



(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 I876117 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：110148412

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 12 月 23 日

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

C03C13/06 (2006.01)

(30)優先權：2020/12/23 日本

2020-213162

(71)申請人：日商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)；伊藤潤 ITO, JUN (JP)；宇津木貴太 UTSUGI, TAKAHIRO (JP)；中村幸一 NAKAMURA, KOICHI (JP)；平山紀夫 HIRAYAMA, NORIO (JP)；鵜沼英郎 UNUMA, HIDERO (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201908260A

審查人員：傅俊中

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 43 頁

(54)名稱

玻璃纖維用玻璃組成物、玻璃纖維、玻璃纖維織物及玻璃纖維強化樹脂組成物

(57)摘要

本發明提供一種玻璃纖維用玻璃組成物，其具備生物體溶解性，可長纖維化。本發明之玻璃纖維用玻璃組成物含有：相對於總量在 35.0 ~ 55.0 質量%的範圍之 SiO₂、10.0 ~ 30.0 質量%的範圍之 B₂O₃、14.5 ~ 30.0 質量%的範圍之 Al₂O₃ 及合計 8.7 ~ 25.0 質量%的範圍之 CaO 及 MgO，前述 SiO₂ 的含有率 S、前述 B₂O₃ 的含有率 B、前述 Al₂O₃ 的含有率 A、前述 CaO 的含有率 C 及前述 MgO 的含有率 M 滿足下述式(1)：

$$11.3 \leq S \times (C+M) / (A+B) \leq 20.7 \dots (1)$$

特徵化學式：

式(1)

$$11.3 \leq S \times (C+M) / (A+B) \leq 20.7 \dots (1)$$



I876117

公告本

【發明摘要】

【中文發明名稱】

玻璃纖維用玻璃組成物、玻璃纖維、玻璃纖維織物及
玻璃纖維強化樹脂組成物

【中文】

本發明提供一種玻璃纖維用玻璃組成物，其具備生物體溶解性，可長纖維化。本發明之玻璃纖維用玻璃組成物含有：相對於總量在35.0～55.0質量%的範圍之 SiO_2 、10.0～30.0質量%的範圍之 B_2O_3 、14.5～30.0質量%的範圍之 Al_2O_3 及合計8.7～25.0質量%的範圍之 CaO 及 MgO ，前述 SiO_2 的含有率S、前述 B_2O_3 的含有率B、前述 Al_2O_3 的含有率A、前述 CaO 的含有率C及前述 MgO 的含有率M滿足下述式(1)：

$$11.3 \leq S \times (C+M) / (A+B) \leq 20.7 \cdots (1)。$$

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】式(1)

$$11.3 \leq S \times (C+M) / (A+B) \leq 20.7 \cdots (1)$$

【發明說明書】

【中文發明名稱】

玻璃纖維用玻璃組成物、玻璃纖維、玻璃纖維織物及玻璃纖維強化樹脂組成物

【技術領域】

本發明關於一種玻璃纖維用玻璃組成物、由該玻璃纖維用玻璃組成物所形成的玻璃纖維、由該玻璃纖維所形成的玻璃纖維織物及包含該玻璃纖維之玻璃纖維強化樹脂組成物。

【先前技術】

過去以來，玻璃短纖維需要有溶解於肺液等的生理液體的性質的生物體溶解性(參考例如專利文獻1)。

玻璃短纖維是藉由高壓空氣、離心力等將玻璃熔液吹起，同時製造成棉狀，並封入袋體，或被外包材包覆，使用於絕熱材或吸音材等的建築材料等。玻璃短纖維在其製造過程或使用過程中，偶爾可能會產生極細纖維。為了降低該極細纖維被吸入人體內累積造成的健康風險，玻璃短纖維的生物溶解性變得重要。

另一方面，玻璃長纖維是使控制黏度的玻璃熔液由噴嘴流出，藉由纏繞機纏繞，製造成絲狀，切斷成既定長度或編織，使用於樹脂複合材料的玻璃纖維強化樹脂組成物或玻璃纖維強化樹脂成形品等。玻璃長纖維，與玻璃短纖

維相比，纖維徑大多較粗，在製造過程或使用過程中產生極細纖維的可能性也極低，因此，生物體溶解性並未被視為重要。

然而近年來，玻璃纖維強化樹脂成形品，尤其是包含玻璃纖維織物的印刷電路板，正在往輕薄短小化發展，隨著如此，也逐漸需要極細的玻璃長纖維。因此認為，今後即使是玻璃長纖維，生物體溶解性也會變成重要的特性。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1] 日本特表2007-507413號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的課題]

然而，玻璃短纖維觀察到有生物體溶解性的玻璃組成時，會有難以得到玻璃長纖維的不良狀況。

於是，本發明目的為提供一種玻璃纖維用玻璃組成物，解決該不良狀況，具備生物體溶解性，可長纖維化。

[用於解決課題的手段]

為了達成此目的，本發明之玻璃纖維用玻璃組成物，其特徵為含有：相對於總量在35.0～55.0質量%的範圍之 SiO_2 、10.0～30.0質量%的範圍之 B_2O_3 、14.5～30.0質量%的範圍之 Al_2O_3 、合計8.7～25.0質量%的範圍之 CaO 及 MgO ，前述 SiO_2 的含有率S、前述 B_2O_3 的含有率B、前述

Al₂O₃的含有率A、前述CaO的含有率C及前述MgO的含有率M滿足下述式(1)。

$$11.3 \leq S \times (C+M) / (A+B) \leq 20.7 \cdots (1)$$

在本發明之玻璃纖維用玻璃組成物之中，相對於總量，將前述SiO₂的含有率定為S、前述B₂O₃的含有率定為B、前述Al₂O₃的含有率定為A、前述CaO的含有率定為C、前述MgO的含有率定為M時，藉由使前述S、B、A、C及M滿足前述式(1)，製成玻璃纖維時，可得到生物體溶解性，且可長纖維化。

另外，本發明之玻璃纖維用玻璃組成物中，前述S、B、A、C及M以滿足下述式(2)為佳。

$$12.5 \leq (A+0.9 \times B)^3 \times (3 \times C+2 \times M) / S^3 \leq 70.2 \cdots (2)$$

另外，本發明之玻璃纖維用玻璃組成物，以前述S、B、A、C及M滿足下述式(3)為佳。

$$11.3 \leq S \times (C+M) / (A+B) \leq 19.3 \cdots (3)$$

本發明之玻璃纖維用玻璃組成物，藉由使前述S、B、A、C及M滿足前述式(3)，製成玻璃纖維時，可得到優異的生物體溶解性，且可長纖維化。

本發明之玻璃纖維用玻璃組成物，從降低熔融玻璃的熔融黏度，容易長纖維化的觀點看來，含有相對於總量在37.0～49.5質量%的範圍之SiO₂、16.5～29.0質量%的範圍之B₂O₃、15.0～28.0質量%的範圍之Al₂O₃、10.5～21.0質量%的範圍之CaO及0～6.5質量%的範圍之MgO的組成之中，亦可含有相對於總量在0～0.4質量%的範圍之TiO₂。

另一方面，在前述組成之中，若相對於總量， TiO_2 超過0.4質量%，則製成玻璃纖維時，會有生物體溶解性降低的可能性。

另外，前述任一者之本發明之玻璃纖維用玻璃組成物，以前述S、B、A、C及M滿足下述式(4)為較佳，滿足下述式(5)為更佳，滿足下述式(6)為特佳。

$$13.6 \leq S \times (C+M) / (A+B) \leq 17.5 \cdots (4)$$

$$16.2 \leq S \times (C+M) / (A+B) \leq 17.2 \cdots (5)$$

$$16.6 \leq S \times (C+M) / (A+B) \leq 16.9 \cdots (6)$$

前述任一者之本發明之玻璃纖維用玻璃組成物，藉由使前述S、B、A、C及M滿足前述式(4)，製成玻璃纖維時，會具有優異的生物體溶解性，且生物體溶解性的平衡良好、容易長纖維化。另外，前述任一者之本發明之玻璃纖維用玻璃組成物，藉由使前述S、B、A、C及M滿足前述式(5)，製成玻璃纖維時，具有更優異的生物體溶解性，且生物體溶解性的平衡良好、容易長纖維化。此外，前述任一者之本發明之玻璃纖維用玻璃組成物，藉由使前述S、B、A、C及M滿足前述式(6)，會更確實地具有更優異的生物體溶解性，且生物體溶解性的平衡良好、容易長纖維化。

另外，本發明之玻璃纖維，其特徵為：包含由前述任一玻璃纖維用玻璃組成物所形成的玻璃絲。本發明之玻璃纖維以前述玻璃絲的絲徑未達 $3.0\mu\text{m}$ 為佳。

另外，本發明之玻璃纖維織物，其特徵為：由前述玻

玻璃纖維所形成。

另外，本發明之玻璃纖維強化樹脂組成物，其特徵為：包含前述玻璃纖維。

【實施方式】

接下來針對本發明之實施形態進一步詳細說明。

本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物，含有相對於總量在35.0～55.0質量%的範圍之 SiO_2 、10.0～30.0質量%的範圍之 B_2O_3 、14.5～30.0質量%的範圍之 Al_2O_3 、合計8.7～25.0質量%的範圍之 CaO 及 MgO ，前述 SiO_2 的含有率S、前述 B_2O_3 的含有率B、前述 Al_2O_3 的含有率A、前述 CaO 的含有率C及前述 MgO 的含有率M滿足下述式(1)。

$$11.3 \leq S \times (C+M) / (A+B) \leq 20.7 \cdots (1)$$

在本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物之中，若相對於總量， SiO_2 未達35.0質量%，則玻璃長纖維的強度及彈性率會降低，使用於樹脂的複合材料時，補強樹脂的效果不足。另一方面，若相對於總量， SiO_2 超過55.0質量%，則會有降低生物體溶解性的可能性。

在本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物之中，相對於總量， SiO_2 的含量，宜為在37.0～49.5質量%的範圍，較佳為在37.5～48.5質量%的範圍，更佳為在38.0～47.5質量%的範圍，特佳為在38.5～46.5質量%的範圍，最佳為在39.0～45.0質量%的範圍。

另外，在本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物之中，

若相對於總量， B_2O_3 未達10.0質量%，則會有熔融玻璃的失透溫度變高，長纖維化變困難的可能性，另外還會有生物體溶解性降低的可能性。另一方面，若相對於總量， B_2O_3 超過30.0質量%，則在熔融玻璃中發生分相，長纖維化變困難。

在本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物之中，相對於總量， B_2O_3 的含量宜在14.5～30.0質量%的範圍，較佳為在15.5～29.5質量%的範圍，更佳為在16.5～29.0質量%的範圍，尤其適合為在16.7～25.5質量%的範圍，特佳為在17.0～24.4質量%的範圍，格外適合在17.2～22.0質量%的範圍，最佳為在17.5～20.5質量%的範圍。

另外，在本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物之中，若相對於總量， Al_2O_3 未達14.5質量%，則玻璃長纖維的強度及彈性率會降低，使用於樹脂的複合材料時，補強樹脂的效果不足。另一方面，若相對於總量， Al_2O_3 超過30.0質量%，則會有熔融玻璃的失透溫度變高，長纖維化變困難的可能性。

在本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物之中，相對於總量， Al_2O_3 的含量，宜在15.0～28.0質量%的範圍，較佳為在17.0～27.0質量%的範圍，更佳為在19.0～26.0質量%的範圍，特佳為在21.0～25.5質量%的範圍，最佳為在23.0～25.0質量%的範圍。

另外，若在本發明之玻璃纖維用玻璃組成物之中，相對於總量， CaO 及 MgO 的合計未達8.7質量%，則會有玻璃

長纖維的生物體溶解性降低的可能性。另一方面，若相對於總量，CaO及MgO的合計超過25.0質量%，則會有熔融玻璃的失透溫度變高，長纖維化變困難的可能性。

在本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物之中，相對於總量，CaO及MgO的合計含有率，宜為在9.0～23.0質量%的範圍，較佳為在14.0～22.0質量%的範圍，更佳為在15.0～21.0質量%的範圍，特佳為在16.0～20.0質量%的範圍，最佳為在17.0～19.5質量%的範圍。

此處，相對於本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物總量，CaO的含有率，例如為在8.0～25.0質量%的範圍，宜為在10.5～21.0質量%的範圍，較佳為在13.0～20.5質量%的範圍，更佳為14.5～20.0質量%的範圍，特佳為在16.0～19.5質量%的範圍，最佳為在17.0～19.5質量%的範圍。

另一方面，相對於本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物總量，MgO的含有率，例如在0～10.0質量%的範圍，宜為在0～6.5質量%的範圍，較佳為在0～6.0質量%的範圍，更佳為在0～3.0質量%的範圍，特佳為在0～1.0質量%的範圍，最佳為在0～0.9質量%的範圍。

在本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物之中，相對於總量，將前述SiO₂的含有率定為S、前述B₂O₃的含有率定為B、前述Al₂O₃的含有率定為A、前述CaO的含有率定為C、前述MgO的含有率定為M時，藉由使前述S、B、A、C及M滿足前述式(1)，製成玻璃纖維時，可得到生物體溶解性，且可長纖維化。

此處，玻璃纖維具有生物體溶解性，意指藉由後述方法所測得的在人工肺液中的 SiO_2 溶離量與 Al_2O_3 溶離量的合計值在 $100.0\mu\text{g/h}$ 以上。另外，玻璃纖維可長纖維化，意指將使用藉由後述方法所測得的 1000 泊溫度與液相溫度，定為作業溫度範圍 $\Delta T = 1000 \text{ 泊溫度} - \text{液相溫度}$ 時， ΔT 為 -10°C 以上。

另外，本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物，前述 S、B、A、C 及 M 滿足下述式 (2)，宜為滿足下述式 (2-1)，較佳為滿足下述式 (2-2)，更佳為滿足下述式 (2-3)，尤其適合為滿足下述式 (2-4)，特佳為滿足下述式 (2-5)，格外適合為滿足下述式 (2-6)，最佳為滿足下述式 (2-7)。

$$12.5 \leq (A+0.9 \times B)^3 \times (3 \times C+2 \times M) / S^3 \leq 70.2 \cdots (2)$$

$$15.0 \leq (A+0.9 \times B)^3 \times (3 \times C+2 \times M) / S^3 \leq 65.0 \cdots (2-1)$$

$$17.5 \leq (A+0.9 \times B)^3 \times (3 \times C+2 \times M) / S^3 \leq 62.5 \cdots (2-2)$$

$$20.0 \leq (A+0.9 \times B)^3 \times (3 \times C+2 \times M) / S^3 \leq 62.0 \cdots (2-3)$$

$$25.0 \leq (A+0.9 \times B)^3 \times (3 \times C+2 \times M) / S^3 \leq 61.5 \cdots (2-4)$$

$$30.0 \leq (A+0.9 \times B)^3 \times (3 \times C+2 \times M) / S^3 \leq 61.0 \cdots (2-5)$$

$$40.0 \leq (A+0.9 \times B)^3 \times (3 \times C+2 \times M) / S^3 \leq 60.5 \cdots (2-6)$$

$$50.0 \leq (A+0.9 \times B)^3 \times (3 \times C+2 \times M) / S^3 \leq 60.0 \cdots (2-7)$$

另外，本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物，以前述 S、B、A、C 及 M 滿足下述式 (3) 為佳。

$$11.3 \leq S \times (C+M) / (A+B) \leq 19.3 \cdots (3)$$

本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物，藉由使前述 S、B、A、C 及 M 滿足前述式 (3)，製成玻璃纖維時，可得

到優異的生物體溶解性，且可長纖維化。

此處，玻璃纖維具有優異的生物體溶解性，意指以後述方法所測得的在人工肺液中的 SiO_2 溶離量與 Al_2O_3 溶離量的合計值在 $105.0\mu\text{g/h}$ 以上。

本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物，從降低熔融玻璃的熔融黏度，容易長纖維化的觀點看來，含有相對於總量在 $37.0\sim 49.5$ 質量%的範圍之 SiO_2 、 $16.5\sim 29.0$ 質量%的範圍之 B_2O_3 、 $15.0\sim 28.0$ 質量%的範圍之 Al_2O_3 、 $10.5\sim 21.0$ 質量%的範圍之 CaO 及 $0\sim 6.5$ 質量%的範圍之 MgO 的組成之中，亦可含有相對於總量在 $0\sim 0.4$ 質量%的範圍之 TiO_2 。另一方面，在前述組成之中，若相對於總量， TiO_2 超過 0.4 質量%，則製成玻璃纖維時，會有生物體溶解性降低的可能性。

在本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物包含 TiO_2 的情況， TiO_2 的含量，相對於本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物總量，宜為在 $0\sim 0.3$ 質量%的範圍，較佳為在 $0\sim 0.2$ 質量%的範圍，更佳為在 $0\sim 0.1$ 質量%的範圍，特佳為在 $0\sim 0.05$ 質量%的範圍，最佳為在 $0\sim 0.01$ 質量%的範圍。

另外，前述任一個本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物，以前述 S、B、A、C 及 M 滿足下述式(4)為較佳，滿足下述式(5)為更佳，滿足下述式(6)為特佳。

$$13.6 \leq S \times (C+M) / (A+B) \leq 17.5 \cdots (4)$$

$$16.2 \leq S \times (C+M) / (A+B) \leq 17.2 \cdots (5)$$

$$16.6 \leq S \times (C+M) / (A+B) \leq 16.9 \cdots (6)$$

前述任一個本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物，藉由使前述 S、B、A、C 及 M 滿足前述式 (4)，製成玻璃纖維時，具有優異的生物體溶解性，且生物體溶解性的平衡良好，容易長纖維化。另外，前述任一個本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物，藉由使前述 S、B、A、C 及 M 滿足前述式 (5)，製成玻璃纖維時，具有更優異的生物體溶解性，且生物體溶解性的平衡良好、容易長纖維化。此外，前述任一個本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物，藉由使前述 S、B、A、C 及 M 滿足前述式 (6)，更確實具有更優異的生物體溶解性，且生物體溶解性的平衡良好、容易長纖維化。

此處，玻璃纖維的生物體溶解性的平衡良好，意指在前述人工肺液中，前述 Al_2O_3 的溶離量相對於前述 SiO_2 的溶離量之比 (Al_2O_3 溶離量 / SiO_2 溶離量) 在 0.7 ~ 1.3 的範圍，具有更優異的生物體溶解性，意指在前述人工肺液中前述 SiO_2 溶離量與前述 Al_2O_3 溶離量的合計值在 $120.0\mu\text{g/h}$ 以上。另外，玻璃纖維容易長纖維化，意指前述作業溫度範圍 ΔT 在 99°C 以上。

此外，相對於本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物總量， SiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 及 MgO 的合計含量，例如為 91.0 質量% 以上，宜為 95.0 質量% 以上，較佳為 98.0 質量% 以上，更佳為 99.0 質量% 以上，尤其適合為 99.3 質量% 以上，特佳為 99.5 質量% 以上，格外適合為 99.7 質量% 以上，最佳為 99.9 質量% 以上。

另外，本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物，從提高熔融玻璃的脫泡性，提高長纖維化的安定性的觀點看來，亦可含有 Fe_2O_3 。 Fe_2O_3 的含量，例如相對於本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物總量，在0～0.4質量%的範圍，宜為在0～0.3質量%的範圍，較佳為在0～0.2質量%的範圍，更佳為在0～0.1質量%的範圍，特佳為在0～0.05質量%的範圍，最佳為在0～0.01質量%的範圍。

另外，本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物，從降低熔融玻璃的熔融黏度，容易長纖維化的觀點看來，亦可含有 ZrO_2 。 ZrO_2 的含量，例如相對於本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物總量，在0～0.4質量%的範圍，宜為在0～0.3質量%的範圍，較佳為在0～0.2質量%的範圍，更佳為在0～0.1質量%的範圍，特佳為在0～0.05質量%的範圍，最佳為在0～0.01質量%的範圍。

另外，本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物，從降低熔融玻璃的熔融黏度，容易長纖維化的觀點看來，亦可含有 Li_2O 、 K_2O 及 Na_2O 。 Li_2O 、 K_2O 及 Na_2O 的合計含量，例如相對於本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物總量，在0～0.4質量%的範圍，宜為在0～0.3質量%的範圍，較佳為在0～0.2質量%的範圍，更佳為在0～0.1質量%的範圍，特佳為在0～0.05質量%的範圍，最佳為在0～0.01質量%的範圍。

另外，本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物，從提高熔融玻璃的脫泡性，提高長纖維化的安定性的觀點看來，

亦可含有 F_2 及 Cl_2 。 F_2 及 Cl_2 的合計含量，例如相對於本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物總量，在 0～0.4 質量% 的範圍，宜為在 0～0.3 質量% 的範圍，較佳為在 0～0.2 質量% 的範圍，更佳為在 0～0.1 質量% 的範圍，特佳為在 0～0.05 質量% 的範圍，最佳為在 0～0.01 質量% 的範圍。

另外，本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物，從降低熔融玻璃的熔融黏度，容易長纖維化的觀點看來，亦可含 SrO 。 SrO 的含量，例如相對於本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物總量，在 0～0.4 質量% 的範圍，宜為在 0～0.3 質量% 的範圍，較佳為在 0～0.2 質量% 的範圍，更佳為在 0～0.1 質量% 的範圍，特佳為在 0～0.05 質量% 的範圍，最佳為在 0～0.01 質量% 的範圍。

另外，本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物，從抑制熔融玻璃的失透溫度的上昇，容易長纖維化的觀點看來，亦可含有 ZnO 。 ZnO 的含量，例如相對於本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物總量，在 0～0.4 質量% 的範圍，宜為在 0～0.3 質量% 的範圍，較佳為在 0～0.2 質量% 的範圍，更佳為在 0～0.1 質量% 的範圍，特佳為在 0～0.05 質量% 的範圍，最佳為在 0～0.01 質量% 的範圍。

另外，本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物，從抑制熔融玻璃的失透溫度的上昇，容易長纖維化的觀點看來，亦可含有 SnO_2 。 SnO_2 的含量，例如相對於本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物總量，在 0～0.4 質量% 的範圍，宜為在 0～0.3 質量% 的範圍，較佳為在 0～0.2 質量% 的範圍，更

佳為在0~0.1質量%的範圍，特佳為在0~0.05質量%的範圍，最佳為在0~0.01質量%的範圍。

另外，本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物，從抑制熔融玻璃的失透溫度的上昇，容易長纖維化的觀點看來，亦可含有 P_2O_5 ，從抑制熔融玻璃中產生氣泡的觀點看來， P_2O_5 的含量，例如相對於本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物總量，以未達2.5質量%的範圍為佳。 P_2O_5 的含量，例如相對於本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物總量，宜在未達2.5質量%的範圍，較佳為在未達2.0質量%的範圍，更佳為在未達1.5質量%的範圍，尤其適合在未達1.0質量%的範圍，特佳為在未達0.8質量%的範圍，格外適合在未達0.6質量%的範圍，最佳為在未達0.5質量%的範圍。

本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物，亦可含有源自於原料的雜質，如Ba、Mn、Co、Ni、Cu、Cr、Mo、W、Ce、Y、La、Bi、Gd、Pr、Sc，或Yb的氧化物，相對於玻璃纖維用玻璃組成物總量，合計未達1.00質量%。尤其在本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物含有雜質BaO、 CeO_2 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Bi_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Pr_2O_3 、 Sc_2O_3 、或 Yb_2O_3 的情況，其含量各自獨立，以未達0.40質量%為佳，未達0.20質量%為較佳，未達0.10質量%為更佳，未達0.05質量%為特佳，未達0.01質量%為最佳。

在本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物之中，前述各成分的含有率的測定，輕元素Li可使用ICP發光分光分析裝置，其他元素可使用波長分散型螢光X光分析裝置來進

行。

測定方法，首先是將玻璃原料混合，將所調合出的玻璃批料或玻璃纖維裝入白金坩堝，在電爐中，玻璃批料的情況是在 1500°C 的溫度，玻璃纖維的情況是在 1450°C 的溫度保持6小時，加以攪拌同時使其熔融，得到均質的熔融玻璃。此處，在玻璃纖維表面附著了有機物的情況，或玻璃纖維被包含在樹脂等的有機物中主要作為強化材的情況，例如以 $300\sim 650^{\circ}\text{C}$ 的馬弗爐加熱 $0.5\sim 24$ 小時左右等，將有機物除去之後使用。接下來，讓所得到的熔融玻璃流到碳板上，製作出碎玻璃之後，使粉碎粉末化，製成玻璃粉末。輕元素Li是將前述玻璃粉末以酸加熱分解之後，使用ICP發光分光分析裝置進行定量分析。

其他元素，是將前述玻璃粉末以壓機成形為圓盤狀之後，使用波長分散型螢光X光分析裝置進行定量分析。將這些定量分析結果氧化物換算，計算出各成分的含量及總量，由這些數值可求得前述各成分的含有率(質量%)。

接下來，本實施形態的玻璃纖維包含由前述本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物所形成的玻璃絲。

本實施形態的玻璃纖維可如以下所述方式來製造。首先，根據玻璃原料的礦石中所含的成分與各成分的含有率及熔融過程中各成分的揮發量，以成為本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物的組成的方式調合出玻璃原料(玻璃批料)，並供給至熔融爐，使其例如在 $1450\sim 1550^{\circ}\text{C}$ 的範圍的溫度熔融。接下來，將熔融的玻璃批料(熔融玻璃)由控

制在既定溫度的漏板的1~20000個噴頭拉出，使其急速冷卻，形成玻璃絲。

本實施形態的玻璃纖維用玻璃組成物，為了製造前述玻璃纖維，在前述範圍的溫度熔融時，使用1000泊溫度與液相溫度，定為作業溫度範圍 $\Delta T=1000$ 泊溫度－液相溫度時，藉由使 ΔT 在 -10°C 以上，可長纖維化，藉由使 ΔT 在 99°C 以上，容易長纖維化。

此處，由一個噴頭或孔噴出並且冷卻、固化的玻璃單纖維(玻璃絲)，通常會具有正圓形的剖面形狀，以具有未達 $3.0\mu\text{m}$ 的直徑(絲徑)為佳。另一方面，在前述噴頭具有非圓形的形狀，具有使熔融玻璃急速冷卻的突起部或切欠部的情況，藉由控制溫度條件，可得到例如具有橢圓形或長圓形等的非圓形的剖面形狀的玻璃絲。在玻璃絲具有橢圓形或長圓形的剖面形狀的情況，將剖面積換算成正圓時的纖維徑之換算纖維徑以未達 $3.0\mu\text{m}$ 為佳。此外，前述絲徑的下限值例如為 $0.5\mu\text{m}$ ，宜為 $1.0\mu\text{m}$ ，較佳為 $2.0\mu\text{m}$ 。

前述玻璃絲的絲徑，例如可依照以下方式來計算。首先，將玻璃纖維埋入環氧樹脂等的樹脂，使該樹脂硬化，將硬化的樹脂切斷，研磨其剖面。接下來，使用電子顯微鏡觀察硬化樹脂的剖面，對於從前述剖面露出的玻璃絲50根以上，在該玻璃絲的剖面形狀為正圓形或略正圓形的情況，測定其直徑。另外，在該玻璃絲的剖面形狀為正圓形或略正圓形以外的情況，計算其剖面積，並且根據該剖面積來計算換算纖維徑。接下來，求得所測得或計算出的直

徑或換算纖維徑的平均值來作計算。另外，前述玻璃絲的絲徑，也可對由電子顯微鏡得到的影像以自動解析裝置影像處理來測定。

另一方面，在本實施形態的玻璃纖維為玻璃纖維強化樹脂成形品的情況，前述玻璃絲的絲徑，例如可依照以下方式來測定。首先將玻璃纖維強化樹脂成形品在625℃下加熱30分鐘，將熱塑性樹脂燒卻，將玻璃纖維取出。接下來，與測定前述玻璃纖維中的前述玻璃絲的絲徑的方法同樣地測定前述玻璃絲的絲徑。

接下來，在所形成的玻璃絲上，使用塗佈裝置塗佈機來塗佈集束劑或黏結劑，使用集束器使1~20000根玻璃絲集束，同時使用纏繞機，以高速纏繞於管子，可得到玻璃纖維。

本實施形態的玻璃纖維，為了提升玻璃絲的集束性、提升玻璃纖維與樹脂的接著性、提升玻璃纖維與樹脂或無機材料的混合物中玻璃纖維的均勻分散性等目的，亦可將其表面以有機物被覆。這種有機物，可列舉澱粉、胺基甲酸酯樹脂、環氧樹脂、醋酸乙烯酯樹脂、丙烯酸樹脂、變性聚丙烯，特別是羧酸變性聚丙烯、(聚)羧酸，尤其是馬來酸與不飽和單體的共聚物等。另外，本實施形態的玻璃纖維，可被除了這些樹脂之外還包含矽烷偶合劑、潤滑劑、界面活性劑等的樹脂組成物被覆。另外，本實施形態的玻璃纖維，亦可被不含上述樹脂，包含矽烷偶合劑、界面活性劑等的處理劑組成物被覆。這種樹脂組成物或處理

劑組成物，是以並未被樹脂組成物或處理劑組成物被覆的狀態的本實施形態的玻璃纖維的質量為基準為0.03~2.0質量%的比例來被覆玻璃纖維。此外，利用有機物來被覆玻璃纖維，例如在玻璃纖維的製造步驟之中，可使用滾筒型塗佈機等的周知的方法，讓樹脂溶液或樹脂組成物溶液附著於玻璃纖維，然後使附著樹脂溶液或樹脂組成物溶液的玻璃纖維乾燥來進行。另外，還可藉由將採用纖維形態的本實施形態的玻璃纖維浸漬於處理劑組成物溶液中，然後使附著處理劑組成物的玻璃纖維乾燥來進行。

此處，矽烷偶合劑，可列舉胺基矽烷、脲基矽烷、氯矽烷、環氧矽烷、巰基矽烷、乙烯基矽烷、(甲基)丙烯酸矽烷、苯基矽烷、苯乙烯矽烷、異氰酸酯矽烷。在本實施形態中，前述矽烷偶合劑可單獨使用，或將兩種以上組合使用。

胺基矽烷，可列舉 γ -胺丙基三乙氧基矽烷、N- β -(胺乙基)- γ -胺丙基三甲氧基矽烷、N- β -(胺乙基)-N'- β -(胺乙基)- γ -胺丙基三甲氧基矽烷、 γ -苯胺基丙基三甲氧基矽烷等。

脲基矽烷，可列舉 γ -脲基丙基三乙氧基矽烷等。

氯矽烷，可列舉 γ -氯丙基三甲氧基矽烷等。

環氧矽烷，可列舉 β -(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油醚氧基丙基三甲氧基矽烷等。

巰基矽烷，可列舉 γ -巰基三甲氧基矽烷、 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷等。

乙烯基矽烷，可列舉乙烯基三甲氧基矽烷、N- β -(N-

乙烯基苄基胺乙基)- γ -胺丙基三甲氧基矽烷、N-苄基- β -胺乙基- γ -胺丙基三甲氧基矽烷等。

(甲基)丙烯酸矽烷，可列舉 γ -丙烯酸醯氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯酸醯氧基丙基三甲氧基矽烷等。

苯基矽烷，可列舉苯基三甲氧基矽烷等。

苯乙烯矽烷，可列舉對苯乙烯三甲氧基矽烷。

異氰酸酯矽烷，可列舉 γ -異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷等。

潤滑劑，可列舉變性聚矽氧油、動物油及此氫化物、植物油及其氫化物、動物性蠟、植物性蠟、礦物系蠟、高級飽和脂肪酸與高級飽和醇的縮合物、聚乙烯亞胺、聚烷基聚胺烷基醯胺衍生物、脂肪酸醯胺、四級銨鹽。在本實施形態中，前述潤滑劑可單獨使用，或將兩種以上組合使用。

動物油，可列舉牛脂等。

植物油，可列舉大豆油、椰子油、菜籽油、棕櫚油、蓖麻油等。

動物性蠟，可列舉蜜蠟、羊毛脂等。

植物性蠟，可列舉堪地里拉蠟、卡拿巴蠟等。

礦物系蠟，可列舉石蠟、褐煤蠟等。

高級飽和脂肪酸與高級飽和醇的縮合物，可列舉月桂基硬脂酸酯等的硬脂酸酯等。

脂肪酸醯胺，可列舉例如二乙三胺、三乙四胺、四乙五胺等的多乙多胺與月桂酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、硬脂酸

等的脂肪酸的脫水縮合物等。

四級銨鹽，可列舉月桂基三甲基氯化銨等的烷基三甲基銨鹽等。

界面活性劑，可列舉非離子系界面活性劑、陽離子系界面活性劑、陰離子系界面活性劑、兩性界面活性劑。在本實施形態中，前述界面活性劑可單獨使用，或將兩種以上組合使用。

非離子系界面活性劑，可列舉環氧乙烷環氧丙烷烷醚、聚氧伸乙基烷醚、聚氧伸乙基-聚氧伸丙基-嵌段共聚物、烷基聚氧伸乙基-聚氧伸丙基-嵌段共聚物醚、聚氧伸乙基脂肪酸酯、聚氧伸乙基脂肪酸單酯、聚氧伸乙基脂肪酸二酯、聚氧伸乙基去水山梨醇脂肪酸酯、甘油脂肪酸酯環氧乙烷加成物、聚氧伸乙基蓖麻油醚、硬化蓖麻油環氧乙烷加成物、烷基胺環氧乙烷加成物、脂肪酸醯胺環氧乙烷加成物、甘油脂肪酸酯、聚甘油脂肪酸酯、季戊四醇脂肪酸酯、山梨醇脂肪酸酯、去水山梨醇脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯、多元醇烷醚、脂肪酸烷醇醯胺、乙炔二醇、乙炔醇、乙炔二醇之環氧乙烷加成物、乙炔醇的環氧乙烷加成物。

陽離子系界面活性劑，可列舉氯化烷基二甲基苄基銨、氯化烷基三甲基銨、烷基二甲基乙基銨乙基硫酸鹽、高級烷基胺鹽(醋酸鹽或鹽酸鹽等)、高級烷基胺的環氧乙烷加成物、高碳脂肪酸與多伸烷基多胺的縮合物、高碳脂肪酸與烷醇胺的酯之鹽、高碳脂肪酸醯胺之鹽、咪唑啉型

陽離子性界面活性劑、烷基吡啶鎊鹽。

陰離子系界面活性劑，可列舉高碳醇硫酸酯鹽、高級烷醚硫酸酯鹽、 α -烯烴硫酸酯鹽、烷基苯磺酸鹽、 α -烯烴磺酸鹽、脂肪酸醯鹵與N-甲基牛磺酸的反應生成物、磺基琥珀酸二烷基酯鹽、高碳醇磷酸酯鹽、高碳醇環氧乙烷加成物的磷酸酯鹽。

兩性界面活性劑，可列舉烷基胺基丙酸鹼金屬鹽等的胺基酸型兩性界面活性劑、烷基二甲基甜菜鹼等的甜菜鹼型兩性界面活性劑、咪唑啉型兩性界面活性劑。

玻璃纖維的形態，可列舉織物(玻璃布)、針織物、紗線、切股絲束、粗紗、切股氈、紙、網、組合布、磨碎纖維等，以織物(玻璃布)為佳。

接下來，本實施形態的玻璃纖維織物是由本實施形態的前述玻璃纖維所形成。本實施形態的玻璃織物，可藉由使用已周知的織機，以本實施形態的前述玻璃纖維為經紗及緯紗進行織造來獲得。前述織機，可列舉例如空氣噴射或水噴射等的噴射式織機、梭式織機、劍梳式織機等。另外，利用前述織機的織法，可列舉例如平織、緞織、方平織、斜紋織等，從製造效率的觀點看來，以平織為佳。

本實施形態的玻璃纖維織物中所含的本實施形態的前述玻璃纖維是由具備 $2.0\mu\text{m}$ 以上 $9.0\mu\text{m}$ 以下的絲徑的玻璃絲所形成，以具備 $0.5\sim 70.0\text{tex}(\text{g}/1000\text{m})$ 的質量為佳，以由具備 $2.0\mu\text{m}$ 以上未達 $3.0\mu\text{m}$ 的絲徑的玻璃絲所形成，具備 $0.5\sim 1.5\text{tex}$ 的質量為較佳。

此處，本實施形態的玻璃纖維織物中所含的本實施形態的前述玻璃纖維的絲徑，是對於至少50個前述玻璃纖維的剖面，以掃描式電子顯微鏡(日立HighTechnologies股份有限公司製，商品名：S-3400N，倍率：3000倍)測定構成前述玻璃纖維的玻璃絲的直徑時測定值的平均值。

另外，本實施形態的玻璃纖維織物，以由具備40～150根/25mm的織密度經紗與具備40～150根/25mm的織密度的緯紗所構成為佳。

另外，前述經紗的織密度，可依據JIS R 3420，藉由使用織物分解鏡，在計算經方向25mm範圍的經紗根數來求得。另外，前述緯紗的織密度，可依據JIS R 3420，藉由使用織物分解鏡，計算在緯方向25mm範圍的緯紗根數來求得。

本實施形態的玻璃纖維織物，在織造之後，亦可實施脫油處理、表面處理及開纖處理。

脫油處理，可列舉將玻璃纖維織物配置於氣體環境溫度為350℃～400℃的加熱爐內40～80小時，將附著於玻璃纖維的有機物加熱分解之處理。

表面處理，可列舉將玻璃纖維織物浸漬於前述矽烷偶合劑或包含前述矽烷偶合劑及前述界面活性劑的溶液中，將多餘的水擰掉之後，在80～180℃的溫度範圍加熱乾燥1～30分鐘的處理。

開纖處理，可列舉例如進行對玻璃纖維織物的經紗施加20～200N的張力，同時利用水流壓力的開纖、以液體為

媒體且利用高頻振動的開纖、利用具有表面壓力的流體的壓力的開纖、利用輓加壓的開纖等，將經紗及緯紗的紗線寬度擴寬的處理。

另外，本實施形態的玻璃纖維織物，以具備 $5.0 \sim 220\text{g/m}^2$ 的範圍的質量，具備 $4.0 \sim 200.0\mu\text{m}$ 的範圍的厚度為佳。

另外，本實施形態的玻璃纖維織物，亦可具備包含前述矽烷偶合劑或包含前述矽烷偶合劑及前述界面活性劑之表面處理層。在本實施形態的玻璃纖維織物包含該表面處理層的情況，該表面處理層，相對於包含表面處理層的玻璃纖維織物的總量，可具備例如在 $0.03 \sim 1.50$ 質量%的範圍的質量。

本實施形態的玻璃纖維強化樹脂組成物包含前述本實施形態的玻璃纖維。具體而言，本實施形態的玻璃纖維強化樹脂組成物，是包含樹脂(熱塑性樹脂或熱硬化性樹脂)、玻璃纖維、其他添加劑之玻璃纖維強化樹脂組成物，其中，相對於玻璃纖維強化樹脂組成物總量，包含 $10 \sim 90$ 質量%的玻璃纖維。另外，本實施形態的玻璃纖維強化樹脂組成物，相對於玻璃纖維強化樹脂組成物總量，包含 $90 \sim 10$ 質量%的樹脂，並以 $0 \sim 40$ 質量%的範圍包含其他添加劑。

此處，前述熱塑性樹脂，可列舉聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、苯乙烯/馬來酸酐樹脂、苯乙烯/馬來醯亞胺樹脂、聚丙烯腈、丙烯腈/苯乙烯(AS)樹脂、丙烯腈/丁二烯/

苯乙烯 (ABS) 樹脂、氯化聚乙烯/丙烯腈/苯乙烯 (ACS) 樹脂、丙烯腈/乙烯/苯乙烯 (AES) 樹脂、丙烯腈/苯乙烯/丙烯酸甲酯 (ASA) 樹脂、苯乙烯/丙烯腈 (SAN) 樹脂、甲基丙烯酸樹脂、聚氯乙烯 (PVC)、聚偏二氯乙烯 (PVDC)、聚醯胺、聚縮醛、聚對苯二甲酸乙二酯 (PET)、聚丁烯對苯二甲酸酯 (PBT)、聚三亞甲基對苯二甲酸酯 (PTT)、聚碳酸酯、聚亞芳基硫醚、聚醚砜 (PES)、聚苯基砜 (PPSU)、聚苯醚 (PPE)、變性聚苯醚 (m-PPE)、聚芳香基醚酮、液晶聚合物 (LCP)、氟樹脂、聚醚醯亞胺 (PEI)、聚芳酯 (PAR)、聚砜 (PSF)、聚醯胺醯亞胺 (PAI)、聚胺基雙馬來醯亞胺 (PABM)、熱塑性聚醯亞胺 (TPI)、聚萘二甲酸乙二酯 (PEN)、乙烯/醋酸乙烯酯 (EVA) 樹脂、離子聚合物 (IO) 樹脂、聚丁二烯、苯乙烯/丁二烯樹脂、聚丁烯、聚甲基戊烯、烯烴/乙醇樹脂、環狀烯烴樹脂、纖維素樹脂、聚乳酸等。

具體而言，聚乙烯，可列舉高密度聚乙烯 (HDPE)、中密度聚乙烯、低密度聚乙烯 (LDPE)、直鏈狀低密度聚乙烯 (LLDPE)、超高分子量聚乙烯等。

聚丙烯，可列舉等規聚丙烯、無規聚丙烯、間規聚丙烯，及其混合物等。

聚苯乙烯，可列舉具有無規構造的無規聚苯乙烯的泛用聚苯乙烯 (GPPS)、在 GPPS 中加入橡膠成分而成的耐衝擊性聚苯乙烯 (HIPS)、具有間規構造的間規聚苯乙烯等。

甲基丙烯酸樹脂，可列舉使丙烯酸、甲基丙烯酸、苯

乙烯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、脂肪酸乙烯酯當中的一種進行同元聚合而成的聚合物、或使兩種以上共聚合而成的聚合物等。

聚氯乙烯，可列舉藉由以往周知的乳化聚合法、懸浮聚合法、微懸浮聚合法、塊狀聚合法等的方法聚合而成的氯乙烯同元聚合物，或可為與氯乙烯單體共聚合的單體的共聚物，或在聚合物上接枝聚合氯乙烯單體而成的接枝共聚物等。

聚醯胺，可列舉聚己醯胺(耐綸 6)、聚六亞甲基己二醯胺(耐綸 66)、聚四亞甲基己二醯胺(耐綸 46)、聚四亞甲基癸二醯胺(耐綸 410)、聚五亞甲基己二醯胺(耐綸 56)、聚五亞甲基癸二醯胺(耐綸 510)、聚六亞甲基癸二醯胺(耐綸 610)、聚六亞甲基十二烷二醯胺(耐綸 612)、聚十亞甲基己二醯胺(耐綸 106)、聚十亞甲基癸二醯胺(耐綸 1010)、聚十亞甲基十二烷二醯胺(耐綸 1012)、聚十一烷醯胺(耐綸 11)、聚十一亞甲基己二醯胺(耐綸 116)、聚十二烷醯胺(耐綸 12)、聚二甲苯己二醯胺(耐綸 XD6)、聚二甲苯癸二醯胺(耐綸 XD10)、聚間伸萘基己二醯胺(耐綸 MXD6)、聚對伸萘基己二醯胺(耐綸 PXD6)、聚四亞甲基對苯二甲醯胺(耐綸 4T)、聚五亞甲基對苯二甲醯胺(耐綸 5T)、聚六亞甲基對苯二甲醯胺(耐綸 6T)、聚六亞甲基間苯二甲醯胺(耐綸 61)、聚九亞甲基對苯二甲醯胺(耐綸 9T)、聚十亞甲基對苯二甲醯胺(耐綸 10T)、聚十一亞甲基對苯二甲醯胺(耐綸

11T)、聚十二亞甲基對苯二甲醯胺(耐綸 12T)、聚四亞甲基間苯二甲醯胺(耐綸 41)、聚雙(3-甲基-4-胺基己基)甲烷對苯二甲醯胺(耐綸 PACMT)、聚雙(3-甲基-4-胺基己基)甲烷間苯二甲醯胺(耐綸 PACMI)、聚雙(3-甲基-4-胺基己基)甲烷十二烷二醯胺(耐綸 PACM12)、聚雙(3-甲基-4-胺基己基)甲烷十四烷二醯胺(耐綸 PACM14)等的成分之中的一種，或將兩種以上的成分組合而成的共聚物或其混合物等。

聚縮醛，可列舉以氧亞甲基單元為主要重複單元的同元聚合物，及主要由氧亞甲基單元所形成，且主鏈中含有具有2~8個鄰接的碳原子的氧伸烷基單元之共聚物等。

聚對苯二甲酸乙二酯，可列舉藉由使對苯二甲酸或其衍生物與乙二醇聚縮合所可得到的聚合物等。

聚對苯二甲酸丁二酯，可列舉藉由使對苯二甲酸或其衍生物與1,4-丁二醇聚縮合所可得到的聚合物等。聚三亞甲基對苯二甲酸酯，可列舉藉由使對苯二甲酸或其衍生物與1,3-丙二醇聚縮合所可得到的聚合物等。

聚碳酸酯，可列舉藉由使二羥基二芳香基化合物與二苯基碳酸酯等的碳酸酯在熔融狀態下反應的酯交換法所得到的聚合物，或藉由使二羥基芳香基化合物與光氣反應的光氣法所得到的聚合物。

聚亞芳基硫醚，可列舉直鏈型聚苯硫醚、聚合後進行硬化反應而高分子量化的交聯型聚苯硫醚、聚苯硫醚砜、聚苯硫醚醚、聚苯硫醚酮等。

聚苯醚，可列舉聚(2,3-二甲基-6-乙基-1,4-苯醚)、聚(2-甲基-6-氯甲基-1,4-苯醚)、聚(2-甲基-6-羥乙基-1,4-苯醚)、聚(2-甲基-6-正丁基-1,4-苯醚)、聚(2-乙基-6-異丙基-1,4-苯醚)、聚(2-乙基-6-正丙基-1,4-苯醚)、聚(2,3,6-三甲基-1,4-苯醚)、聚[2-(4'-甲基苯基)-1,4-苯醚]、聚(2-溴-6-苯基-1,4-苯醚)、聚(2-甲基-6-苯基-1,4-苯醚)、聚(2-苯基-1,4-苯醚)、聚(2-氯-1,4-苯醚)、聚(2-甲基-1,4-苯醚)、聚(2-氯-6-乙基-1,4-苯醚)、聚(2-氯-6-溴-1,4-苯醚)、聚(2,6-二正丙基-1,4-苯醚)、聚(2-甲基-6-異丙基-1,4-苯醚)、聚(2-氯-6-甲基-1,4-苯醚)、聚(2-甲基-6-乙基-1,4-苯醚)、聚(2,6-二溴-1,4-苯醚)、聚(2,6-二氯-1,4-苯醚)、聚(2,6-二乙基-1,4-苯醚)、聚(2,6-二甲基-1,4-苯醚)等。

變性聚苯醚，可列舉聚(2,6-二甲基-1,4-伸苯基)醚與聚苯乙烯的聚合物合金、聚(2,6-二甲基-1,4-伸苯基)醚與苯乙烯/丁二烯共聚物的聚合物合金、聚(2,6-二甲基-1,4-伸苯基)醚與苯乙烯/馬來酸酐共聚物的聚合物合金、聚(2,6-二甲基-1,4-伸苯基)醚與聚醯胺的聚合物合金、聚(2,6-二甲基-1,4-伸苯基)醚與苯乙烯/丁二烯/丙烯腈共聚物的聚合物合金、在前述聚苯醚的聚合物鏈末端導入胺基、環氧基、羧基、苯乙烯基等的官能基而成之物、在前述聚苯醚的聚合物側鏈導入胺基、環氧基、羧基、苯乙烯基、甲基丙烯醯基等的官能基而成之物等。

聚芳香基醚酮，可列舉聚醚酮(PEK)、聚醚醚酮(PEEK)、聚醚酮酮(PEKK)、聚醚醚酮酮(PEEKK)等。

液晶聚合物(LCP)，可列舉熱致液晶聚酯之由選自芳香族羥基羰基單元、芳香族二羥基單元、芳香族二羰基單元、脂肪族二羥基單元、脂肪族二羰基單元等的一種以上的結構單元所形成的(共)聚合物等。

氟樹脂，可列舉聚四氟乙烯(PTFE)、全氟烷氧基樹脂(PFA)、氟乙烯丙烯樹脂(FEP)、乙烯四氟乙烯樹脂(ETFE)、聚氟乙烯(PVF)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚氯三氟乙烯(PCTFE)、乙烯/氯三氟乙烯樹脂(ECTFE)等。

離子聚合物(IO)樹脂，可列舉烯烴或苯乙烯與不飽和羧酸的共聚物，並且將一部分羧基以金屬離子中和而成的聚合物等。

烯烴/乙烯醇樹脂，可列舉乙烯/乙烯醇共聚物、丙烯/乙烯醇共聚物、乙烯/醋酸乙烯酯共聚物皂化物、丙烯/醋酸乙烯酯共聚物皂化物等。

環狀烯烴樹脂，可列舉環己烯等的單環體、四環戊二烯等的多環體、環狀烯烴單體的聚合物等。

聚乳酸，可列舉L型同元聚合物的聚L-乳酸、D型同元聚合物的聚D-乳酸、或其混合物的立體錯合型聚乳酸等。

纖維素樹脂，可列舉甲基纖維素、乙基纖維素、羥基纖維素、羥甲基纖維素、羥乙基纖維素、羥乙基甲基纖維素、羥丙基甲基纖維素、纖維素醋酸酯、纖維素丙酸酯、纖維素丁酸酯等。

另外，前述熱硬化性樹脂，可列舉不飽和聚酯樹脂、

乙烯酯樹脂、環氧(EP)樹脂、三聚氰胺(MF)樹脂、酚樹脂(PF)、胺基甲酸酯樹脂(PU)、聚異氰酸酯、聚異氰尿酸酯、變性聚醯亞胺(PI)樹脂、尿素(UF)樹脂、聚矽氧(SI)樹脂、呔喃(FR)樹脂、苯并胍胺(BR)樹脂、醇酸樹脂、二甲苯樹脂、雙馬來醯亞胺三嗪(BT)樹脂、鄰苯二甲酸二烯丙酯樹脂(PDAP)等。

具體而言，不飽和聚酯樹脂，可列舉使脂肪族不飽和二羧酸與脂肪族二醇酯化反應所可得到的樹脂。

乙烯酯樹脂，可列舉雙系乙烯酯樹脂、酚醛系乙烯酯樹脂。

環氧樹脂，可列舉雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、雙酚E型環氧樹脂、雙酚S型環氧樹脂、雙酚M型環氧樹脂(4,4'-(1,3-伸苯基二異丁二烯)雙酚型環氧樹脂)、雙酚P型環氧樹脂(4,4'-(1,4-伸苯基二異丁二烯)雙酚型環氧樹脂)、雙酚Z型環氧樹脂(4,4'-環己二烯雙酚型環氧樹脂)、苯酚酚醛型環氧樹脂、甲酚酚醛型環氧樹脂、四酚基乙烷型酚醛型環氧樹脂、具有縮合環芳香烴構造的酚醛型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、伸萘基型環氧樹脂或苯基芳烷基型環氧樹脂等的芳烷基型環氧樹脂、伸萘基醚型環氧樹脂、萘酚型環氧樹脂、萘二醇型環氧樹脂、二官能至四官能的環氧型萘樹脂、聯萘型環氧樹脂、萘芳烷基型環氧樹脂、蔥型環氧樹脂、苯氧基型環氧樹脂、二環戊二烯型環氧樹脂、降莖烯型環氧樹脂、金剛烷型環氧樹脂、芴型環氧樹脂等。

三聚氰胺樹脂，可列舉由三聚氰胺(2,4,6-三胺基-1,3,5-三嗪)與甲醛的聚縮合所形成的的聚合物。

酚樹脂，可列舉苯酚酚醛樹脂、甲酚酚醛樹脂、雙酚A型酚醛樹脂等的酚醛型酚樹脂、羥甲基型Resol樹脂、二亞甲醚型Resol樹脂等的Resol型酚樹脂，或芳香基伸烷基型酚樹脂等，可列舉其中的一種或將二種以上組合而成的樹脂。

尿素樹脂，可列舉可藉由尿素與甲醛的縮合所得到的樹脂。

前述熱塑性樹脂或前述熱硬化性樹脂，可單獨使用或將兩種以上組合使用。

前述其他添加劑，可列舉例如碳纖維、金屬纖維等的玻璃纖維以外的強化纖維或，例如玻璃粉、滑石、雲母等的玻璃纖維以外的填充劑、阻燃劑、紫外線吸收劑、熱安定劑、抗氧化劑、抗靜電劑、流動性改良劑、防黏連劑、潤滑劑、核劑、抗菌劑、顏料等。

本實施形態的玻璃纖維強化樹脂組成物，可為藉由已周知的方法使前述樹脂浸滲至本實施形態的前述玻璃纖維織物並使其半硬化而成的預浸體。

本實施形態的玻璃纖維強化樹脂組成物，藉由周知的成形法成形，可得到各種玻璃纖維強化樹脂成形品。周知的成形法，可列舉射出成形法、射出壓縮成形法、二色成形法、中空成形法、也含超臨界流體的發泡成形法、嵌件成形法、模內塗佈成形法、高壓滅菌釜成形法、擠出成形

法、薄片成形法、熱成形法、旋轉成形法、層合成形法、壓製成形法、吹塑成形法、衝壓成形法、吹脹法、手作積層法、噴塗法、低壓RIM成形法、樹脂轉注成形法、片狀模塑複合法、塊狀模塑複合法、拉擠法、纖維纏繞法等。另外，藉由使前述預浸體硬化亦可得到玻璃纖維強化樹脂成形品。

這種成形品的用途，可列舉例如印刷電路板、連接器等電子零件、天線或雷達等的電子機器的框體、燃料電池的分隔件等。

以下揭示本發明之實施例及比較例。

[實施例]

[實施例1~7、比較例1~3]

首先以使熔融固化後的玻璃組成成為表2~4所示的實施例1~7及比較例1~3的各組成的方式將玻璃原料混合，得到玻璃批料。接下來，將所得到的玻璃批料裝入白金坩堝，將該白金坩堝在1400~1550℃的範圍而且適合讓各實施例及比較例玻璃批料熔融的溫度條件下在電爐中保持4小時，將玻璃批料攪拌，同時使其熔融，得到均質的熔融玻璃。接下來，讓所得到的熔融玻璃流到碳板上，使其冷卻，得到塊狀碎玻璃。

接下來，使用所得到的碎玻璃，依照以下所示的方法，實施生物體溶解性的評估與長纖維化可能性的評估。

[生物體溶解性]

首先，依據 K. Sebastian. et al. ,Glass Science and Technology, Vol.75, pp.263-270(2020)，在蒸餾水約 800mL 中逐次加入表 1 所示的 No.1～12 的試藥，使用 No.13 的鹽酸將 pH 調整成 4.5，同時最終成為 1L 的方式調製出具備表 1 所示的組成，模擬肺內環境且 pH4.5 的人工肺液。接下來，將所調製出的人工肺液靜置 24 小時。接下來，在靜置後的人工肺液之中，隨著二氧化碳的脫離，pH 會上昇，因此使用鹽酸，將人工肺液的 pH 再調整成 4.5。

此外已知，若纖維被肺吸收，則會被巨噬細胞吸收，巨噬細胞周圍的 pH 為 4.5，因此可期待對 pH4.5 的人工肺液溶解性高的纖維在肺內溶解。

【表 1】

No.	人工肺液的組成成分	含量 (g/L)
1	氯化鈉	7.12
2	碳酸氫鈉	1.95
3	氯化鈣	0.022
4	磷酸氫二鈉	0.148
5	硫酸鈉	0.079
6	氯化鎂六水合物	0.212
7	甘胺酸	0.118
8	檸檬酸三鈉二水合物	0.152
9	酒石酸鈉二水合物	0.18
10	丙酮酸鈉	0.172
11	90% 乳酸	0.156
12	甲醛	3 mL
13	鹽酸(1 : 1)	4-5 mL

接下來，將前述碎玻璃粗粉碎，得到粒徑 0.5～1.5 mm

的玻璃粒子。接下來，將所得到的玻璃粒子藉由自動研鉢及球磨式粉碎機微粉碎，依據 JIS Z 8801-1，以通過公稱孔徑 $38\mu\text{m}$ 的篩網的粒子作為測試用玻璃粉末樣品。

接下來，依據 K. Sebastian. et al., *Glass Science and Technology*, Vol.75, pp.263-270(2020)，將測試用玻璃粉末樣品填充至上下裝有針筒過濾器的矽膠管內，將加熱至 37°C 的前述人工肺液以流量成為 $140\sim 170\text{mL/天}$ 的方式以幫浦送液，送進矽膠管內，讓通過測試用玻璃粉末樣品與過濾器的濾液累積在容器內，藉此實施溶離測試。此時，以使人工肺液的流量(單位： $\mu\text{m}^3/\text{s}$)與樣品表面積(單位： μm^2)之比(人工肺液的流量/樣品表面積)成為 $0.030\pm 0.005\mu\text{m/s}$ 的方式調整填充至矽膠管內的測試用玻璃粉末樣品質量。經過 24 小時後，由容器回收濾液，使用感應耦合電漿質譜分析法 (IPC-MS)，將分析對象離子定為 Si、Al，定量濾液中的溶離離子成分，將對 Si 或 Al 進行 ICP-MS 定量的結果 (μg) 除以 24 小時，計算出各成分的溶離速度 ($\mu\text{g/h}$)。分別將實施例 1~4 的結果揭示於表 2，實施例 5~7 的結果揭示於表 3，比較例 1~3 的結果揭示於表 4。

[長纖維化可能性]

使用旋轉黏度計付高溫電爐(芝浦系統股份有限公司製)，在白金坩堝中使前述碎玻璃熔融，使用旋轉布氏黏度計，改變熔融溫度同時測定連續熔融玻璃的黏度，測定旋轉黏度為 1000 泊時所對應的溫度，求得 1000 泊溫度。

接下來，將前述碎玻璃粉碎，將所得到的粒徑0.5～1.5mm的玻璃粒子40g裝入180×20×15mm的白金製舟皿，在設置900～1300℃的溫度梯度的管狀電爐中加熱8小時以上，然後由該管狀電爐取出，以偏光顯微鏡觀察，鑑定來自失透玻璃的結晶析出開始位置。使用B型熱電偶測定管狀電爐內的溫度，求得析出開始位置的溫度，定為液相溫度。

接下來，由依照上述方法所測得的1000泊溫度與液相溫度，計算出作業溫度範圍 ΔT ($\Delta T = 1000$ 泊溫度－液相溫度)。在 ΔT 為+99℃以上的情況，將長纖維化可能性評為「A」，在 ΔT 為-10℃以上未達99℃的情況，將長纖維化可能性評為「B」，在 ΔT 未達-10℃的情況，將長纖維化可能性評為「C」。分別將實施例1～4的結果揭示於表2，將實施例5～7的結果揭示於表3，將比較例1～3的結果揭示於表4。

[實施例8]

在本實施例中，首先，在底部具備一個噴頭的白金製容器中裝入實施例1所得到的碎玻璃，將白金製容器加熱至1150～1350℃，使碎玻璃熔融，得到熔融玻璃。接下來，將熔融玻璃由噴頭拉出，並纏繞於纏繞裝置。接下來，調整白金製容器的加熱溫度，另外，使纏繞裝置旋轉，以在1150～1350℃的範圍而且適合於各實施例的玻璃組成的紡絲溫度及在800～1100rpm的範圍而且適合於各實

施例的玻璃組成的紡絲速度將玻璃纖維纏繞在纏繞裝置，得到纖維直徑 $13.0\mu\text{m}$ 的玻璃纖維樣品。

接下來，依據 K. Sebastian. et al., *Glass Science and Technology*, Vol.75, pp.263-270(2020)，將前述玻璃纖維樣品切斷成可被收在管路用過濾器夾具內的 $1\sim 3\text{mm}$ 的長度，製成溶離測試用玻璃纖維樣品。將前述溶離測試用玻璃纖維樣品載置於設置於管路用過濾器夾具內的濾膜上，將加熱至 37°C 的前述人工肺液以流量成為 $140\sim 170\text{mL/天}$ 的方式以幫浦送液，送進管路用過濾器夾具內，讓通過測試用玻璃纖維樣品與過濾器夾具的濾液累積在容器內，藉此實施溶離測試。此時，以使人工肺液的流量(單位： $\mu\text{m}^3/\text{s}$)與樣品表面積(單位： μm^2)之比(人工肺液的流量/樣品表面積)成為 $0.030\pm 0.005\mu\text{m/s}$ 的方式來調整載置於濾膜上的樣品質量。經過24小時後，由容器回收濾液，使用感應耦合電漿質譜分析法(ICP-MS)，將分析對象離子定為Si、Al，定量濾液中的溶離離子成分，將對Si或Al進行ICP-MS定量的結果(μg)除以24小時，計算各成分的溶離速度($\mu\text{g/h}$)。將結果揭示於表5。

[實施例9]

在本實施例中，除了使用實施例4所得到的碎玻璃之外，與實施例8完全相同，得到纖維直徑 $13.0\mu\text{m}$ 的玻璃纖維樣品。

接下來，除了使用本實施例所得到的纖維直徑 $13.0\mu\text{m}$

的玻璃纖維樣品之外，與實施例8完全相同地實施溶離測試，計算出各成分的溶離速度($\mu\text{g}/\text{h}$)。將結果揭示於表5。

【表2】

		實施例1	實施例2	實施例3	實施例4
SiO ₂ (wt%) ; S		39.5	46.8	41.4	44.2
B ₂ O ₃ (wt%) ; B		18.4	24.1	19.3	18.4
Al ₂ O ₃ (wt%) ; A		24.1	15.8	24.4	23.8
CaO(wt%) ; C		18.0	13.3	9.3	13.6
MgO(wt%) ; M		0	0	5.6	0
TiO ₂ (wt%)		0	0	0	0
C+M		18.0	13.3	14.9	13.6
S+B+A+C+M		100.0	100.0	100.0	100.0
$(A+0.9 \times B)^3 \times (3 \times C+2 \times M) / S^3$		58.9	20.5	40.2	31.0
$S \times (C+M)/(A+B)$		16.7	15.6	14.1	14.2
長纖維化		A	A	A	A
玻璃生物體溶解性	SiO ₂ 溶離量($\mu\text{g}/\text{h}$)	82.2	62.8	52.6	56.3
	Al ₂ O ₃ 溶離量($\mu\text{g}/\text{h}$)	60.4	46.1	58.8	52.3
	Al ₂ O ₃ 溶離量/SiO ₂ 溶離量	0.73	0.73	1.12	0.93
	溶離量合計($\mu\text{g}/\text{h}$)	142.6	108.9	111.4	108.6

【表 3】

		實施例 5	實施例 6	實施例 7
SiO ₂ (wt%) ; S		41.4	44.9	44.0
B ₂ O ₃ (wt%) ; B		24.9	18.8	14.8
Al ₂ O ₃ (wt%) ; A		15.7	24.0	23.6
CaO (wt%) ; C		18.0	10.0	17.6
MgO (wt%) ; M		0	2.3	0
TiO ₂ (wt%)		0	0	0
C+M		18.0	12.3	17.6
S+B+A+C+M		100.0	100.0	100.0
$(A+0.9 \times B)^3 \times (3 \times C+2 \times M) / S^3$		42.1	26.2	31.2
$S \times (C+M)/(A+B)$		18.4	12.9	20.17
長纖維化		A	B	B
玻璃生物體溶解性	SiO ₂ 溶離量 (μg/h)	74.8	51.8	47.4
	Al ₂ O ₃ 溶離量 (μg/h)	34.5	55.8	56.1
	Al ₂ O ₃ 溶離量/SiO ₂ 溶離量	0.46	1.08	1.18
	溶離量合計 (μg/h)	109.3	107.6	103.5

【表 4】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3
SiO ₂ (wt%) ; S		46.0	41.1	46.0
B ₂ O ₃ (wt%) ; B		21.3	26.5	21.3
Al ₂ O ₃ (wt%) ; A		23.4	23.2	15.6
CaO (wt%) ; C		0	0	17.1
MgO (wt%) ; M		9.3	9.2	0
TiO ₂ (wt%)		0	0	0
C+M		9.3	9.2	17.1
S+B+A+C+M		100.0	100.0	100.0
$(A+0.9 \times B)^3 \times (3 \times C+2 \times M) / S^3$		14.7	27.6	22.2
S × (C+M)/(A+B)		9.6	7.6	21.3
長纖維化		C	C	A
玻璃生物體溶解性	SiO ₂ 溶離量 (μg/h)	85.3	46.6	27.4
	Al ₂ O ₃ 溶離量 (μg/h)	94.9	50.0	14.3
	Al ₂ O ₃ 溶離量/SiO ₂ 溶離量	1.11	1.07	0.52
	溶離量合計 (μg/h)	180.2	96.6	41.7

【表 5】

		實施例 8	實施例 9
SiO ₂ (wt%) ; S		39.5	44.2
B ₂ O ₃ (wt%) ; B		18.4	18.4
Al ₂ O ₃ (wt%) ; A		24.1	23.8
CaO (wt%) ; C		18.0	13.6
MgO (wt%) ; M		0	0
TiO ₂ (wt%)		0	0
C+M		18.0	13.6
S+B+A+C+M		100.0	100.0
$(A+0.9 \times B)^3 \times (3 \times C+2 \times M) / S^3$		58.9	31.0
$S \times (C+M)/(A+B)$		16.7	14.2
長纖維化		A	A
玻璃長纖維 生物體溶解性	SiO ₂ 溶離量 (μg/h)	77.3	54.9
	Al ₂ O ₃ 溶離量 (μg/h)	70.0	57.3
	Al ₂ O ₃ 溶離量/SiO ₂ 溶離量	0.91	1.04
	溶離量合計 (μg/h)	147.3	112.2

由表 1 至表 4 可知，由實施例 1~7 的玻璃纖維用玻璃組成物所得到的玻璃粉末樣品，SiO₂ 及 Al₂O₃ 合計的溶離速度為 103.5 μg/h 以上，具備生物體溶解性，而且可長纖維化。另一方面，可知由比較例 1 的玻璃纖維用玻璃組成物所得到的玻璃粉末，SiO₂ 及 Al₂O₃ 合計的溶離速度為 180.2 μg/h，雖然具備優異的生物體溶解性，然而長纖維化的可能性不佳。可知由比較例 2 的玻璃纖維用玻璃組成物所得到的玻璃粉末，SiO₂ 及 Al₂O₃ 合計的溶離速度為 96.6 μg/h，雖然呈現較高的值，然而長纖維化的可能性不佳。可知由比較例 3 的玻璃纖維用玻璃組成物所得到的玻璃粉末，雖然可長纖維化，然而 SiO₂ 及 Al₂O₃ 合計的溶離

速度為 $41.7\mu\text{g/h}$ ，生物體溶解性不佳。

另外，由表5可知，實施例8、9的玻璃纖維樣品具備與由相同的玻璃纖維用玻璃組成物所得到的實施例1、4的玻璃粉末樣品同等的生物體溶解性。所以認為，由實施例2、3、5~7的玻璃纖維用玻璃組成物所得到的玻璃纖維樣品，也具備與實施例2、3、5~7的玻璃粉末樣品同等的生物體溶解性的可能性高。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種玻璃纖維用玻璃組成物，其特徵為含有：

相對於總量在 35.0～49.5 質量% 的範圍之 SiO_2 、10.0～30.0 質量% 的範圍之 B_2O_3 、14.5～30.0 質量% 的範圍之 Al_2O_3 及合計 8.7～25.0 質量% 的範圍之 CaO 及 MgO ；

前述 SiO_2 的含有率 S 、前述 B_2O_3 的含有率 B 、前述 Al_2O_3 的含有率 A 、前述 CaO 的含有率 C 及前述 MgO 的含有率 M 滿足下述式(1)：

$$11.3 \leq S \times (C+M) / (A+B) \leq 20.7 \cdots (1)。$$

【請求項2】如請求項1之玻璃纖維用玻璃組成物，其中前述 S 、 B 、 A 、 C 及 M 滿足下述式(2)：

$$12.5 \leq (A+0.9 \times B)^3 \times (3 \times C+2 \times M) / S^3 \leq 70.2 \cdots (2)。$$

【請求項3】如請求項1之玻璃纖維用玻璃組成物，其中前述 S 、 B 、 A 、 C 及 M 滿足下述式(3)：

$$11.3 \leq S \times (C+M) / (A+B) \leq 19.3 \cdots (3)。$$

【請求項4】如請求項1之玻璃纖維用玻璃組成物，其中含有：

相對於總量，在 37.0～49.5 質量% 的範圍之 SiO_2 、16.5～29.0 質量% 的範圍之 B_2O_3 、15.0～28.0 質量% 的範圍之 Al_2O_3 、10.5～21.0 質量% 的範圍之 CaO 、0～6.5 質量% 的範圍之 MgO 及 0～0.4 質量% 的範圍之 TiO_2 。

【請求項5】如請求項1之玻璃纖維用玻璃組成物，其中前述 S 、 B 、 A 、 C 及 M 滿足下述式(4)：

$$13.6 \leq S \times (C+M) / (A+B) \leq 17.5 \cdots (4)。$$

【請求項6】如請求項1之玻璃纖維用玻璃組成物，其中前述S、B、A、C及M滿足下述式(5)：

$$16.2 \leq S \times (C+M) / (A+B) \leq 17.2 \cdots (5)。$$

【請求項7】如請求項1之玻璃纖維用玻璃組成物，其中前述S、B、A、C及M滿足下述式(6)：

$$16.6 \leq S \times (C+M) / (A+B) \leq 16.9 \cdots (6)。$$

【請求項8】一種玻璃纖維，其特徵為包含：由如請求項1～7中任一項之玻璃纖維用玻璃組成物所形成的玻璃絲。

【請求項9】如請求項8之玻璃纖維，其中前述玻璃絲的絲徑未達 $3.0\mu\text{m}$ 。

【請求項10】一種玻璃纖維織物，其特徵為：由如請求項8或9之玻璃纖維所形成。

【請求項11】一種玻璃纖維強化樹脂組成物，其特徵為包含：如請求項8或9之玻璃纖維。