃組成物包含58-62重量% SiO_2 、14-17重量% Al_2O_3 、14-17.5重量% CaO 及6-9重量% MgO ，其中 Na_2O 之量為0.09重量%或以下。在另一實例性實施例中，玻璃組成物包含58-62重量% SiO_2 、14-17重量% Al_2O_3 、14-16重量% CaO 、6-9重量% MgO 、0-1重量% Na_2O 、0-0.2重量% K_2O 、0-1重量% Li_2O 、0-0.5重量% B_2O_3 、0-0.44重量% Fe_2O_3 、0-0.1重量% F_2 、0-1重量% TiO_2 、0-1重量% ZrO_2 及0-5重量%之其他成份。在另一實例性實施例中，玻璃組成物包含60-62重量% SiO_2 、14.5-16重量% Al_2O_3 、14.5-17.5重量% CaO 及6-7.5重量% MgO ，其中 Na_2O 之量為0.09重量%或以下。在另一實例性實施例中，玻璃組成物包含60-62重量% SiO_2 、15-16重量% Al_2O_3 、14.5-16.5重量% CaO 、6.5-7.5重量% MgO 、0.09重量%或以下 Na_2O 、0-0.1重量% K_2O 、0-1重量% Li_2O 、0-0.1重量% B_2O_3 、0-0.44重量% Fe_2O_3 、0-0.1重量% F_2 、0-0.75重量% TiO_2 、0-0.1重量% ZrO_2 及0-5重量%之其他成份。

在一些實施例中，本發明之玻璃組成物實質上不含 Na_2O 。在一些實施例中，本發明之玻璃組成物實質上不含 B_2O_3 。在一些實施例中，玻璃組成物中之 $(\text{MgO}+\text{CaO})$ 含量係大於約21.5重量%。在一些實施例中，玻璃組成物之

CaO/MgO比率以重量%計可大於約2.0。在一些實施例中，玻璃組成物包含0-1重量% K_2O 。在一些實施例中，玻璃組成物包含0.09重量% K_2O 或以下。在一些實施例中，玻璃組成物包含0-2重量% Li_2O 。在玻璃組成物之一些實施例中， $(Na_2O+K_2O+Li_2O)$ 含量係小於約1重量%。

在一些實施例中，本發明之玻璃組成物可纖維化以便該等組成物可用於形成複數根玻璃纖維。在一些實施例中，本發明之玻璃組成物可具有小於約 $1250^{\circ}C$ 之液相溫度。在一些實施例中，本發明之玻璃組成物可具有小於約 $1300^{\circ}C$ 之形成溫度。在一些實施例中，玻璃組成物之形成溫度與液相溫度之間之差值為至少 $50^{\circ}C$ 。

本發明之一些實施例係關於由本發明之玻璃組成物所形成之一或多種玻璃纖維。在一些實施例中，玻璃纖維可具有大於約80 GPa之楊氏模數(Young's modulus)。在一些實施例中，玻璃纖維可具有大於約85 GPa之楊氏模數。在一些實施例中，玻璃纖維可具有大於約87 GPa之楊氏模數。

本發明之一些實施例係關於聚合物複合材料。在一些實施例中，聚合物複合材料包含聚合物材料(例如，熱塑性或熱固性樹脂)及至少一種由本文所闡述或揭示之玻璃組成物中之任一者所形成之玻璃纖維。

該等及其他實施例在下文之[實施方式]中更詳細的論述。

【實施方式】

除非說明相反情況，否則以下說明書中所闡述之數值參

數係近似值，其可根據本發明試圖獲得之期望性質來改變。最低限度且並非企圖將等效教義之應用限於申請專利範圍之範圍，每一數值參數應至少根據所報告有效數位的數值且藉由使用普通舍入技術來解釋。

儘管闡述本發明廣泛範圍之數值範圍及參數係近似值，但儘可能精確地報導特定實例中所闡述之數值。然而，任一數值固有地含有必然由其個別測試量測中存在之標準偏差引起之某些誤差。而且，本文所揭示之所有範圍應理解為涵蓋其中所包含之任一及所有子範圍。舉例而言，「1至10」應視為包括最小值1與最大值10之間(且包括1與10)之任一及所有子範圍；換言之，以最小值1或以上的值開始(例如1至6.1)及以最大值10或以下的值結束(例如5.5至10)的所有子範圍。另外，提及為「納入本文中」之任一參考文獻應理解為以其整體納入。

此外應注意，除非明確且清楚地限於一個指示物，否則說明書中所用之單數形式「一(a、an)」及「該(the)」包括複數個指示物。

本發明概言之係關於玻璃組成物s。 在一個態樣中，本發明提供由本文所闡述之玻璃組成物形成之玻璃纖維。在一些實施例中，本發明之玻璃纖維與習用E-玻璃纖維相比可具有經改良之機械性質，例如楊氏模數。

在一個實施例中，本發明提供玻璃組成物，其包含52-67重量% SiO_2 、10.5-20重量% Al_2O_3 、10.5-19重量% CaO 、4-14重量% MgO 、0-3重量% Na_2O 、0-1重量%

K_2O 、0-2重量% Li_2O 、0-4重量% B_2O_3 、0-0.44重量% Fe_2O_3 、0-0.5重量% F_2 、0-2重量% TiO_2 、0-2重量% ZrO_2 及0-5重量%之其他成份。

本發明一些實施例之特徵可在於該等玻璃組成物中所存在之 SiO_2 的量。在一些實施例中， SiO_2 可以介於約52重量%與約67重量%之間之量存在。在一些實施例中， SiO_2 可以介於約55重量%與約67重量%之間之量存在。在一些實施例中， SiO_2 可以介於約58重量%與約62重量%之間之量存在。在一些實施例中， SiO_2 可以介於約60重量%與約62重量%之間之量存在。

本發明一些實施例之特徵可在於該等玻璃組成物中所存在之 Al_2O_3 的量。在一些實施例中， Al_2O_3 可以介於約10.5重量%與約20重量%之間之量存在。在一些實施例中， Al_2O_3 可以介於約11重量%與約19重量%之間之量存在。在一些實施例中， Al_2O_3 可以介於約14重量%與約17重量%之間之量存在。在一些實施例中， Al_2O_3 可以介於約14.5重量%與約16重量%之間之量存在。在一些實施例中， Al_2O_3 可以介於約15重量%與約16重量%之間之量存在。

本發明一些實施例之特徵可在於該等玻璃組成物中所存在之 CaO 的量。在一些實施例中， CaO 可以介於約10.5重量%與約19重量%之間之量存在。在一些實施例中， CaO 可以介於約11重量%與約18重量%之間之量存在。在一些實施例中， CaO 可以介於約14重量%與約17.5重量%之間之量存在。在一些實施例中， CaO 可以介於約14.5重量%與

約17.5重量%之間之量存在。在一些實施例中，CaO可以介於約14重量%與約16重量%之間之量存在。在一些實施例中，CaO可以介於約14.5重量%與約16.5重量%之間之量存在。

本發明一些實施例之特徵可在於該等玻璃組成物中所存在之MgO的量。在一些實施例中，MgO可以介於約4重量%與約14重量%之間之量存在。在一些實施例中，MgO可以介於約4.5重量%與約13重量%之間之量存在。在一些實施例中，MgO可以介於約6重量%與約9重量%之間之量存在。在一些實施例中，MgO可以介於約6重量%與約7.5重量%之間之量存在。在一些實施例中，MgO可以介於約6.5重量%與約7.5重量%之間之量存在。

在一些實施例中，本發明組成物之特徵可在於(MgO+CaO)含量。在本發明之一些實施例中，(MgO+CaO)含量可大於約21.5重量%。在一些實施例中，(MgO+CaO)含量可大於約21.7重量%。在一些實施例中，(MgO+CaO)含量可大於約22重量%。

在一些實施例中，本發明組成物之特徵可在於總鹼土金屬氧化物(RO)含量(即，MgO+CaO+BaO+SrO)。在本發明之一些實施例中，RO含量可大於約21.5重量%。在一些實施例中，RO含量可大於約21.7重量%。在一些實施例中，RO含量可大於約22重量%。

本發明一些實施例之特徵可在於MgO相對於CaO之量，其可表示為 CaO/MgO (CaO之重量%除以MgO之重量%)。

在一些實施例中， CaO/MgO 可大於約 2.0。在一些實施例中， CaO/MgO 比率可大於約 2.1。

本發明一些實施例之特徵可在於該等玻璃組成物中所存在之 Na_2O 的量。在一些實施例中， Na_2O 可以介於約 0 重量%與約 3 重量%之間之量存在。在一些實施例中， Na_2O 可以介於約 0 重量%與約 2.5 重量%之間之量存在。在一些實施例中， Na_2O 可以小於約 1 重量%之量存在。在一些實施例中， Na_2O 可以 0.09 重量%或以下之量存在。在一些實施例中，本發明之玻璃組成物可實質上不含 Na_2O ，此意指玻璃組成物中存在之任何 Na_2O 將源自批料中作為痕量雜質存在之 Na_2O 。

本發明一些實施例之特徵可在於該等玻璃組成物中所存在之 K_2O 的量。在一些實施例中， K_2O 可以約 0 重量%與約 1 重量%之量存在。在一些實施例中， K_2O 可以小於約 0.2 重量%之量存在。在一些實施例中， K_2O 可以 0.09 重量%或以下之量存在。在一些實施例中，本發明之玻璃組成物可實質上不含 K_2O ，此意指玻璃組成物中存在之任何 K_2O 將源自批料中作為痕量雜質存在之 K_2O 。

本發明一些實施例之特徵可在於該等玻璃組成物中所存在之 Li_2O 的量。在一些實施例中， Li_2O 可以介於約 0 重量%與約 2 重量%之間之量存在。在一些實施例中， Li_2O 可以約 0 重量%與約 1 重量%介於之間之量存在。在一些實施例中， Li_2O 可以小於約 0.7 重量%之量存在。

在一些實施例中，本發明組成物之特徵可在於總鹼金屬

氧化物(R_2O)含量(即, $Na_2O+K_2O+Li_2O$)。在本發明之一些實施例中, R_2O 含量可介於約0.1重量%與約3重量%之間。在一些實施例中, R_2O 含量可小於約1.5重量%。在一些實施例中, R_2O 含量可小於約1重量%。在一些實施例中, 玻璃組成物中之 Na_2O 含量可小於 K_2O 含量及/或 Li_2O 含量。

本發明一些實施例之特徵可在於該等玻璃組成物中所存在之 B_2O_3 的量。在一些實施例中, B_2O_3 可以介於約0重量%與約4重量%之間之量存在。在一些實施例中, B_2O_3 可以小於約1重量%之量存在。在一些實施例中, B_2O_3 可以小於約0.5重量%之量存在。在一些實施例中, 本發明之玻璃組成物可實質上不含 B_2O_3 , 此意指玻璃組成物中存在之任何 B_2O_3 將源自批料中作為痕量雜質存在之 B_2O_3 。

本發明一些實施例之特徵可在於該等玻璃組成物中所存在之 Fe_2O_3 的量。在一些實施例中, Fe_2O_3 可以介於約0重量%與約0.44重量%之間之量存在。在一些實施例中, Fe_2O_3 可以介於約0重量%與約0.4重量%之間之量存在。在一些實施例中, Fe_2O_3 可以介於約0.2與約0.3重量%之間之量存在。

本發明一些實施例之特徵可在於該等玻璃組成物中所存在之 F_2 的量。在一些實施例中, F_2 可以介於約0重量%與約0.5重量%之間之量存在。在一些實施例中, F_2 可以介於約0重量%與約0.1重量%之間之量存在。在一些實施例中, F_2 可以小於約0.1重量%之量存在。

本發明一些實施例之特徵可在於該等玻璃組成物中所存

在之 TiO_2 的量。在一些實施例中， TiO_2 可以介於約 0 重量%與約 2 重量%之間之量存在。在一些實施例中， TiO_2 可以介於約 0 重量%與約 1 重量%之間之量存在。在一些實施例中， TiO_2 可以介於約 0.2 重量%與約 0.75 重量%之間之量存在。在一些實施例中， TiO_2 可以小於約 0.75 重量%之量存在。

本發明一些實施例之特徵可在於該等玻璃組成物中所存在之 ZrO_2 的量。在一些實施例中， ZrO_2 可以介於約 0 重量%與約 2 重量%之間之量存在。在一些實施例中， ZrO_2 可以介於約 0 重量%與約 1 重量%之間之量存在。在一些實施例中， ZrO_2 可以小於約 0.01 重量%之量存在。在一些實施例中，本發明之玻璃組成物可實質上不含 ZrO_2 ，此意指玻璃組成物中存在之任何 ZrO_2 將源自批料中作為痕量雜質存在之 ZrO_2 。

在一些實施例中，本發明之一個有利態樣依賴於玻璃纖維工業中習用之成份及避免大量原料來源昂貴之成份。對於本發明之此態樣而言，即使不需要，亦可納入除於本發明玻璃之組成定義中明確闡述之成份以外的成份，但總量不大於 5 重量%。此等可選成份包括熔融助劑、澄清助劑、著色劑、痕量雜質及其他熟悉玻璃製造者已知之添加劑。舉例而言，本發明之組成物中不需要 BaO ，但將不排除納入少量 BaO (例如，至多約 1 重量%)。同樣，在本發明中不需要大量 ZnO ，但在一些實施例中可納入少量 (例如，至多約 2.0 重量%)。在可選成份最小化之本發明之彼等實

施例中，可選成份之總量不超過2重量%或不超過1重量%。另一選擇為，本發明之一些實施例可以說基本上由指定成份組成。

在一些實施例中，本發明提供玻璃組成物，其包含55-67重量% SiO_2 、11-19重量% Al_2O_3 、11-18重量% CaO 、4.5-13重量% MgO 、0-2.5重量% Na_2O 、0-1重量% K_2O 、0-2重量% Li_2O 、0-1重量% B_2O_3 、0-0.44重量% Fe_2O_3 、0-0.1重量% F_2 、0-1重量% TiO_2 、0-1重量% ZrO_2 及0-5重量%之其他成份。在一些其他實施例中， Na_2O 之量可為0.09重量%或以下。在一些實施例中，該等玻璃組成物可實質上不含 Na_2O 。在一些其他實施例中，($\text{MgO}+\text{CaO}$)含量可大於約21.5重量%，在其他實施例中大於21.7重量%，且在其他實施例中大於約22重量%。在一些實施例中， CaO 對 MgO 之比率或 CaO/MgO 可大於2.0，且在其他實施例中可大於約2.1。在一些實施例中，玻璃組成物可實質上不含 B_2O_3 。

在一些實施例中，本發明提供玻璃組成物，其包含58-62重量% SiO_2 、14-17重量% Al_2O_3 、14-17.5重量% CaO 、6-9重量% MgO 、0-1重量% Na_2O 、0-0.2重量% K_2O 、0-1重量% Li_2O 、0-0.5重量% B_2O_3 、0-0.44重量% Fe_2O_3 、0-0.1重量% F_2 、0-1重量% TiO_2 、0-1重量% ZrO_2 及0-5重量%之其他成份。在一些其他實施例中， Na_2O 之量可為0.09重量%或以下。在一些實施例中，該等玻璃組成物可實質上不含 Na_2O 。在一些其他實施例中，

(MgO+CaO)含量可大於約21.5重量%，在其他實施例中大於21.7重量%，且在其他實施例中大於約22重量%。在一些實施例中，CaO對MgO之比率或CaO/MgO可大於2.0，且在其他實施例中可大於約2.1。在一些實施例中，玻璃組成物可實質上不含B₂O₃。

在一些實施例中，本發明提供玻璃組成物，其包含58-62重量% SiO₂、14-17重量% Al₂O₃、14-16重量% CaO、6-9重量% MgO、0-1重量% Na₂O、0-0.2重量% K₂O、0-1重量% Li₂O、0-0.5重量% B₂O₃、0-0.44重量% Fe₂O₃、0-0.1重量% F₂、0-1重量% TiO₂、0-1重量% ZrO₂及0-5重量%之其他成份。在一些其他實施例中，Na₂O之量可為0.09重量%或以下。在一些實施例中，該等玻璃組成物可實質上不含Na₂O。在一些其他實施例中，(MgO+CaO)含量可大於約21.5重量%，在其他實施例中大於21.7重量%，且在其他實施例中大於約22重量%。在一些實施例中，CaO對MgO之比率或CaO/MgO可大於2.0，且在其他實施例中可大於約2.1。在一些實施例中，玻璃組成物可實質上不含B₂O₃。

在一些實施例中，本發明提供玻璃組成物，其包含60-62重量% SiO₂、14.5-16重量% Al₂O₃、14.5-17.5重量% CaO、6-7.5重量% MgO、0.09重量%或以下Na₂O、0-0.1重量% K₂O、0-1重量% Li₂O、0-0.1重量% B₂O₃、0-0.44重量% Fe₂O₃、0-0.1重量% F₂、0-0.75重量% TiO₂、0-0.1重量% ZrO₂及0-5重量%之其他成份。在一些其他實施例中，該等

玻璃組成物可實質上不含 Na_2O 。在一些其他實施例中， $(\text{MgO}+\text{CaO})$ 含量可大於約21.5重量%，在其他實施例中大於21.7重量%，且在其他實施例中大於約22重量%。在一些實施例中， CaO 對 MgO 之比率或 CaO/MgO 可大於2.0，且在其他實施例中可大於約2.1。在一些實施例中，玻璃組成物可實質上不含 B_2O_3 。

在一些實施例中，本發明提供玻璃組成物，其包含60-62重量% SiO_2 、15-16重量% Al_2O_3 、14.5-16.5重量% CaO 、6.5-7.5重量% MgO 、0.09重量%或以下 Na_2O 、0-0.1重量% K_2O 、0-1重量% Li_2O 、0-0.1重量% B_2O_3 、0-0.44重量% Fe_2O_3 、0-0.1重量% F_2 、0-0.75重量% TiO_2 、0-0.1重量% ZrO_2 及0-5重量%之其他成份。在一些其他實施例中，該等玻璃組成物可實質上不含 Na_2O 。在一些其他實施例中， $(\text{MgO}+\text{CaO})$ 含量可大於約21.5重量%，在其他實施例中大於21.7重量%，且在其他實施例中大於約22重量%。在一些實施例中， CaO 對 MgO 之比率或 CaO/MgO 可大於2.0，且在其他實施例中可大於約2.1。在一些實施例中，玻璃組成物可實質上不含 B_2O_3 。

根據本發明之一些實施例，玻璃組成物可纖維化。在一些實施例中，本發明之玻璃組成物具有小於約 1300°C 之形成溫度(T_F)。如本文所用，術語「形成溫度」意指玻璃組成物具有1000泊黏度之溫度(或「log 3溫度」)。在一些實施例中，本發明之玻璃組成物在該形成溫度下可纖維化。本發明一些實施例之玻璃組成物具有介於約 1200°C 與約

1300°C 之間之形成溫度。在一些實施例中，本發明之玻璃組成物具有在約1240°C至約1280°C之範圍內的形成溫度。

而且，在一些實施例中，本發明之玻璃組成物具有小於約1250°C之液相溫度(T_L)。根據本發明之一些實施例，玻璃組成物具有在約1200°C至約1240°C範圍內之液相溫度。

在一些實施例中，本發明之玻璃組成物之形成溫度與液相溫度之間之差值在約35°C至大於60°C之範圍內。在一些實施例中，本發明之玻璃組成物之形成溫度與液相溫度之間之差值為至少50°C。

在一些實施例中，本發明之玻璃組成物在形成溫度下具有在2.5 g/cm²至2.7 g/cm²範圍內之熔融密度。在一些實施例中，本發明之玻璃組成物具有在2.50 g/cm²至2.65 g/cm²範圍內之熔融密度。

如本文所提供，玻璃纖維可由本發明之玻璃組成物之一些實施例形成。在一些實施例中，本發明之玻璃纖維相對於由E-玻璃所形成之玻璃纖維可展示經改良之機械性質。舉例而言，在一些實施例中，由本發明之玻璃組成物所形成之纖維可具有大於約75 GPa之楊氏模數(E)。在一些實施例中，本發明之玻璃纖維可具有大於約80 GPa之楊氏模數。在一些實施例中，本發明玻璃纖維可具有大於約85 GPa之楊氏模數。在一些實施例中，本發明玻璃纖維可具有大於約87 GPa之楊氏模數。除非另有說明，否則本文所論述之楊氏模數值係使用以下實例章節中所闡述之程序測定。

在一些實施例中，本發明玻璃纖維可具有大於3300 MPa之拉伸強度。在一些實施例中，本發明玻璃纖維可具有大於約3600 MPa之拉伸強度。除非另有說明，否則拉伸強度值係使用實例章節中所闡述之程序測定。

在一些實施例中，本發明玻璃纖維之比強度或比模數可甚為重要。比強度係指拉伸強度(以 N/m^2 計)除以比重量(以 N/m^3 計)。比模數係指楊氏模數(以 N/m^2 計)除以比重量(以 N/m^3 計)。在一些實施例中，本發明玻璃纖維可具有大於 $13 \times 10^4 \text{ m}$ 之比強度。在本發明之一些實施例中，玻璃纖維可具有大於約 $14 \times 10^4 \text{ m}$ 之比強度。在一些實施例中，本發明玻璃纖維可具有大於約 $3.35 \times 10^6 \text{ m}$ 之比模數。該等值改良超過所瞭解通常具有 $11.8 \times 10^4 \text{ m}$ 之比強度及 $3.16 \times 10^6 \text{ m}$ 之比模數的E-玻璃纖維。

本發明之市售玻璃纖維可以此項技術中已知之習用方式藉由將所用原料摻和以供給形成纖維之組成物的特定氧化物來製備。舉例而言，通常使用砂用於 SiO_2 ，黏土用於 Al_2O_3 ，石灰或石灰石用於 CaO ，且白雲石用於 MgO 及一些 CaO 。

如以上所提及，玻璃可包括其他添加劑，添加該等添加劑以幫助玻璃熔融及纖維抽絲製程而不會不利地影響玻璃或玻璃纖維之機械性質或特定機械性質。玻璃亦可能含有少量來自批料成份之雜質。舉例而言，硫酸鹽(表示為 SO_3)亦可作為精製劑存在。亦可存在少量來自原料或來自熔融製程期間污染之雜質，例如 SrO 、 BaO 、 Cl_2 、 P_2O_5 、

Cr_2O_3 或 NiO (不限於此等特定化學形式)。亦可存在其他精製劑及/或加工助劑，例如 As_2O_3 、 MnO 、 MnO_2 、 Sb_2O_3 或 SnO_2 (不限於此等特定化學形式)。此等雜質及精製劑(當存在時)通常各自以小於總玻璃組成物之0.5重量%之量存在。視情況，可將元素週期表稀土族之元素添加至本發明之組成物中，包括原子序數21 (Sc)、39 (Y)及57 (La)至71 (Lu)。此等可充當加工助劑或用以改良玻璃之電性質、物理性質(熱及光學性質)、機械性質及化學性質。稀土添加劑可關於原始化學形式及氧化態來納入。添加稀土元素視為可選的，尤其在本發明具有最小化原料成本之目的之彼等實施例中，此乃因其即使在低濃度下亦將增加批料成本。在任一情形下，其成本通常將指示當包括稀土組份(以氧化物形式量測)時，以不大於總玻璃組成物之約0.1-3.0重量%之量存在。

本發明各個實施例之玻璃纖維可使用此項技術中所熟知用於形成玻璃纖維之任何製程、且更期望地此項技術中所熟知用於形成基本上連續玻璃纖維之任何製程來形成。舉例而言，儘管此處並非限制，但根據本發明非限制性實施例之玻璃纖維可使用直接熔融或間接熔融纖維形成法來形成。該等方法已為此項技術習知且鑒於本揭示內容並不需要對其進一步論述。參見例如，K. L. Loewenstein, **The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibers**，第3版，Elsevier, N.Y., 1993，第47-48頁及第117-234頁。

儘管此處並非限制，但本發明一些實施例之玻璃纖維可

用於結構增強應用。在一些實施例中，本發明之玻璃纖維可用於增強包括熱塑性及熱固性之聚合物。在一些實施例中，由本發明之玻璃組成物形成之玻璃纖維可用於增強應用。舉例而言，在期望增加機械性質或產品性能同時降低複合材料之總重量之應用中可期望具有相對較高比強度或相對較高比模數(尤其當與E-玻璃纖維相比時)之本發明一些實施例。根據本發明一些實施例之複合材料的潛在用途之一些實例包括(但不限於)風能(例如，風車)、防彈衣(ballistics armor)、航空航天應用(例如，飛機之內部底板)及其他用途。舉例而言，在一些實施例中，包含本發明一些實施例之玻璃纖維之複合材料可具有比現有標準E-玻璃增強之複合材料高值模數，且可用於製作新一代風力機葉片及由機械性能決定之其他應用。

在各個實施例中，本發明提供聚合物複合材料，其包含聚合物材料及至少一種由本文所闡述或揭示之玻璃組成物中之任一者所形成之玻璃纖維。本發明各個實施例之聚合物複合材料可藉由此項技術中習知用於形成聚合物複合材料之任一方法製作。舉例而言，在一個實施例中，本發明之聚合物複合材料可藉由將玻璃纖維之編織或非編織織物或氈用聚合物材料浸漬且然後固化該聚合物材料來製作。在另一實施例中，包含本發明玻璃組成物之連續玻璃纖維及/或短切玻璃纖維可佈置於聚合物材料中。視聚合物材料之成份而定，聚合物材料可隨後固化以接納連續或短切玻璃纖維。

將藉由以下一系列特定實施例來說明本發明。然而，熟悉此項技術者應理解，本發明之原理涵蓋許多其他實施例。

實例

實例 1-11

該等實例中之玻璃係藉由將呈粉末形式之試劑級化學品之混合物於 10% Rh/Pt 坩堝中於介於 1500°C 與 1550°C 之間 (2732°F-2822°F) 之溫度下熔融 4 小時來製作。每一批料為約 1200 克。在 4 小時熔融期後，將熔融玻璃傾倒於鋼板上淬火。不針對散發損失調節批料中揮發性物質 (例如氟化物及鹼金屬氧化物)，此乃因其在玻璃中濃度低。實例中之組成物代表分批組成物。使用市售成份製備玻璃。在批料計算中，要考慮特定原料保留因子來計算每一玻璃中之氧化物。保留因子係基於玻璃批料熔融之年份及所量測玻璃中之氧化物產量。因此，將本發明中所說明之分批組成物視為接近所量測組成物。

表 1

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO ₂	60.46	60.46	60.32	60.14	59.91	59.85	60.73	60.92	60.95	60.97	61.02
Al ₂ O ₃	15.33	15.27	15.24	15.19	15.48	15.70	15.36	15.40	15.32	15.32	15.32
CaO	14.94	14.97	14.94	14.89	15.18	15.07	14.98	15.02	15.22	15.23	15.22
MgO	7.28	7.00	7.20	7.49	7.10	7.04	7.00	7.02	6.87	6.87	6.87
Na ₂ O	0.66	0.66	0.66	0.66	0.67	0.67	0.66	0.66	0.06	0.06	0.06
K ₂ O	0.09	0.09	0.09	0.09	0.10	0.10	0.09	0.10	0.11	0.09	0.11
Li ₂ O	0.20	0.61	0.60	0.60	0.61	0.61	0.61	0.30	0.61	0.63	0.643
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe ₂ O ₃	0.31	0.27	0.27	0.27	0.28	0.28	0.28	0.28	0.27	0.28	0.27
F ₂	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0	0	0
TiO ₂	0.72	0.65	0.65	0.65	0.66	0.66	0.29	0.29	0.49	0.52	0.49
ZrO ₂	0	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0	0	0
其他 (例如， SO ₃)									0.1	0.02	
MgO+Ca O	22.22	21.97	22.14	22.38	22.28	22.11	21.98	22.04	22.09	22.1	22.09
CaO/ MgO	2.05	2.14	2.075	1.99	2.14	2.14	2.14	2.14	2.215	2.22	2.215
R ₂ O	0.95	1.36	1.35	1.35	1.38	1.38	1.36	1.06	0.78	0.78	0.813
性質											
T _L (°C)	1207	1210	1212	1211	1208	1211	1211	1216	1213	1219	
T _F (°C)	1273	1249	1260	1251	1258	1252	1270	1280	1273	1280	
T _F - T _L (°C)	66	39	48	40	50	41	59	64	60	61	
密度 (g/cm ³)	2.601	2.61	2.621	2.621	2.584	2.585	2.555	2.542	2.582	2.65	
強度 (MPa)	3623	3734	3537	3674	3353	3751	3696	3643	3751		
比強度 (10 ⁴ m)	14.21	14.60	13.77	14.30	13.24	14.81	14.76	14.62	14.82		
模數 (GPa)	86.53				85.6	86.39	85.42	83.17	86.4		
比模數 (10 ⁶ m)	3.39				3.38	3.41	3.41	3.34	3.41		

熔體性質

分別藉由使用 ASTM 測試方法 C965 「Standard Practice for Measuring Viscosity of Glass Above the Softening Point」及 C829 「Standard Practices for Measurement of Liquidus Temperature of Glass by the Gradient Furnace Method」來測定熔體黏度隨溫度及液相溫度之變化。

以上表 1 匯總了實例 1-10 之玻璃組成物之所量測液相溫度 (T_L) 及由 1000 泊之熔體黏度所界定之參考形成溫度 (T_F)。實例 1-10 之玻璃組成物顯示大於 1200°C 之液相溫度。玻璃組成物展示介於 1249°C 與 1280°C 之間之形成溫度。該等組成物之形成溫度與液相溫度之間之差值 (或 ΔT) 在 39°C 至 66°C 之範圍內。

機械性質

對於纖維拉伸強度測試而言，自 10Rh/90Pt 單頭式纖維抽絲單元製造玻璃組成物之纖維樣品。將約 85 克給定組成物之碎玻璃進給至套管式熔融單元中並在接近或等於 100 泊熔體黏度之溫度下處理 2 小時。隨後將熔體降低至接近或等於 1000 泊熔體黏度之溫度並在纖維抽絲前穩定 1 小時。藉由控制纖維抽絲捲繞機之速度來控制纖維直徑以製造約 10 μm 直徑之纖維。所有纖維樣品均在空氣中捕獲而與外來物體無任何接觸。在受控濕度在介於 40% RH 與 45% RH 之間之室中完成纖維抽絲。

使用配備有 Kawabata C 型測力計之 Kawabata KES-G1 (Kato Tech 有限公司, Japan) 拉伸強度分析儀來量測纖維拉

伸強度。使用樹脂黏著劑將纖維樣品安裝在紙框架條上。向纖維施加拉力直至破壞，藉此根據纖維直徑及斷裂應力來測定纖維強度。該測試係在室溫下在介於40% RH至45% RH之間之受控濕度下實施。基於65至72根來自每一組成物之纖維的樣品大小來計算平均值。

以上表1報告由實例1-9之組成物所形成之纖維的平均拉伸強度。對於由實例1-9之組成物所形成之纖維而言，拉伸強度在3353 MPa至3751 MPa之範圍內。比強度係藉由拉伸強度值(以 N/m^2 計)除以相應比重(以 N/m^3 計)來計算。由實例1-9之組成物所製之纖維的比強度在 $13.24\text{-}14.82 \times 10^4 \text{ m}$ 之範圍內。出於比較之目的，經量測，10微米E-玻璃纖維之纖維密度為 2.659 g/cm^3 ，拉伸強度為3076 MPa，且比強度為 $12.2 \times 10^4 \text{ m}$ 。因此，由實例1-9之組成物所製之纖維具有比E-玻璃纖維的拉伸强度高9-22%之拉伸強度，及經改良超過E-玻璃纖維8-21%之比強度。

亦使用以下技術量測表1中某些玻璃組成物之楊氏模數。將約50克具有對應於表1中合適實例的組成物之碎玻璃在90Pt/10Rh坩堝中在由100泊所界定之熔融溫度下重新熔融2小時。隨後將坩堝轉移至垂直管式電加熱爐中。爐溫度預先設定為接近或等於1000泊熔體黏度之纖維牽拉溫度下。在纖維抽絲之前，將玻璃在此溫度下平衡1小時。纖維抽絲爐之頂部具有帶中心孔之蓋子，其上係經安裝以調節纖維冷卻至水冷銅盤管。然後手動將二氧化矽棒穿過冷卻盤管浸於熔體中，並抽出約1-1.5 m長的纖維並收集。

纖維之直徑在一端為100 μ 且另一端為1000 μ m之範圍內。

彈性模數係使用超音波聲脈衝技術(Panatherm 5010設備，購自Waltham, Massachusetts之Panametrics有限公司)針對自玻璃熔體所抽出之纖維來測定。使用20微秒持續時間、200 kHz脈衝來獲得伸張波反射時間。量測樣品長度並計算各別伸張波速度(V_E)。使用Micromeritics AccuPyc 1330比重計來量測纖維密度(ρ)。每一組成物獲得約20個量測值並自以下公式計算平均楊氏模數(E)：

$$E = V_E^2 \times \rho \quad .$$

模數測試儀使用直徑1 mm之波導，該波導將波導接觸側之纖維直徑設定為大約與波導直徑相同。換言之，該纖維直徑為1000 μ m之末端在波導之接觸側處連接。測試具有不同直徑之纖維的楊氏模數且結果顯示自100 μ m至1000 μ m之纖維直徑並不影響纖維模數。

由表1中之組成物所形成之纖維的楊氏模數值在83.17 GPa至86.53 GPa範圍內。比模數值係由楊氏模數值除以相應密度來計算。由實例1及5-9之組成物所製之纖維的比模數在 $3.34-3.41 \times 10^6$ m範圍內。出於比較之目的，經量測(使用以上相同程序)，E-玻璃纖維之纖維密度為2.602 g/cm³，模數為80.54 GPa，且比模數為 3.16×10^6 m。因此，由實例1及5-9之組成物所製之纖維具有比E-玻璃纖維的模數高3-7%之模數，及經改良超過E-玻璃纖維5-8%之比模數。

實例 12-22

實例 12-22係在用於熔融玻璃組成物以形成玻璃纖維之習用爐上製備。玻璃批料係由習用批料(例如，砂、黏土、石灰石等)製得。將熔融玻璃之樣品自爐移出並使其凝固。然後使用經校準 x-射線螢光測定玻璃之玻璃組成物，其中 Li_2O 含量除外，其藉由習用濕式分析測定。下表 2 中所報告之其他性質係使用以上結合實例 1-11 所闡述之相同技術(包括製備纖維樣品之方法及纖維之直徑範圍)測定，只是來自習用爐之玻璃樣品作為纖維之玻璃源。

表 2

	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
SiO ₂	60.32	60.31	60.17	60.25	60.12	60.27	60.39	60.70	60.84	60.79	60.86
Al ₂ O ₃	14.50	14.76	14.86	14.98	15.02	15.09	15.11	15.17	15.20	15.19	15.19
CaO	17.36	16.64	16.47	16.14	16.03	15.83	15.58	15.44	15.51	15.54	15.52
MgO	6.06	6.52	6.65	6.87	6.97	7.09	7.12	6.80	6.72	6.71	6.71
Na ₂ O	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.07	0.07	0.08	0.08	0.08	0.08
K ₂ O	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
Li ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.51	0.54	0.62	0.67	0.70	0.71	0.70
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe ₂ O ₃	0.27	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.27	0.27
F ₂											
TiO ₂	0.48	0.48	0.47	0.47	0.47	0.47	0.46	0.45	0.45	0.45	0.45
ZrO ₂											
其他 (例如， SO ₃)											
MgO+CaO	23.42	23.16	23.12	23.01	23.00	22.92	22.70	22.24	22.23	22.25	22.23
CaO/ MgO	2.86	2.55	2.48	2.35	2.30	2.23	2.19	2.27	2.31	2.32	2.31
R ₂ O	0.14	0.14	0.14	0.14	0.65	0.70	0.78	0.84	0.87	0.88	0.87
性質											
T _L (°C)	1214	1213	1213	1213	1211	1211	1207	1204	1203	1204	1204
T _F (°C)	1270	1270	1269	1270	1269	1268	1268	1275	1273	1272	1270
T _F - T _L (°C)	56	57	56	57	58	57	61	71	70	68	66
密度 (g/cm ³)	2.63	2.63	2.63	2.62	2.62	2.62	2.62	2.60	2.61	2.61	2.61
強度 (MPa)	3373						3597				3632
比強度 (10 ⁴ m)	13.1						14.00				14.19
模數 (GPa)	87.93	88.38	87.90	88.10	87.90	88.02	88.58	88.86	88.86	88.82	89.11
比模數 (10 ⁶ m)	3.41	3.43	3.41	3.43	3.42	3.43	3.45	3.49	3.47	3.47	3.48

以上表2報告由實例12、18及22之組成物所形成之纖維的平均拉伸強度。拉伸強度在3373 MPa至3632 MPa之範圍內。比強度係藉由拉伸強度值(以 N/m^2 計)除以相應比重量(以 N/m^3 計)來計算。由實例12、18及22之組成物所製之纖維的比強度在 $13.1\text{-}14.19 \times 10^4 \text{ m}$ 之範圍內。出於比較之目的，經量測，10微米E-玻璃纖維之纖維密度為 2.659 g/cm^3 ，拉伸強度為3076 MPa，且比強度為 $12.2 \times 10^4 \text{ m}$ 。因此，由實例12、18及22之組成物所製之纖維的拉伸強度具有比E-玻璃纖維高9-18%之拉伸強度，及經改良超過E-玻璃纖維7-16%之比強度。

由表2中之組成物所形成之纖維的楊氏模數值係使用結合表1所闡述之相同程序量測。由表2中之組成物所形成之纖維的楊氏模數值在87.90 GPa至89.11 GPa範圍內。比模數值係由楊氏模數值除以相應密度來計算。由實例12及22之組成物所製之纖維的比模數在 $3.41\text{-}3.49 \times 10^6 \text{ m}$ 範圍內。出於比較之目的，經量測(使用以上相同程序)，E-玻璃纖維之纖維密度為 2.602 g/cm^3 ，模數為80.54 GPa，且比模數為 $3.16 \times 10^6 \text{ m}$ 。因此，由實例12及22之組成物所製之纖維具有比E-玻璃纖維的模數高9-10.6%之模數，及經改良超過E-玻璃纖維8-10%之比模數。

本發明之實施例可展示之期望特性可包括(但不限於)提供展示期望性質之新玻璃組成物；提供可用於產生具有期望機械性質之玻璃纖維的新玻璃組成物；提供可用於在商業上可接受之形成溫度下產生玻璃纖維之新玻璃組成物；

提供液相溫度與形成溫度顯示期望差值的新玻璃組成物；
及其他。

應理解，本發明描述說明與本發明之清晰理解相關之本發明態樣。為簡化本發明描述，未呈現熟悉此項技術者將易知且因此將不會促進對本發明之更好理解之本發明之某些態樣。儘管已結合某些實施例闡述本發明，但本發明並不限於所揭示之特定實施例，而是意欲涵蓋在本發明之精神及範圍內之修改。

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：(011380)

※申請日：(01.1.7)

※IPC 分類：C03C ~~3687~~ (2006.01)
13/0 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

玻璃組成物及由其所製之纖維

GLASS COMPOSITIONS AND FIBERS MADE THEREFROM

二、中文發明摘要：

本發明之實施例係關於玻璃組成物、由該等組成物所形成之玻璃纖維及相關產品。在一個實施例中，玻璃組成物包含58-62重量% SiO_2 、14-17重量% Al_2O_3 、14-17.5重量% CaO 及6-9重量% MgO ，其中 Na_2O 之量為0.09重量%或以下。

三、英文發明摘要：

Embodiments of the present invention relate to glass compositions, glass fibers formed from such compositions, and related products. In one embodiment, a glass composition comprises 58-62 weight percent SiO_2 , 14-17 weight percent Al_2O_3 , 14-17.5 weight percent CaO , and 6-9 weight percent MgO , wherein the amount of Na_2O is 0.09 weight percent or less.

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：

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)

七、申請專利範圍：

1. 一種玻璃組成物，其包含：
60重量%至62重量% SiO_2 ；
14重量%至17重量% Al_2O_3 ；
14重量%至17.5重量% CaO ；及
6重量%至9重量% MgO ；
其中 Na_2O 之量為0.09重量%或以下。
2. 如請求項1之玻璃組成物，其中該玻璃組成物實質上不
含 B_2O_3 。
3. 如請求項1之玻璃組成物，其中該玻璃組成物實質上不
含 Na_2O 。
4. 如請求項1之玻璃組成物，其中 $(\text{MgO}+\text{CaO})$ 含量大於約
21.5重量%。
5. 如請求項1之玻璃組成物，其中 CaO/MgO 比率以重量%計
係大於約2.0。
6. 如請求項1之玻璃組成物，其進一步包含0重量%至1重量
% K_2O 及0重量%至2重量% Li_2O 。
7. 如請求項6之玻璃組成物，其中 $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O})$ 含量小
於約1重量%。
8. 如請求項1之玻璃組成物，其中該玻璃組成物可纖維
化，具有小於約 1250°C 之液相溫度，且具有小於約
 1300°C 之形成溫度，其中該形成溫度與該液相溫度之間
之差值係至少 50°C 。
9. 一種由如請求項1之玻璃組成物所形成之玻璃纖維。

10. 如請求項9之玻璃纖維，其中該玻璃纖維具有大於約80 GPa之楊氏模數(Young's modulus)。
11. 如請求項9之玻璃纖維，其中該玻璃纖維具有大於約85 GPa之楊氏模數。
12. 如請求項9之玻璃纖維，其中該玻璃纖維具有大於約87 GPa之楊氏模數。
13. 一種玻璃組成物，其包含：
 - 60重量%至62重量% SiO_2 ；
 - 14.5重量%至16重量% Al_2O_3 ；
 - 14.5重量%至17.5重量% CaO ；及
 - 6重量%至7.5重量% MgO ；其中 Na_2O 之量為0.09重量%或以下。
14. 如請求項13之玻璃組成物，其中該玻璃組成物實質上不含 B_2O_3 。
15. 如請求項13之玻璃組成物，其中該玻璃組成物實質上不含 Na_2O 。
16. 如請求項13之玻璃組成物，其中 $(\text{MgO}+\text{CaO})$ 含量大於約21.5重量%。
17. 如請求項13之玻璃組成物，其中 CaO/MgO 比率以重量%計係大於約2.0。
18. 如請求項13之玻璃組成物，其進一步包含0重量%至1重量% K_2O 及0重量%至2重量% Li_2O ，且其中 $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O})$ 含量係小於約1重量%。
19. 如請求項13之玻璃組成物，其中該玻璃組成物可纖維

化，具有小於約 1250°C 之液相溫度，且具有小於約 1300°C 之形成溫度，其中該形成溫度與該液相溫度之間之差值係至少 50°C 。

20. 一種由如請求項13之玻璃組成物形成之玻璃纖維。

21. 如請求項20之玻璃纖維，其中該玻璃纖維具有大於約 80 GPa之楊氏模數。