

(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
2011年12月15日(15.12.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/155362 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 13/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/062397
- (22) 国際出願日: 2011年5月30日(30.05.2011)
- (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 2010-131185 2010年6月8日(08.06.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日東紡績株式会社(NITTO BOSEKI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒9608161 福島県福島市郷野目字東1番地 Fukushima (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 野中 貴史(NONAKA Takashi) [JP/JP]; 〒9608161 福島県福島市郷野目字東1番地 日東紡績株式会社内 Fukushima (JP). 菅野 浩司(KANNO Hiroshi) [JP/JP]; 〒9608161 福島県福島市郷野目字東1番地 日東紡績株式会社内 Fukushima (JP). 稲葉隆道(INABA Takamichi) [JP/JP]; 〒9608161 福島県福島市郷野目字東1番地 日東紡績株式会社内 Fukushima (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1
- 番1号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))



WO 2011/155362 A1

(54) Title: GLASS FIBER

(54) 発明の名称: ガラス繊維

(57) Abstract: Disclosed is a glass fiber which has a composition containing, in relation to the total amount of the glass fiber, 57.0 to 63.0 wt% of SiO₂, 19.0 to 23.0 wt% of Al₂O₃, 10.0 to 15.0 wt% of MgO, 4.0 to 11.0 wt% of CaO, and 99.5 wt% of SiO₂, Al₂O₃, MgO, and CaO combined.

(57) 要約: 全重量を基準として、SiO₂の含有量が57.0~63.0重量%、Al₂O₃の含有量が19.0~23.0重量%、MgOの含有量が10.0~15.0重量%、CaOの含有量が4.0~11.0重量%であり、且つ、SiO₂、Al₂O₃、MgO及びCaOの合計含有量が99.5重量%以上である組成を有することを特徴とするガラス繊維。

明 細 書

発明の名称： ガラス繊維

技術分野

[0001] 本発明は、ガラス繊維、特に、高弾性ガラス繊維に関する。

背景技術

[0002] 従来から、強度や弾性率に優れたガラス繊維用のガラスとして、 SiO_2 、 Al_2O_3 及び MgO のガラス組成物からなるガラス（Sガラス）が知られている。しかしながら、Sガラスは、1000ポイズ温度及び液相温度の観点から、ガラス繊維の製造が必ずしも容易ではなかった。ここで、1000ポイズ温度とは、ガラスの熔融粘度が1000ポイズとなる温度をいい、液相温度とは、熔融ガラスの温度を低下させたときに最初に結晶の析出が生じる温度をいう。一般的に、ガラス繊維はガラスの熔融粘度を1000ポイズ付近にして紡糸した場合に効率的に製造可能であることから、紡糸は、1000ポイズ温度と液相温度との間の温度範囲（作業温度範囲）で通常行われる。Sガラスは、この作業温度範囲が狭く、熔融したガラスがわずかな温度の低下の影響下においても結晶化（失透）しやすい。このため、安定した紡糸を行うために、ガラス繊維の製造工程では、紡糸条件を精度よく制御する必要があった。

[0003] Sガラスを改良したものとしては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 及び CaO を含むガラス組成物が知られている（下記特許文献1及び特許文献2）。特許文献1には、液相温度の低下にともなう繊維化が容易なガラス組成物が開示されている。また、特許文献2には、約1000ポイズ温度の粘度に対応する温度（繊維化温度）と、液体ガラス及びその一次結晶相間に平衡が存在する最高の温度（液相線）間の差が大きい、ガラス組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特公昭62-001337号公報

特許文献2：特表2009-514773号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] しかしながら、本発明者らが検討を行ったところ、上記文献のガラス組成物は、ある程度広い作業温度範囲を有するものの、1000ポイズ温度及び液相温度が高い場合があり、ガラス繊維を製造することが必ずしも容易ではないことがあった。また、得られるガラス繊維の弾性率が不十分である傾向にもあった。
- [0006] そこで、本発明は、かかる従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、その製造が容易であって、十分な弾性率を有するガラス繊維を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 上記目的を達成するため、本発明のガラス繊維は、全重量を基準として、 SiO_2 の含有量が57.0～63.0重量%、 Al_2O_3 の含有量が19.0～23.0重量%、 MgO の含有量が10.0～15.0重量%、 CaO の含有量が4.0～11.0重量%であり、且つ、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 及び CaO の合計含有量が99.5重量%以上ある組成を有することを特徴とする。このような組成を有することで、1000ポイズ温度及び液相温度を低くできるため、ガラス組成物からの製造が容易である。加えて、十分な弾性率を有するものとなる。
- [0008] 上記ガラス繊維の組成は、 SiO_2 の含有量と Al_2O_3 の含有量との合計含有量が77.0～85.0重量%であることが好ましい。当該合計含有量が85.0重量%以下であると、1000ポイズ温度及び液相温度を低くできるため、ガラス組成物からの製造が容易である。一方、当該合計含有量が77.0重量%以上であると、ガラス中に結晶が析出する失透現象が生じにくいため、その製造時において紡糸が容易になる。
- [0009] また、上記ガラス繊維の組成は、 SiO_2 の含有量/ Al_2O_3 の含有量が重量比で2.7～3.2であることが好ましい。このような範囲にすれば、ガ

ラス繊維は、その製造時における作業温度範囲が広いものとなり、また十分な弾性率を有するようになる。

[0010] また上記ガラス繊維の組成は、MgOの含有量とCaOの含有量との合計含有量が16.0重量%以上であることが好ましい。この場合、ガラス繊維は、その原料であるガラス組成物の1000ポイズ温度及び液相温度が低いものとなることに加え、溶解ガラスの粘性が低下することからガラス組成物が溶融しやすくなるため、ガラス組成物からの製造が一層容易なものとなる。

[0011] また上記ガラス繊維の組成は、MgOの含有量/CaOの含有量が、重量比で0.8~2.0であることが好ましい。該重量比が2.0以下であると、液相温度が低下するため、製造時の作業温度範囲を広くすることが可能となる。一方、該重量比が0.8以上であると、ガラス繊維は、十分な弾性率を有するようになる。

[0012] 本発明はまた、ガラス繊維の構成成分のうちのSiO₂、MgO、及びCaOの3成分が、(a) SiO₂の含有量/(SiO₂の含有量+MgOの含有量+CaOの含有量)×100、(b) MgOの含有量/(SiO₂の含有量+MgOの含有量+CaOの含有量)×100、及び(c) CaOの含有量/(SiO₂の含有量+MgOの含有量+CaOの含有量)×100とした座標((a)、(b)、(c))で表される3成分相図において、((a)=81.0、(b)=19.0、(c)=0.0)、((a)=71.0、(b)=29.0、(c)=0.0)、((a)=71.0、(b)=15.0、(c)=14.0)、((a)=81.0、(b)=8.0、(c)=11.0)の座標点で囲まれた範囲内となる条件を満たす組成を有するガラス繊維を提供する。

[0013] 本発明者らは、ガラスの失透に際して最初に形成される結晶(失透初相)をコーディエライト結晶、又は、コーディエライトとアノーサイトの混合結晶にすることにより、失透速度を抑制できるということを見出した。特にAl₂O₃が20重量%近傍とした場合は、上記の3成分相図の条件を満たすことによって、失透初相がコーディエライト結晶、又は、コーディエライトと

アノサイトの混合結晶となる。したがって、かかる組成を有するガラス繊維は、その製造時の作業温度範囲を十分に広げられない場合であっても、失透を生じさせずに製造を行うことが容易となり、しかも十分な弾性率を有するものとなる。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、特定の組成を有することにより、その製造が容易であり、十分な弾性率を有するガラス繊維を提供できる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1] ガラス繊維の SiO_2 、 MgO 及び CaO の 3 成分の組成を示す組成図である。

[図2] ガラス繊維の Al_2O_3 の含有量を 20 重量% に固定した場合の SiO_2 、 MgO 及び CaO の 3 成分の組成を示す組成図である。

発明を実施するための形態

[0016] 本実施形態のガラス繊維の組成は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 及び CaO を含む基本組成であり、各成分の含有量は以下の範囲内にあることを特徴としている。なお、含有量はガラス繊維の組成の全重量を基準としたものである。

- (1) SiO_2 : 57.0 ~ 63.0 重量%
- (2) Al_2O_3 : 19.0 ~ 23.0 重量%
- (3) MgO : 10.0 ~ 15.0 重量%
- (4) CaO : 4.0 ~ 11.0 重量%
- (5) 上記 (1) ~ (4) の合計 : 99.5 重量%以上

[0017] 本実施形態のガラス繊維は、上記組成を有することから、ガラス組成物からの製造時の作業温度範囲を十分に広くすることができるとともに、S ガラスと同等の弾性率を備えたものとなり得る。具体的には、1000 ポイズ温度を 1385°C 以下（典型的には 1350°C 以下）にすることができ、作業温度範囲を十分に（典型的には 40°C 以上）確保しながら、95 GPa 程度以上（典型的には 97 ~ 98 GPa）の高い弾性率を有するガラス繊維を効

率よく得ることができる。

- [0018] SiO_2 の含有量がガラス繊維の組成の全重量を基準として57.0重量%以上であると、ガラス繊維として機械的強度を向上させることができ、かつ化学的にも安定である。一方、63.0%重量以下であると、1000ポイズ温度及び液相温度が低下するため、ガラス繊維の製造が容易である。特に、1000ポイズ温度を1350°C以下にするために、 SiO_2 の含有量は、ガラス繊維の組成の全重量を基準として57.5~62.0重量%であることが好ましく、58.0~61.0重量%であることがより好ましい。
- [0019] Al_2O_3 の含有量が、ガラス繊維の組成の全重量を基準として19.0重量%以上の場合、弾性率を高められる。一方、23.0重量%以下の場合、液相温度が低下するため、作業温度範囲を広げられる。 Al_2O_3 の含有量は、ガラス繊維の組成の全重量を基準として19.5~22.0重量%であることが好ましく、20.0~21.0重量%であることがより好ましい。
- [0020] MgO の含有量がガラス繊維の組成の全重量を基準として10.0重量%以上の場合、ガラス繊維の弾性率が高められる。一方、15.0重量%以下の場合は、液相温度が低下するため、作業温度範囲を広げられる。 MgO の含有量は、ガラス繊維の組成の全重量を基準として11.0~14.0重量%であることが好ましく、11.5~13.0重量%であることがより好ましい。
- [0021] CaO の含有量がガラス繊維の組成の全重量を基準として4.0~11.0重量%であると、ガラス繊維の製造が容易である。すなわち、 CaO の含有量がガラス繊維の組成の全重量を基準として4.0重量%以上の場合、液相温度が低下するため、作業温度範囲を広げられる。一方、11.0重量%以下の場合、1000ポイズ温度及び液相温度を低くできる。なお、 CaO の含有量が11.0重量%以上になると、ガラス組成物の液相温度が高くなることがあるので、 CaO の含有量は、ガラス繊維の組成の全重量を基準として5.5~10.5重量%であることが好ましく、7.0~10.0重量%であることがより好ましい。

- [0022] なお、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 及び CaO の合計含有量が、ガラス繊維の組成の全重量を基準として99.5重量%未満であるときは、他の不純物成分の含有量が相対的に多くなるために、ガラス繊維の製造時における作業温度範囲や、得られるガラス繊維の弾性率の確保ができなくなる。そのため上記合計含有量は、ガラス繊維の組成の全重量を基準として99.7重量%以上であることが好ましく、99.8重量%以上であることがより好ましい。
- [0023] ガラス繊維の組成において、 SiO_2 の含有量（Aとする）と Al_2O_3 の含有量（Bとする）との合計含有量（A+B）は、77.0~85.0重量%であることが好ましく、78.0~82.0重量%であることがより好ましい。A+Bが85.0重量%以下であると、ガラスの熔融温度を十分に低くすることができ、紡糸を行うことが容易となる。また、A+Bが77.0重量%以上であると、ガラス中に結晶が析出する失透現象が生じにくくなるため、ガラス繊維の製造時において紡糸が容易になる。なお、1000ポイズ温度を1350℃以下にするためには、A+Bが81.0重量%以下であることが好ましい。さらに、液相温度を1300℃以下にするためには、A+Bが80.0重量%以下であることが好ましい。
- [0024] ガラス繊維の組成は、 SiO_2 の含有量/ Al_2O_3 の含有量（A/Bとする）が、重量比で2.7~3.2であることが好ましく、2.9~3.1であることがより好ましい。A/Bが3.2以下であると、高い弾性率を有するガラス繊維が得られるようになる。また、当該重量比が2.7以上であると、液相温度を低くすることができるとともに、失透現象を抑制することが可能となる。
- [0025] ガラス繊維の組成は、 MgO の含有量（Cとする）と CaO の含有量（Dとする）との合計含有量（C+D）が、16.0重量%以上であることが好ましい、C+Dが16.0重量%以上の場合、1000ポイズ温度及び液相温度を低くできることに加えて、ガラス組成物が熔融しやすくなり、また粘性も低下させることが可能となるため、ガラス繊維の製造が容易化できる。このためには、（C+D）は、18.0重量%以上であることがより好まし

い。

- [0026] ガラス繊維の組成は、MgOの含有量/CaOの含有量（C/Dとする）が、重量比で0.8～2.0であることが好ましく、1.0～1.8であることがさらに好ましい。C/Dが2.0以下であると、液相温度が低下するため、作業温度範囲を広げられることができ、例えば作業温度範囲を40℃以上確保することができる。一方、C/Dが0.8以上であると、得られるガラス繊維の弾性率を高めることができる。
- [0027] また、上述したように、本発明者らが今回新たに見出した知見によれば、SiO₂、Al₂O₃、MgO及びCaOを含むガラスの失透の速度は、失透初相の種類に影響される。すなわち、失透初相がコーディエライト結晶、又は、コーディエライトとアノーサイトの混合結晶である場合には、他の結晶である場合と比べて液相温度において結晶が析出しにくい。このため、この組成の熔融ガラスを紡糸した場合、ガラス繊維の製造中で切断などのトラブルの発生を抑制でき、安定した紡糸を行うことが可能である。
- [0028] このような観点から、本実施形態のガラス繊維は、当該ガラス繊維の構成成分中のSiO₂、MgO、及びCaOの3成分が、（a）SiO₂の含有量 / （SiO₂の含有量+MgOの含有量+CaOの含有量）×100、（b）MgOの含有量 / （SiO₂の含有量+MgOの含有量+CaOの含有量）×100、（c）CaOの含有量 / （SiO₂の含有量+MgOの含有量+CaOの含有量）×100とした座標（（a）、（b）、（c））で表される3成分相図において、（（a）=81.0、（b）=19.0、（c）=0.0）、（（a）=71.0、（b）=29.0、（c）=0.0）、（（a）=71.0、（b）=15.0、（c）=14.0）、及び（（a）=81.0、（b）=8.0、（c）=11.0）の座標点で囲まれた範囲内となる条件を満たす組成を有することが好ましい。Al₂O₃の含有量が19.0～23.0重量%、特に20重量%近傍である場合、このような組成を有するガラス繊維用ガラス組成物は、失透初相がコーディエライト結晶、又は、コーディエライトとアノーサイトの混合結晶となることから、さらにガ

ラス繊維の製造に有利である。

- [0029] なお、 Al_2O_3 が19.0重量%未満では、 SiO_2 、 MgO 、 CaO の3成分相図において、失透初相がコーディエライト結晶、又は、コーディエライトとアノーサイトの混合結晶にならないことがある。失透初相がコーディエライト結晶になるようにするためには、全重量を基準として Al_2O_3 の含有量が19.5重量%以上であることが好ましい。
- [0030] 本実施形態のガラス繊維は、 SiO_2 、 MgO 、 CaO 及び Al_2O_3 の含有量を上記条件としたうえで、失透初相がコーディエライト結晶、又は、コーディエライトとアノーサイトの混合結晶となる組成とすることがより好ましい。ここで、失透初相がコーディエライト結晶、又は、コーディエライトとアノーサイトの混合結晶となる組成を以下に説明する。図1は、ガラス繊維の SiO_2 、 MgO 及び CaO の3成分の組成を示す組成図である。図1における点Xは、(SiO_2 , MgO , CaO) = (81.0重量%, 19.0重量%, 0.0重量%)を示す点であり、点Yは、(SiO_2 , MgO , CaO) = (71.0重量%, 29.0重量%, 0.0重量%)を示す点である。また点Zは、(SiO_2 , MgO , CaO) = (71.0重量%, 15.0重量%, 14.0重量%)を示す点であり、点Wは、(SiO_2 , MgO , CaO) = (81.0重量%, 8.0重量%, 11.0重量%)を示す点である。つまり失透初相がコーディエライト結晶、又は、コーディエライトとアノーサイトの混合結晶となる組成は、点X、Y、Z及びWで囲まれた四角形の範囲内となる条件を満たす。
- [0031] なお、上記の点X、Y、Z、Wにおける各成分の重量%は、ガラス繊維の SiO_2 、 MgO 及び CaO の3成分の合計を100重量%としたときの含有量として示している。ところが、ガラス繊維の組成は、 SiO_2 、 MgO 及び CaO 以外の成分として少なくとも Al_2O_3 を含むため、図1で示した各成分の含有量は、実際の含有量とは異なっている。
- [0032] 例えば、ガラス繊維の組成において、 Al_2O_3 の含有量が全重量を基準として20.0重量%の場合は、点X、Y、Z、Wにおける各成分の実際のガ

ラス繊維の組成における SiO_2 、 MgO 及び CaO の含有量は、上記数値に0.8を掛けた値となる。図2は、 Al_2O_3 が全重量を基準として20.0重量%である場合の SiO_2 、 MgO 及び CaO の3成分の組成を示す組成図である。具体的には、ガラス繊維の組成は、ガラス繊維の組成の全重量を基準として、 Al_2O_3 の含有量が20.0重量%であり、 SiO_2 の含有量が56.8~64.8重量%であり、 MgO の含有量が6.4~23.2重量%であり、 CaO の含有量が0.0~11.2重量%である範囲内となる、点X、Y、Z、W及びVで囲まれた領域内となる条件を満たす。なお、この組成図における上記3成分の組成の領域は、 Al_2O_3 の含有量に応じて変化する。

[0033] 本実施形態のガラス繊維の組成は、 SiO_2 、 MgO 、 CaO 及び Al_2O_3 を基本的に含み、上述した特徴的な組成を有しているが、例えば、各成分の原料中に含まれており不可避免的に混入するなどして、その他の成分を更に含むものであってもよい。その他の成分としては、 Na_2O などのアルカリ金属酸化物、 Fe_2O_3 、 Na_2O 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 MoO_2 、 Cr_2O_3 などが挙げられる。これらのその他の成分は、全重量を基準として合計で0.5重量%未満、好ましくは0.3重量%未満含まれていてもよく、0.2重量%未満含まれていることがより好ましい。

[0034] なお、本実施形態のガラス繊維は、特に機械的強度と紡糸性の向上の両立を図るためのガラス組成の微調整などのために、 Fe_2O_3 とアルカリ金属酸化物を合計で0.4重量%以下、好ましくは0.01重量%以上0.3重量%未満含有させてもよい。なお、この場合、 Fe_2O_3 の含有量は、0.01重量%以上0.3重量%未満が好ましく、0.03重量%以上0.2重量%未満であることがより好ましい。

[0035] 上記ガラス繊維は、ガラス組成物から製造することができる。ガラス繊維は、ガラス繊維のモノフィラメント、複数のガラス繊維モノフィラメントからなるガラス繊維ストランド、ガラス繊維ストランドに撚りをかけて得られるガラス繊維ヤーン、のいずれの態様であってもよい。ガラス繊維のモノフ

フィラメントの繊維径は、例えば3～30 μm とすることができ、ガラス繊維ストランドは、当該モノフィラメントを例えば50～8000本集束することにより得ることができる。また、ガラス繊維ヤーンは、当該ガラス繊維ストランドに例えば13回/25mmまたはそれ以下の撚りかけることにより製造することができる。なお、ガラス繊維は、紙またはプラスチック製の芯材の周囲に10～200km程度巻き付けた巻糸体として提供されてもよく、あるいは1インチ程度に切断したガラス繊維（ガラス繊維チョップドストランド等）として提供されてもよい。また、本実施形態のガラス繊維を用いてガラス繊維織物、編物、不織布、マット、組物、ロービング、パウダーなどとして提供してもよい。また、本実施形態のガラス繊維は単独で使用することもできるが、公知の市販のガラス繊維やカーボン繊維、アラミド繊維、セラミックス繊維などを2種類以上組み合わせて使用してもよい。

[0036] ガラス繊維の製造方法としては、再熔融法、直接熔融法等の公知の方法が採用可能である。これらの公知の方法においては、通常、熔融させたガラス組成物を数百～数千個の白金ノズルから高速で引き出すことによってガラス組成物を繊維化し、ガラス繊維を得る。

[0037] ところで、本実施形態に係るガラス繊維の断面形状は、通常、円形ばかりでなく、楕円、長円、マユ型の扁平断面繊維や、星型、四角形、三角形などの異形断面繊維であってもよい。特に、ガラス繊維が扁平断面繊維や異形断面繊維である場合は、比較的高粘度で紡糸する必要がある。このため、ガラスの失透初相がコーディエライト結晶、又は、コーディエライトとアノーサイドとの混合結晶となる組成であれば、高粘度、すなわち低温であっても熔融ガラスの結晶が析出しにくく、安定してガラス繊維を製造することができる。

[0038] すなわち、ガラス繊維が扁平断面繊維や異形断面繊維である場合は、製造が容易で十分な弾性率を有するためには、下記の（1）～（2）の条件を満たすことが好ましい。さらに、より安定してガラス繊維を紡糸するためには下記の（3）の条件を満たすことが好ましい。

(1) ガラス繊維の組成の全重量を基準として、 SiO_2 の含有量が57.0～63.0重量%であり、 Al_2O_3 の含有量が19.0～23.0重量%であり、 MgO の含有量が10.0～15.0重量%であり、 CaO の含有量が4.0～11.0重量%であること。

(2) SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 及び CaO の含有量の合計が99.5重量%以上であること。

(3) SiO_2 、 MgO 及び CaO の3成分が、(a) SiO_2 の含有量 / (SiO_2 の含有量 + MgO の含有量 + CaO の含有量) × 100、(b) MgO の含有量 / (SiO_2 の含有量 + MgO の含有量 + CaO の含有量) × 100、(c) CaO の含有量 / (SiO_2 の含有量 + MgO の含有量 + CaO の含有量) × 100とした座標((a)、(b)、(c))で表される3成分相図において、((a) = 81.0、(b) = 19.0、(c) = 0.0)、((a) = 71.0、(b) = 29.0、(c) = 0.0)、((a) = 71.0、(b) = 15.0、(c) = 14.0)、及び((a) = 81.0、(b) = 8.0、(c) = 11.0)の座標点で囲まれた範囲内となる条件を満たす組成を有すること。

[0039] なお、扁平断面繊維や異型断面繊維においては、換算繊維径が3～30 μm であることが好ましく、5～20 μm であることがより好ましい。また、特に扁平断面繊維においては、扁平率が2～8であることが好ましく、3～7であることがより好ましい。ここで、換算繊維径とは、繊維断面積が同一の円形断面繊維の直径をいい、扁平率とは、ガラス繊維断面に外接する最小面積の長方形を想定したときに、この長方形の長辺と短辺の比(長辺/短辺)をいう。

[0040] そして、上述した方法により得られたガラス繊維は、各種の用途に適用することができる。例えば、産業用資材や自動車部品材料などに用いられるFRP、FRTP用ガラス繊維や、電子材料であるプリント配線板用積層板のガラス繊維補強材に適用することが可能である。

[0041] また、本実施形態のガラス繊維に強化材(マトリックス樹脂)を用いるこ

とでガラス繊維複合材を製造することができる。ガラス繊維複合材の製造方法は、用いるマトリックス樹脂によって異なる。熱可塑性樹脂を用いた場合は、スタンバブルシート成形法、射出成形法、インフュージョン法などの技術によりガラス繊維複合材を製造できる。熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン（ABS）樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリエチレンテレフタレート（PET）樹脂、ポリブチレンテレフタレート（PBT）樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンサルファイド（PPS）樹脂、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）樹脂、液晶ポリマー（LCP）樹脂、フッ素樹脂、ポリエーテルイミド（PEI）樹脂、ポリアリレート（PAR）樹脂、ポリサルフォン（PSF）樹脂、ポリエーテルサルフォン（PES）樹脂、ポリアミドイミド（PAI）樹脂などを用いることができる。

[0042] 一方、ガラス繊維複合材用のマトリックス樹脂として、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂を用いた場合は、ハンドレイアップ法、スプレイアップ法、レジントランスファーモールディング（RTM）法、シートモールディングコンパウンド（SMS）法、バルクモールディングコンパウンド（BMC）法、プルトールージョン法、フィラメントワインディング法、インフュージョン法などの製造方法を採用することができる。

[0043] ガラス繊維複合材料には、マトリックス樹脂以外に強化材として、セメント、モルタル、コンクリート、アスファルト、金属、カーボン、セラミックス、天然ゴム、合成ゴムなどを用いることができる。

[0044] ガラス繊維を用いたガラス繊維複合材料は、以下のような様々な用途の材料として用いることができる。例えば、航空機用途では、航空機用基材、内装材、防振材などに用いることができ、車載関連用途では、制振補強材、バンパー、エンジンアンダーカバー、フェンダー、屋根材、ボディ、スポイラー、マフラーフィルター、ダッシュパネル、ラジエター、タイミングベル

トなどに用いることができる。また、船舶関連用途では、モーターボート、ヨット、漁船などに用いることができ、建設・土木・建材関連用途では、化粧壁、光天井・照明カバー、正面貼りクロス、防虫網、ロールブラインド、テント用膜材、バックリット看板、採光用波板・平板・折版、コンクリート防食・補強材、外壁補強材、塗膜防水材、防煙たれ壁、不燃透明間仕切り、映写膜、道路補強材、バスタブ、バストイレユニットなどに用いることができ、レジャー・スポーツ関連用途では、釣竿、テニスラケット、ゴルフクラブ、スキー板、ヘルメットなどに用いることができる。また、電子機器関連用途では、プリント配線基板、絶縁板、端子板、IC用基板、電子機器ハウジング材、電子部品用パッケージ材、光学機器ハウジング材、光部品用パッケージ材、絶縁支持体などに用いることができ、工業施設関連用途では、風車羽根、ガラスフィルターバッグ、不燃断熱材の外被材料、レジノイド砥石の補強材、アルミ濾過フィルターなどに、農業関連用途ではビニールハウス、農業用ポール、サイロタンクなどに用いることができる。また、上述したガラス繊維複合材は、公知の繊維強化複合材料の強化材としても使用できる。

実施例

[0045] 以下、本発明の好適な実施例についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0046] [ガラス繊維用ガラス組成物の調製及びその評価]

表1、2及び3に示す組成となるようにガラス原料を調合し、 SiO_2 (A)、 Al_2O_3 (B)、 MgO (C) 及び CaO (D) を基本組成とする組成のガラス組成物を溶融紡糸して、繊維径 $13\ \mu\text{m}$ のガラス繊維を得た。なお、得られたガラス繊維は、原料であるガラス組成物と同等の組成を有するものであった。そして、各ガラス繊維について、製造の際の1000ポイズ温度、液相温度及び作業温度範囲をそれぞれ求めるとともに、耐失透性を評価し、失透初相の結晶を分析し、また最終的に得られたガラス繊維の弾性率を測定した。得られた結果を組成とともに表1、2及び3に示す。これらの特性は、下記の評価方法により求めた。

(1) 1000ポイズ温度：白金ルツボ中で溶融したそれぞれのガラス組成のガラスを回転式B型粘度計を用いて、ガラスの溶融温度を変化させながら連続的に粘度を測定し、粘度が1000ポイズのときに対応する温度を1000ポイズ温度とした。粘度の測定は、JIS Z8803-1991に準じて測定した。

(2) 液相温度：それぞれのガラス組成のガラス粉碎物を、白金ボート中に入れて、1000℃から1500℃の温度勾配を設けた管状電気炉で加熱した。結晶が析出した温度を液相温度とした。

(3) 作業温度範囲：(1000ポイズ温度) - (液相温度) から算出した。

(4) 弾性率：弾性率は超音波法にて測定した。ガラスバルク中に伝わる超音波(縦波音速、横波音速)を測定し、ガラスの比重、縦波音速、横波音速の値から弾性率を算出した。

(5) 耐失透性の評価：それぞれのガラス組成物を1000ポイズ温度以上で溶融した後、液相温度より150℃±50℃低い温度で6時間放置した。次いで、このガラス組成物の表面及び内部に発現した結晶の様子を観察し、3段階で評価した。Aは結晶が析出していない。Bは表面の一部に結晶が析出している。Cは表面及び内部に結晶が析出していることを示す。

(6) 失透初相の結晶種：液相温度を測定した試料を使用し、析出した結晶初相部を粉碎しX線回折装置で分析して結晶種を同定した。なお、表1~3の失透初相の結晶種は、下記の記載による。表中、2種類以上の結晶種が示されている場合は、両方の結晶種が混在していることが確認されたことを示している。

COR：コーディエライト (Cordierite)

ANO：アノーサイト (Anorthite)

PYR：ピロキセン (Pyroxene)

MUL：ムライト (Mullite)

TRI：トリジマイト (Tridymite)

SPI : スピネル (Spinel)

FOR : フォルステライト (Forsterite)

CRI : クリストバライト (Cristobalite)

CAS : CAS (Calcium・Aluminium・Silicate)

[0047] なお、表1に示すサンプル1～19は、それぞれ実施例に該当し、表2及び3に示すサンプル20～44は、それぞれ比較例に該当する。さらに、表3のサンプル36～39は、特公昭62-001337号公報に示された実施例2～5のガラス組成物に対応する。また、表3のサンプル40～44は、それぞれ特表2009-514773号公報に示された実施例1、4、7、14、15のガラス組成物に対応する。

[0048] さらに、実施例5と9の組成の溶融ガラスを紡糸して、換算繊維径15 μ m、扁平率4の断面形状が長円形の扁平断面ガラス繊維を得た。その結果、両サンプルとも紡糸の作業性に優れていることを確認することができた。

[0049]

[表1]

サンプル	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
組成(wt%) 物性																				
SiO ₂ (A)	60.2	60.2	60.2	60.1	58.1	58.1	58.7	59.1	58.7	58.2	58.1	59.2	59.1	59.1	62.2	61.2	58.2	58.6	58.6	
Al ₂ O ₃ (B)	21.1	20.1	20.1	20.1	20.1	20.1	20.1	20.1	20.6	21.1	20.6	20.1	21.1	20.1	21.1	21.1	20.6	20.6	20.6	
MgO(C)	12.1	13.1	12.1	10.1	12.1	13.1	12.6	12.1	12.1	12.1	12.6	12.6	12.1	13.1	12.1	12.1	12.1	11.6	12.6	
CaO(D)	6.6	6.5	7.5	9.5	9.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.0	7.5	7.5	4.6	5.6	9.0	9.0	8.0	
Fe ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	
Na ₂ O	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	
液相温度 (°C)	1305	1286	1271	1238	1223	1241	1241	1254	1246	1268	1262	1262	1286	1262	1357	1325	1242	1249	1259	
1000 ポイズ温度 (°C)	1346	1331	1338	1343	1302	1301	1311	1322	1318	1314	1308	1319	1330	1317	1381	1359	1315	1321	1316	
作業温度範囲 (°C)	41	45	67	105	79	60	70	68	72	46	46	57	44	55	24	34	73	72	57	
弾性率 (GPa)	98	97	96	95	98	98	98	97	97	98	98	97	97	98	96	97	98	97	98	
耐失透性	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
失透初相	COR	COR	COR	COR ANO	COR ANO	COR ANO	COR ANO	COR ANO	COR	COR	COR	COR	COR	COR	COR	COR	COR ANO	COR ANO	COR ANO	

[0050] [表2]

サンプル 組成 (wt%) 物性	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
SiO ₂ (A)	62.1	60.1	60.2	64.9	58.0	55.1	60.2	65.2	60.2	55.1	50.1	40.2	60.1	55.1	50.2	60.1
Al ₂ O ₃ (B)	18.1	18.1	18.1	24.9	24.0	15.1	15.1	15.1	15.1	15.1	20.1	20.1	25.1	25.1	25.1	18.1
MgO(C)	15.1	14.1	14.6	9.9	6.0	15.1	15.1	10.1	5.1	20.1	20.1	20.1	10.1	5.1	15.1	15.1
CaO(D)	4.5	7.5	7.0	0.0	12.0	14.5	9.5	9.6	19.6	9.6	9.6	19.6	4.6	14.6	9.6	6.6
Fe ₂ O ₃	0.1	0.1	0.1	0.3	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
Na ₂ O	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0
液相温度 (°C)	1289	1268	1271	1465	1360	1261	1300	1316	1184	1378	1363	>1400	1382	>1400	1295	1294
1000 ポイズ温度 (°C)	1337	1310	1303	1470	1373	1200	1279	1386	1332	1175	1138	979	1392	1338	1207	1305
作業温度範囲 (°C)	48	42	32	5	13	-61	-21	70	148	-203	-225	-	10	-	-88	11
弾性率 (GPa)	98	98	98	95	94	100	99	92	91	104	107	112	97	96	105	98
耐失透性	C	C	C	C	C	C	C	A	A	C	C	C	A	C	C	C
失透初相	COR PYR	PYR	PYR	MUL	ANO	ANO	PYR	CRI	CAS	FOR PYR	FOR	SPI FOR	COR	ANO	SPI	COR PYR

[0051] [表3]

サンプル 組成 (wt%) 物性	36	37	38	39	40	41	42	43	44
SiO ₂ (A)	48.0	54.0	67.0	55.0	62.6	63.0	62.3	65.0	64.0
Al ₂ O ₃ (B)	28.0	34.0	21.0	24.0	18.5	20.0	17.3	15.0	20.0
MgO(C)	16.0	4.0	4.0	5.0	9.5	11.3	8.0	6.0	11.0
CaO(D)	8.0	8.0	8.0	16.0	8.5	4.8	11.6	14.0	4.0
Fe ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.2	0.2	0.0	0.0
Na ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.7	0.7	0.7	0.0	1.0
液相温度 (°C)	1390	1397	1313	1318	1238	1279	1261	1301	1316
1000 ポイズ温度 (°C)	1196	1405	1501	1330	1366	1379	1348	1376	1398
作業温度範囲 (°C)	-194	8	188	12	128	100	87	75	82
弾性率 (GPa)	107	98	89	96	93	95	92	90	94
耐失透性	C	C	A	C	A	A	B	A	A
失透初相	SPI COR	MUL	ANO CAS	ANO CAS	ANO CAS	COR	ANO CAS	ANO CAS	COR

[0052] 表 1～3 に示されるとおり、実施例であるサンプル 1～19 は、比較例であるサンプル 20～44 と比較して、1000 ポイズ温度及び液相温度の両方を低くしながら広い作業温度範囲を得ることができ、しかも、高い弾性率が得られることが確認された。

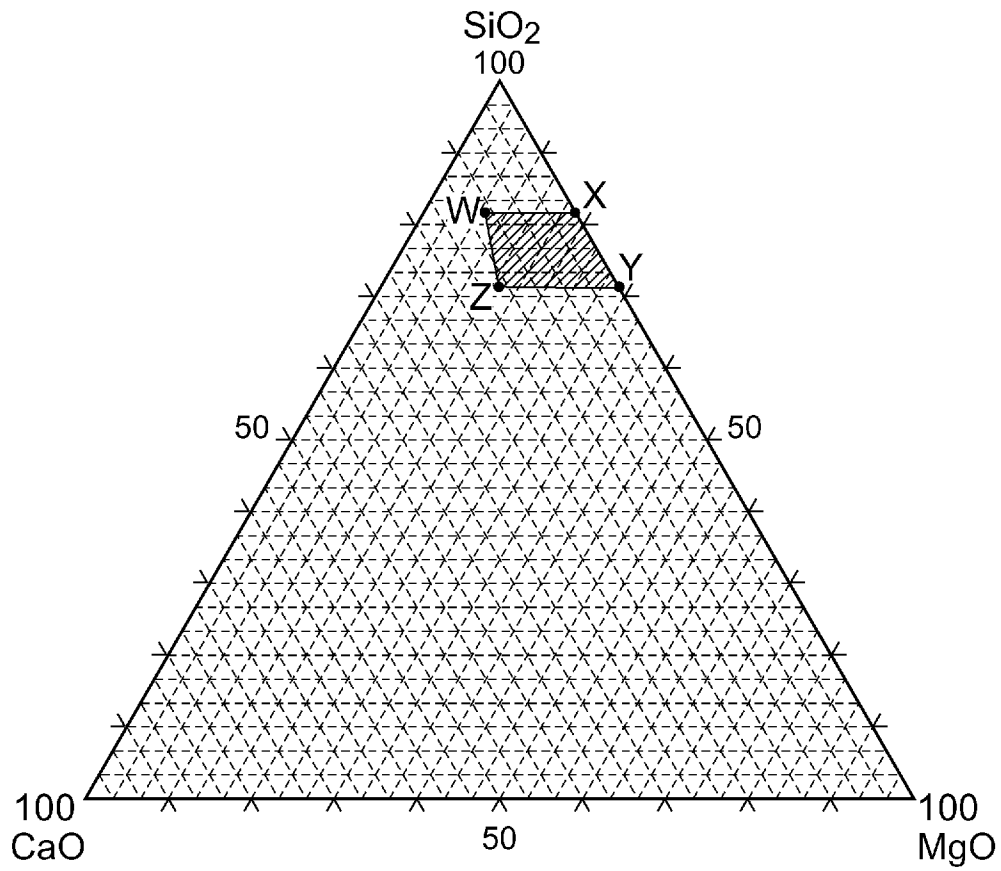
請求の範囲

- [請求項1] 全重量を基準として、
 SiO_2 の含有量が57.0～63.0重量%、 Al_2O_3 の含有量が19.0～23.0重量%、 MgO の含有量が10.0～15.0重量%、 CaO の含有量が4.0～11.0重量%であり、且つ、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 及び CaO の合計含有量が99.5重量%以上である組成を有することを特徴とするガラス繊維。
- [請求項2] SiO_2 の含有量と Al_2O_3 の含有量との合計含有量が、77.0～85.0重量%である組成を有する請求項1記載のガラス繊維。
- [請求項3] SiO_2 の含有量/ Al_2O_3 の含有量が、重量比で2.7～3.2である組成を有する請求項1又は2記載のガラス繊維。
- [請求項4] MgO の含有量と CaO の含有量との合計含有量が、16.0重量%以上である組成を有する請求項1～3のいずれか一項に記載のガラス繊維。
- [請求項5] MgO の含有量/ CaO の含有量が、重量比で0.8～2.0である組成を有する請求項1～4のいずれか一項に記載のガラス繊維。
- [請求項6] SiO_2 、 MgO 、及び CaO の3成分が、
 (a) SiO_2 の含有量/ $(\text{SiO}_2$ の含有量+ MgO の含有量+ CaO の含有量) $\times 100$ 、(b) MgO の含有量/ $(\text{SiO}_2$ の含有量+ MgO の含有量+ CaO の含有量) $\times 100$ 、及び(c) CaO の含有量/ $(\text{SiO}_2$ の含有量+ MgO の含有量+ CaO の含有量) $\times 100$ 、とした座標((a)、(b)、(c))で表される3成分相図において、
 ((a) = 81.0、(b) = 19.0、(c) = 0.0)、
 ((a) = 71.0、(b) = 29.0、(c) = 0.0)、
 ((a) = 71.0、(b) = 15.0、(c) = 14.0)、及び
 ((a) = 81.0、(b) = 8.0、(c) = 11.0)
 の座標点で囲まれた範囲内となる条件を満たす組成を有する請求項1

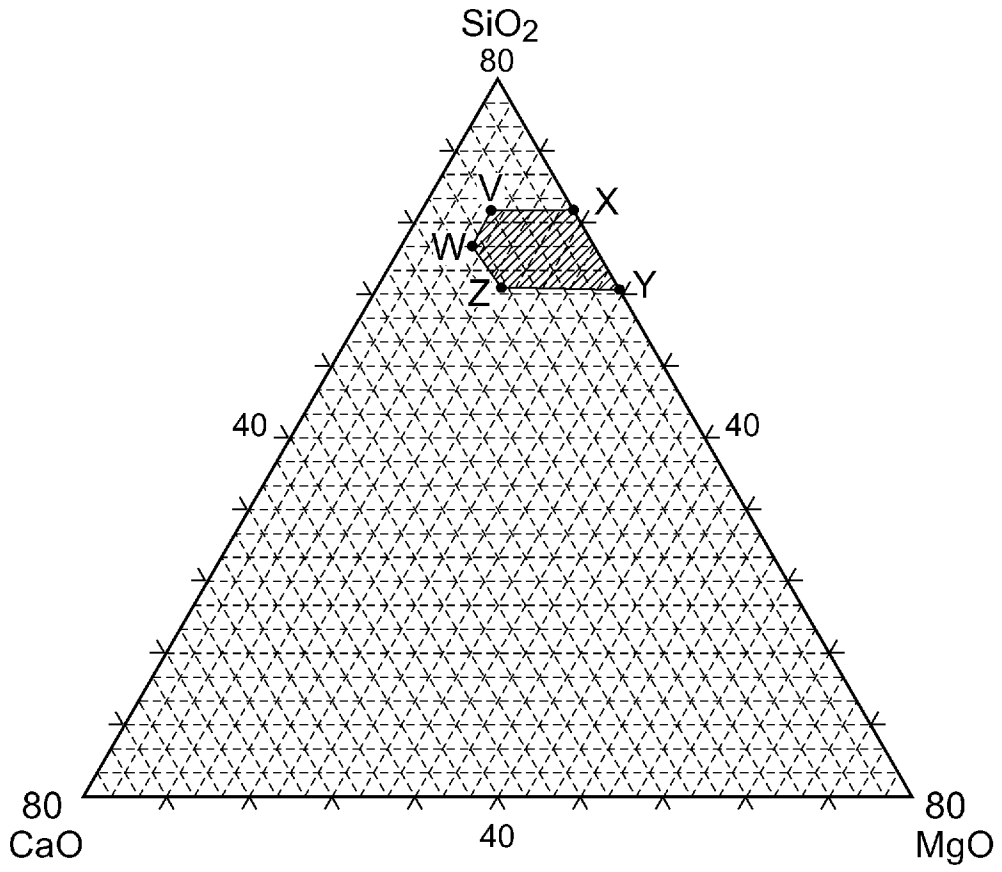
～5のいずれか一項に記載のガラス繊維。

[請求項7] 前記組成を有するガラスの失透初相は、コーディエライト結晶、又は、コーディエライトとアノーサイトの混合結晶である請求項1～6のいずれか一項に記載のガラス繊維。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/062397

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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)

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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 2009-514772 A (OCV Intellectual Capital, L.L.C.), 09 April 2009 (09.04.2009), claims 7 to 10; paragraph [0011]; tables 6 to 8	1-7
X	JP 2009-514773 A (OCV Intellectual Capital, L.L.C.), 09 April 2009 (09.04.2009), claims 7 to 10; paragraphs [0011], [0012]; tables 6 to 8	1-7
A	JP 2002-220256 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 09 August 2002 (09.08.2002), claims 1 to 4; paragraphs [0033], [0034], [0036]; table 1	1-7

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
10 August, 2011 (10.08.11)

Date of mailing of the international search report
23 August, 2011 (23.08.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2011/062397

JP 2009-514772 A	2009.04.09	US 2007/0105701 A1 US 2010/0069220 A1 US 2010/0162772 A1 US 2011/0000263 A EP 1951634 A WO 2007/055964 A2 WO 2010/075267 A1 KR 2008-0064143 A CA 2626732 A CN 101300200 A
JP 2009-514773 A	2009.04.09	US 2008/0009403 A1 US 2010/0069220 A1 US 2010/0162772 A1 US 2011/0003678 A EP 1951633 A WO 2007/055968 A2 WO 2010/075267 A1 KR 2008-0064144 A CA 2626733 A CN 101300199 A
JP 2002-220256 A	2002.08.09	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. 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. 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	1971-2011年
日本国実用新案登録公報	1996-2011年
日本国登録実用新案公報	1994-2011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 2009-514772 A (オーシーヴィー インテレクチュアル キャピタル リミテッド ライアビリティ カンパニー) 2009.04.09, 請求項 7-10, 段落【0011】, 表 6-8	1-7
X	JP 2009-514773 A (オーシーヴィー インテレクチュアル キャピタル リミテッド ライアビリティ カンパニー) 2009.04.09, 請求項 7-10, 段落【0011】, 【0012】, 表 6-8	1-7

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、一般的な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

10.08.2011

国際調査報告の発送日

23.08.2011

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)

相田 悟

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

4T

3948

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 2002-220256 A (旭硝子株式会社) 2002. 08. 09, 請求項 1-4, 段落【0033】 , 【0034】 , 【0036】 , 表 1	1-7

JP 2009-514772 A	2009. 04. 09	US 2007/0105701 A1 US 2010/0069220 A1 US 2010/0162772 A1 US 2011/0000263 A EP 1951634 A WO 2007/055964 A2 WO 2010/075267 A1 KR 2008-0064143 A CA 2626732 A CN 101300200 A
JP 2009-514773 A	2009. 04. 09	US 2008/0009403 A1 US 2010/0069220 A1 US 2010/0162772 A1 US 2011/0003678 A EP 1951633 A WO 2007/055968 A2 WO 2010/075267 A1 KR 2008-0064144 A CA 2626733 A CN 101300199 A
JP 2002-220256 A	2002. 08. 09	ファミリーなし