(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年12月28日(28.12.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/221637 A1

(51) 国際特許分類:
C03B 37/01 (2006.01) *C03C 13/00* (2006.01)
C03C 1/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2017/019826

(22) 国際出願日： 2017年5月29日(29.05.2017)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2016-124756 2016年6月23日(23.06.2016) JP

(71) 出願人: 日本電気硝子株式会社(**NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目７番１号 Shiga (JP).

(72) 発明者: 澤里 拡志 (**SAWASATO Hiroshi**); 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目７番１号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP). 長壽 研(**CHOJU Ken**); 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目７番１号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP). 松本 稔(**MATSUMOTO Minoru**); 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目７番１号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING GLASS FIBER

(54) 発明の名称： ガラス繊維の製造方法

(57) Abstract: Provided is a method for manufacturing glass fiber at low cost such that the amount of B (boron) released into the atmosphere is reduced. The method for manufacturing glass fiber comprises steps of: melting a starting material batch that includes a mixture of a glass starting material and glass cullet in a glass melting furnace; and forming the molten glass into fibers by continuously drawing the molten glass from a bushing. The method for manufacturing glass fiber is characterized by using, as the glass cullet, a starting material batch that includes over 25% by mass of B-containing glass cullet.

(57) 要約：大気中に放出されるＢ量が少なく、しかも安価に製造することが可能なガラス繊維の製造方法を提供する。ガラス原料とガラスカレットの混合物からなる原料バッチをガラス溶融炉で溶融し、溶融ガラスをブッシングから連続的に引き出して繊維状に成形するガラス繊維の製造方法であって、ガラスカレットとして、Ｂ（硼素）含有ガラスカレットを２５質量％超含有する原料バッチを使用することを特徴とする。

WO 2017/221637 A1

明　細　書

発明の名称 ： ガラス繊維の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、複合材料の補強材等として用いられるガラス繊維の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 樹脂との複合材料等に用いられるガラス繊維（ガラスファイバーともいう）は一般に次のようにして製造される。

[0003] まず、目的の組成となるように調合し、混合した原料混合物（原料バッチと呼ぶ）を溶融窯の中に投入し、重油やガスのバーナー燃焼、あるいは直接通電によってガラスを加熱してバッチの表面から融解を進行させ、徐々にガラス融液とする。

[0004] 続いて、溶融したガラスをブッシング（紡糸炉ともいう）と呼称される成形装置に供給する。ブッシングは多数のノズル部（又はオリフィス部）を備えた略矩形状の外観を有する装置であり、ブッシングノズル先端部での溶融ガラスの粘度が大凡10^3ｄＰａ・ｓとなるように温度管理される（例えば特許文献１）。溶融ガラスの粘度が10^3ｄＰａ・ｓとなる温度は成形温度T_Xと呼ばれ、T_Xと液相温度T_Lとの温度差ΔT_{XL}が小さいほどブッシングノズル先端部でガラス融液中に失透物が発生しやすくなり、糸切れが発生しやすくなる。このため、ΔT_{XL}は大きい方が好ましいとされる。

[0005] その後、溶融ガラスを紡糸してガラス繊維を製造する。詳述すると、ブッシングに供給された溶融ガラスを、ブッシングノズルの先端部から連続的に引き出して急冷することによりフィラメント状に成形するとともに所定本数毎を集束してガラス繊維を得る。

[0006] このようにして製造されたガラス繊維は長繊維と呼ばれ、プリント配線板や車、飛行機などの構造部材である繊維強化プラスチック（Ｆｉｂｅｒ Ｒｅｉｎｆｏｒｃｅｄ Ｐｌａｓｔｉｃｓ、ＦＲＰ）に使用される。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２００７－３９３２０号公報

特許文献2：特許５４２０６８３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 従来、Ｅガラスと呼ばれる低アルカリのガラス繊維がプリント配線板、ＦＲＰ等の補強材として広く使用されている。Ｅガラスは、ガラス成分としてＢ（硼素）を含有しているが、これはＢを導入することによってガラスのネットワーク強度を高められると同時にガラスの溶融温度や成形温度T_Xの低下が可能であり、しかも液相温度T_Lも低下できるためである。しかし、Ｂを含む原料は価格が非常に高価である。またＢは溶融窯中で他の粉末状原料と共に加熱されると、その一部がB_2O_3となって蒸発する。蒸発によって失われたＢは製造コストの更なる上昇をもたらすだけでなく、大気中に放出されると環境問題を引き起こしやすい。このためＢを殆ど含まないガラス繊維組成物が提案されている（特許文献２）。

[0009] しかし特許文献２に記載された様なガラス繊維組成物は成形温度T_Xが高いことから、ブッシングが変形して寿命が短くなりやすく、結果的に製造コストが高くなる。さらに温度差ΔT_{XL}が小さく、糸切れが発生しやすいため生産性が低い。

[0010] 本発明は、大気中に放出されるＢ量が少なく、しかも安価に製造することが可能なガラス繊維の製造方法、およびこの製造方法により製造されたガラス繊維を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者等は種々の検討を行った結果、ガラス組成としてＢを含有するガラスカレットを主なＢ供給源として使用することによって上記目的が達成できることを見いだし、本発明として提案するものである。

[0012] すなわち、本発明のガラス繊維の製造方法は、ガラス原料とガラスカレットの混合物からなる原料バッチをガラス溶融炉で溶融し、溶融ガラスをブッシングから連続的に引き出して繊維状に成形するガラス繊維の製造方法であって、ガラスカレットとして、Ｂ（硼素）含有ガラスカレットを２５質量％超含有する原料バッチを使用することを特徴とする。ここで「ガラスカレット」とは、ガラス製造工程で発生した製品とならないガラスや、家電製品などから回収したリサイクルガラス等の屑ガラスを指す。「Ｂ（硼素）含有ガラスカレット」とは、Ｂ（硼素）成分を組成に含むガラスからなるガラスカレットを指す。

[0013] 上記構成を採用した本発明の方法は、安価に入手可能なガラスカレットをＢ（硼素）供給源とすることから、原料コストを低減できる。またガラス繊維組成を変更する必要がないため、紡糸温度の上昇によるブッシングの早期劣化や、紡糸性の悪化を回避できる。しかもＢ原料の使用量が少なくなり、B_2O_3の蒸発量を効果的に削減できることから、環境への負担を軽減できる。なお本発明において「Ｂ原料」とは、Ｂ（硼素）を含有する天然原料や化成原料を指す

[0014] 本発明においては、目標とするガラス繊維組成のB_2O_3含有量の２０質量％以上が、Ｂ含有ガラスカレットから供給されるように、原料バッチを調合することが好ましい。

[0015] 上記構成を採用すれば、Ｂ原料の使用量を大幅に削減できる。

[0016] 本発明においては、Ｂ含有ガラスカレットが、ガラス組成としてB_2O_3 ５質量％以上のガラスからなることが好ましい。

[0017] 上記構成を採用すれば、少ないガラスカレットの使用量でガラス繊維を製造することができることから、原料バッチの調製の自由度が高くなる。

[0018] 本発明においては、Ｂ含有ガラスカレットが、ガラス組成として$Li_2O+Na_2O+K_2O$ ０～２％のガラスからなることが好ましい。ここで「$Li_2O+Na_2O+K_2O$」とは、Li_2O、Na_2O及びK_2Oの含有量の合量を意味する。

[0019] 上記構成を採用すれば、本製造方法をアルカリ金属酸化物の含有量が２質量％以下であるＥガラス繊維の製造に適用し易くなる。

[0020] 本発明においては、B_2O_3を３～６．３質量％含有するガラスとなるように原料バッチを調合することが好ましい。

[0021] 本発明においては、酸化物換算の質量百分率表示でSiO_2 ５０～６０％、Al_2O_3 １０～１８％、B_2O_3 ３～６．３％、ＭｇＯ ０～５％、ＣａＯ １８～２８％、$Li_2O+Na_2O+K_2O$ ０～２％含有するガラスとなるように原料バッチを調合することが好ましい。

[0022] 本発明のガラス繊維は、上記方法によって製造されてなることを特徴とする。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明のガラス繊維の製造方法を説明する。なお以下の説明において、％表示は質量％を指す。

[0024] 本発明の製造方法は、原料バッチを用意する工程と、原料バッチを溶融して溶融ガラスとする工程と、溶融ガラスを繊維状に成形する工程を含む。

[0025] まず原料バッチを用意する工程を説明する。

[0026] 原料バッチを構成する材料の一つとして、Ｂ含有ガラスカレットを使用する。原料バッチに占めるガラスカレットの含有量は、２５％超、２６％以上、２７％以上、特に３０～５０％であることが好ましい。ガラスカレットの割合が少なすぎるとＢ供給量が少なくなり、本発明の効果を享受し難くなる。なおガラスカレットから必要なＢを全て補うことが望ましいが、それが難しい場合には天然原料や化成原料でＢ供給量の不足分を補えばよい。或いはガラス溶融過程で蒸発したB_2O_3を含む気体を冷却して固化し、回収したＢを含む粉体状物質（Ｂ回収物）を使用してもよい。

[0027] また本発明においては、目標とするガラス繊維組成のB_2O_3含有量の２０％以上、３５％以上、４０％以上、４５％以上、特に５０％以上が、Ｂ含有ガラスカレットから供給されるように原料バッチを調合することが好ましい。この割合が低すぎると、多量のＢ原料を使用しなければならず、本発明の

効果を享受し難くなる。

[0028] Ｂ含有ガラスカレットとしては、ガラス組成としてB_2O_3を３％以上、４％以上、５％以上、６％以上、８％以上、特に１０％以上含有するガラスカレットを使用することが好ましい。ガラスカレットのB_2O_3含有量が少なすぎると、十分な量のＢをガラスカレットから供給することが難しくなる。

[0029] またＢ含有ガラスカレットは、ガラス組成として$Li_2O+Na_2O+K_2O$の含有量が０～２％、０～１％、特に０～０．５％であるガラスカレットを使用することが好ましい。$Li_2O+Na_2O+K_2O$の含有量が多すぎると、得られたガラス繊維のアルカリ溶出量が増加する。その結果、プリント配線板等の補強繊維として用いた場合、樹脂とガラス界面における接着強度が低下して機械的強度が低下しやすくなる。また本発明方法を、Ｅガラス繊維の製造に採用し難くなる。

[0030] なおＢ含有ガラスカレットは、具体的にはSiO_2 ５０～７０％、Al_2O_3 １０～２５％、B_2O_3 ３～２０％、ＭｇＯ ０～１０％、ＣａＯ １～２０％、ＳｒＯ ０～１５％、ＢａＯ ０～１５％、$Li_2O+Na_2O+K_2O$ ０～２％含有するガラス、特にSiO_2 ５５～６５％、Al_2O_3 １５～２０％、B_2O_3 ５～１２％、ＭｇＯ ０．１～５％、ＣａＯ ３～１０％、ＳｒＯ ０．１～１０％、ＢａＯ ０．１～１０％、$Li_2O+Na_2O+K_2O$ ０．０１～１％含有するガラスからなることが好ましい。またガラスカレットは、作製するガラス繊維とは組成の異なるガラスからなることが好ましく、特に作製するガラス繊維よりもB_2O_3含有量が高いガラスからなることが望ましい。このようにすれば、Ｂを効率良くガラスに導入することが可能になる。

[0031] 次に原料バッチを溶融して溶融ガラスとする工程を説明する。

[0032] 既述のようにして調合したガラス原料バッチをガラス溶融炉に投入し、ガラス化し、溶融、均質化する。ガラスの溶融は１３００～１６００℃程度で行うことが好ましい。なお目標とするガラス繊維の好適な組成については後述する。

[0033] 続いて、溶融ガラスを繊維状に成形する工程を説明する。

[0034] まず均質に溶融された溶融ガラスをブッシングに供給する。ブッシングに供給された溶融ガラスは、その底面に設けられた多数のブッシングノズルからフィラメント状に連続的に引き出される。このようにして引き出されたモノフィラメントに各種処理剤を塗布し、所定本数毎に集束することによってガラス繊維を得る。ガラス繊維を紡糸する温度（ブッシングノズルから引き出す温度）は１１００～１３００℃とすることが好ましい。

[0035] このようにして成形されたガラス繊維は、チョップドストランド、ヤーン、ロービング等に加工され、種々の用途に供される。

[0036] 以下、本発明の方法で作製するガラス繊維の好適な組成及び特性について説明する。

[0037] 本発明の方法で作製するガラス繊維は、組成としてB_2O_3が３～６．３％含有するガラス、特にSiO_2　５０～６０％、Al_2O_3　１０～１８％、B_2O_3　３～６．３％、ＭｇＯ　０～５％、ＣａＯ　１８～２８％、$Li_2O+Na_2O+K_2O$　０～２％含有するガラスであることが好ましい。以下に各成分の含有量を上記のように限定した理由を述べる。

[0038] SiO_2はガラスのネットワークを構成する元素の一つである。その含有量は５０～６０％、５０～５８％、特に５２～５６％であることが好ましい。SiO_2含有量が少なすぎるとガラスの構造強度が著しく悪化し、ガラス繊維を用いた複合部材に要求される機械的強度を満足できない。一方、SiO_2含有量が多すぎると高温粘度が上昇する。その結果、溶融法によりこのようなガラス組成物を高い効率で均質になるように製造しようとすれば、ガラスの溶融に必要なエネルギーが増大し、製造コストが高くなる。また低温で溶融しようとすると、原料を粉砕して微粉化する等の工程が必要となり、これも製造コストの上昇を招く。

[0039] Al_2O_3は溶融ガラス中での結晶の晶出や分相生成を抑制する成分である。Al_2O_3の含有量は１０～１８％、１１～１６％、特に１２～１５％であることが好ましい。Al_2O_3の含有量が少なすぎると、液相温度が上昇して

ΔT_{XL}が小さくなるため好ましくない。一方、Al_2O_3含有量が多すぎると、ガラスの高温粘度が上昇し、溶融性が悪化しやすくなる。

[0040] B_2O_3はSiO_2と同様にガラス網目構造において、その骨格をなす成分であるが、SiO_2のように溶融ガラスの高温粘度を上昇させることはなく、むしろ高温粘度を低下させる働きがある。B_2O_3の含有量は３～６．３％、４～６％、特に４．５～５．５％であることが好ましい。B_2O_3の含有量が少なすぎると、高温粘度が上昇し、溶融性が悪化しやすくなる。一方、B_2O_3含有量が多すぎると溶融過程においてスカムなどの異質ガラスが生成しやすくなる。

[0041] ＭｇＯは、ガラス原料を溶融し易くする融剤としての働きを有する成分であると同時に高温粘度の低下に非常に有効であり、溶融時にガラスの泡切れを良くし、均質なガラスを作るのに役立つ成分である。ＭｇＯの含有量は０～５％、１～４％、特に１．５～３％であることが好ましい。ＭｇＯ含有量が多すぎると溶融ガラスの分相性が高くなり、ΔT_{XL}が小さくなるため好ましくない。

[0042] ＣａＯは、ＭｇＯと共に高温粘度を低下させる成分である。ＣａＯの含有量は１８～２８％、２０～２５％、特に２２～２５％であることが好ましい。ＣａＯ含有量が少なすぎると、ガラスの高温粘度が上昇し、溶融性が悪化しやすくなる。一方、ＣａＯ含有量が多すぎると溶融ガラスの分相性が高くなり、ΔT_{XL}が小さくなるため好ましくない。

[0043] アルカリ金属酸化物成分であるLi_2O、Na_2O及びK_2Oは、複数のガラス原料を混合した状態で加熱してガラス融液とする際に、ガラス融液の生成を容易にする、いわゆる融剤としての働きをする。さらに高温粘度を低下させる働きもある。Li_2O、Na_2O、K_2Oの合量（$Li_2O+Na_2O+K_2O$の含有量）は、０～２％、０～１％、特に０～０．８％であることが好ましい。Li_2O、Na_2O、K_2O合量が多すぎるとガラスのアルカリ溶出量が増加し、樹脂とガラス界面における接着強度が低下して、プリント配線板の機械的強度が低下しやすくなるため好ましくない。

[0044] また上記成分に加え、さらに種々の成分を含有することができる。

[0045] P_2O_5は微細な結晶核が溶融ガラス中に形成されるのを阻止する効果があり、液相温度を低下させることができる成分である。しかし多量に添加すると、逆に液相温度を高めてしまう。P_2O_5の含有量は好ましくは０．１～２％であり、より好ましくは０．１～１％、さらに好ましくは０．１～０．５％である。なおP_2O_5含有量が少なすぎると上記効果が得られない。

[0046] 高温粘度を低下させるためＳｒＯとＢａＯを含有してもよい。ＳｒＯの含有量は好ましくは０～２％であり、より好ましくは０．１～２％、さらに好ましくは０．１～１．５％である。また、ＢａＯの含有量は好ましくは０～２％であり、より好ましくは０．０５～１％、さらに好ましくは０．０５％～０．５％である。ＳｒＯやＢａＯの含有量が多すぎると溶融ガラスの分相性が高くなり、ΔT_{XL}が小さくなるため好ましくない。

[0047] 製品ガラス中の泡を低減するため清澄剤を一種類以上含有してもよい。清澄剤としては例えばSO_3やＣｌ、SnO_2、Sb_2O_3、As_2O_3などを使用できる。この場合標準的な清澄剤の添加量の合計は、０．５％以内である。

[0048] 化学的耐久性、高温粘度等を改善するために上記成分以外に、Cr_2O_3、ＰｂＯ、La_2O_3、WO_3、Nb_2O_5、Y_2O_3、Ｆ等の成分を各々３％まで含有して良い。また不純物として、例えば、H_2、CO_2、ＣＯ、H_2O、Ｈｅ、Ｎｅ、Ａｒ、N_2を各々０．１％まで含有して良い。さらに不純物として、Ｐｔ、Ｒｈ、Ａｕを各々０．０５％以下まで含有して良い。

[0049] 本発明の方法で作製するガラス繊維は、溶融温度T_{melt}（ガラスの粘度が$10^{2.0}$ｄＰａ・ｓとなる温度）が１４００℃以下、１３８０℃以下、特に１３６０℃以下であることが好ましい。溶融温度T_{melt}が高すぎると、ガラス溶融を高温で行わなければならず、重油、ガス、電気の消費量が増え、製造コストの増大につながる。

[0050] また成形温度T_X（ガラスの粘度が$10^{3.0}$ｄＰａ・ｓとなる温度）は１２１０℃以下、特に１１９０℃以下であることが好ましい。T_Xが高すぎると、ガラス繊維を高温で紡糸する必要が生じることから、ブッシングが変形して

寿命が短くなりやすく、製造コストの増大につながる。

[0051] なお溶融温度T_{melt}及び成形温度T_Xは、白金球引き上げ法を用いて測定することができる。

[0052] また液相温度T_Lは１０８０℃以下、特に１０６０℃以下であることが好ましい。T_Lが高すぎると、ΔT_{LX}が小さくなり、紡糸性が悪化する。すなわちガラス融液中に失透物が発生しやすくなり、糸切れが発生しやすくなる。なお液相温度T_Lの測定は、白金ボートに粉砕した試料を充填して温度勾配を有する電気炉に１６時間投入し、顕微鏡によって判定した結晶析出箇所の温度を電気炉の温度勾配グラフから算出する方法によって求めることができる。

[0053] また成形温度T_Xと液相温度T_Lとの温度差ΔT_{XL}は１００℃以上、１１０℃以上、特に１２０℃以上であることが好ましい。ΔT_{XL}が小さすぎると紡糸性が悪化する。

実施例

[0054] 以下、実施例に基づいて、本発明を詳細に説明する。

[0055] 表１は、本発明の実施例（試料Ｎｏ．１～５）及び比較例（試料Ｎｏ．６）を示している。また表２は、使用するＢ含有ガラスカレット（ガラスカレットａ～ｄ）の組成を示している。

[0056]

[表1]

試料 No.		1	2	3	4	5	6
ガラス組成(質量%)	SiO_2	56.8	53.0	54.3	51.3	53.3	60.2
	Al_2O_3	12.5	12.5	12.5	13.7	13.7	14.6
	B_2O_3	3.1	5.1	4.2	6.3	5.8	0.6
	MgO	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	0.8
	CaO	24.5	24.1	24.1	23.5	23.5	23.0
	SrO		2.0	1.1	1.1	0.6	
	BaO		0.1	0.7	1.1		
	P_2O_5	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	
	SnO_2						
	Cl	0.1			0.1	0.1	
	SO_3	0.1	0.1			0.1	
	$Li_2O+Na_2O+K_2O$	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
ガラスカレットの使用率(質量%)	ガラスカレットa	25.8	10.0	5.0	3.0	26.5	
	ガラスカレットb			7.0	11.0		
	ガラスカレットc		20.0	7.0		3.0	
	ガラスカレットd		10.7	10.0	20.0	8.0	
B含有ガラスカレットのB供給率(%)		99.9	78.3	67.7	54.7	74.0	
成形温度 T_X(℃)		1183	1157	1166	1155	1168	1255
液相温度 T_L(℃)		1055	1053	1057	1053	1051	1175
$\triangle T_{XL}$(℃)		128	104	110	102	117	80

[0057]

[表2]

試料 No.		ガラスカレットa	ガラスカレットb	ガラスカレットc	ガラスカレットd
組成(質量%)	SiO_2	63.0	60.0	59.1	59.9
	Al_2O_3	15.0	15.7	17.5	15.7
	B_2O_3	12.0	8.4	8.2	10.8
	MgO	0.1	0.7	2.9	0.3
	CaO	10.0	3.9	4.1	8.0
	SrO		1.8	7.8	4.5
	BaO		9.2	0.2	0.5
	P_2O_5				
	SnO_2	0.1	0.1	0.1	
	Cl	0.2	0.1		0.2
	SO_3	0.2	0.1	0.2	0.1

[0058] 各試料は、以下のようにして調製した。

[0059] まず、表１のガラス組成になるように、天然原料、化成原料等の各種原料と、表２に示すＢ含有ガラスカレットを秤量、混合して５００ｇの原料バッチを作製した。なおＢ含有ガラスカレットは表１に示す割合で使用した。またＢ含有ガラスカレットの組成は、予め蛍光Ｘ線分析装置を用いて確認した。次に、この原料バッチを白金ロジウム合金製坩堝に投入した後、間接加熱電気炉内で１４５０℃、４時間溶融した。続いて、得られた溶融ガラスを耐火性鋳型内に流し出し、空気中で放冷して塊状のガラス試料を得た。このようにして得られたガラス試料について、各種の評価に供した。結果を各表に示す。

[0060] 表から明らかなように、実施例である試料Ｎｏ．１～５は、成形温度T_Xが１１８３℃以下、ΔT_{XL}が１０２℃以上であった。

[0061] これに対し、比較例である試料Ｎｏ．６は、ΔT_{XL}が８０℃と小さかった。

[0062] なおＢ含有ガラスカレットによるガラス繊維組成へのＢ供給率は、目標となるガラス組成のB_2O_3含有量に対して、Ｂ含有ガラスカレットから導入さ

れるB_2O_3含有量の比率を求めたものである。

[0063] 成形温度T_X（ガラスの粘度が$10^{3.0}$ｄＰａ・ｓとなる温度）は次のようにして行った。塊状のガラス試料を適正な寸法に破砕し、なるべく気泡が巻き込まれないようにアルミナ製坩堝に投入した。続いてアルミナ坩堝を加熱して、試料を融液状態とし、白金球引き上げ法によって複数の温度におけるガラスの粘度の計測値を求め、Ｖｏｇｅｌ－Ｆｕｌｃｈｅｒ式の定数を算出して粘度曲線を作成し、その内挿によってガラスの粘度が$10^{3.0}$ｄＰａ・ｓとなる温度と$10^{2.0}$ｄＰａ・ｓとなる温度を算出する方法により測定した。

[0064] 液相温度T_Lの測定は、約１２０×２０×１０ｍｍの白金ボートに粉砕した試料を充填して線形の温度勾配を有する電気炉に１６時間投入し、顕微鏡によって判定した結晶析出箇所の温度を電気炉の温度勾配グラフから算出、この温度を液相温度T_Lとした。

[0065] さらにブッシングを備えた貴金属製のポットに前記塊状のガラス試料を投入し、通電加熱によってリメルトした。その後ブッシングノズルからフィラメント状に連続的に引き出されたモノフィラメントに各種処理剤を塗布し、所定本数毎に集束することによってガラス繊維を得た。なお、本実施例では、一旦、塊状のガラス試料を作製し、これをリメルトして紡糸する方法を採用したが、工業的規模で生産する場合には、溶融ガラスを直接ブッシングに供給して紡糸する方法を採用することが好ましい。

請求の範囲

[請求項1] ガラス原料とガラスカレットの混合物からなる原料バッチをガラス溶融炉で溶融し、溶融ガラスをブッシングから連続的に引き出して繊維状に成形するガラス繊維の製造方法であって、ガラスカレットとして、Ｂ（硼素）含有ガラスカレットを２５質量％超含有する原料バッチを使用することを特徴とするガラス繊維の製造方法。

[請求項2] 得られるガラス繊維組成のB_2O_3含有量の２０質量％以上が、Ｂ（硼素）含有ガラスカレットから供給されるように、原料バッチを調合することを特徴とする請求項１に記載のガラス繊維の製造方法。

[請求項3] Ｂ（硼素）含有ガラスカレットが、ガラス組成としてB_2O_3　３質量％以上のガラスからなることを特徴とする請求項１又は２に記載のガラス繊維の製造方法。

[請求項4] Ｂ（硼素）含有ガラスカレットが、ガラス組成として$Li_2O+Na_2O+K_2O$　０～２質量％のガラスからなることを特徴とする請求項１～３の何れかに記載のガラス繊維の製造方法。

[請求項5] B_2O_3を３～６．３質量％含有するガラスとなるように原料バッチを調合することを特徴とする請求項１～４の何れかに記載のガラス繊維の製造方法。

[請求項6] 酸化物換算の質量百分率表示でSiO_2　５０～６０％、Al_2O_3　１０～１８％、B_2O_3　３～６．３％、ＭｇＯ　０～５％、ＣａＯ　１８～２８％、$Li_2O+Na_2O+K_2O$　０～２％含有するガラスとなるように原料バッチを調合することを特徴とする請求項１～４の何れかに記載のガラス繊維の製造方法。

[請求項7] 請求項１～６の何れかの方法によって製造されてなることを特徴とするガラス繊維。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/019826

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C03B37/01(2006.01)i, *C03C1/02*(2006.01)i, *C03C13/00*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C03B37/00-37/16, C03C1/00-14/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
INTERGLAD

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-263422 A (Nitto Boseki Co., Ltd.), 07 October 1997 (07.10.1997), paragraphs [0007], [0010] (Family: none)	1-7
X A	JP 11-79780 A (Nitto Boseki Co., Ltd.), 23 March 1999 (23.03.1999), paragraph [0023]; table 1, compositions 1 to 2, 4 to 5 (Family: none)	1-4,7 5-6
X A	JP 2011-11969 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 20 January 2011 (20.01.2011), paragraphs [0060] to [0063], [0065]; table 1, examples 1 to 5 (Family: none)	1-3,7 4-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 July 2017 (27.07.17)	08 August 2017 (08.08.17)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/019826

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-228164 A (Asahi Fiber Glass Co., Ltd.), 24 August 1999 (24.08.1999), paragraph [0023] (Family: none)	1-7
A	JP 3-37136 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 18 February 1991 (18.02.1991), page 1, left column, line 19 to right column, line 18 & FR 2650268 A1	1-7
A	JP 2003-267753 A (Paramount Glass Manufacturing Co., Ltd.), 25 September 2003 (25.09.2003), paragraph [0025] & US 2004/0014586 A1 & WO 2002/030843 A1 & EP 1338575 A1	1-7
A	JP 2007-217280 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 30 August 2007 (30.08.2007), paragraph [0032]; table 1, D, E (Family: none)	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０１９８２６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C03B37/01(2006.01)i, C03C1/02(2006.01)i, C03C13/00(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C03B37/00-37/16, C03C1/00-14/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

INTERGLAD

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 9-263422 A（日東紡績株式会社）1997.10.07, [0007], [0010]（ファミリーなし）	1-7
X A	JP 11-79780 A（日東紡績株式会社）1999.03.23, [0023], 表１の組成 1-2, 4-5（ファミリーなし）	1-4, 7 5-6
X A	JP 2011-11969 A（日本電気硝子株式会社）2011.01.20, [0060]-[0063], [0065], 表１の実施例 1-5（ファミリーなし）	1-3, 7 4-6

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２７．０７．２０１７	０８．０８．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｔ　５５７１
飯濱　翔太郎
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６５

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 11-228164 A (旭ファイバーグラス株式会社) 1999.08.24, [0023] (ファミリーなし)	1-7
A	JP 3-37136 A (日本電気硝子株式会社) 1991.02.18, 第1頁左欄第19行-右欄第18行 & FR 2650268 A1	1-7
A	JP 2003-267753 A (パラマウント硝子工業株式会社) 2003.09.25, [0025] & US 2004/0014586 A1 & WO 2002/030843 A1 & EP 1338575 A1	1-7
A	JP 2007-217280 A (日本板硝子株式会社) 2007.08.30, [0032], 表1のD, E (ファミリーなし)	1-7