

(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
2020年11月19日(19.11.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/230550 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 13/00 (2006.01) C03C 13/02 (2006.01) ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/017229 (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).
- (22) 国際出願日: 2020年4月21日(21.04.2020)
- (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 2019-089682 2019年5月10日(10.05.2019) 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). 添付公開書類:
一 国際調査報告(条約第21条(3))
- (72) 発明者: 横田 裕基(YOKOTA Yuki); 〒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, JO, 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,

(54) Title: GLASS COMPOSITION FOR GLASS FIBERS

(54) 発明の名称: ガラス繊維用ガラス組成物

(57) Abstract: Provided is a glass composition for glass fibers capable of melting and spinning glass at a low temperature even without special treatment such as crushing of raw materials being performed. The glass composition for glass fibers is characterized by containing, in mass%, 50-65% of SiO₂, 12.3-13.7% of Al₂O₃, 1.1-5.5% of B₂O₃, 0-10% of MgO, 15-30% of CaO, 0-1% of ZnO (exclusive of 1), 0-1% of Li₂O (exclusive of 1), 0-2% of Na₂O, 0-2% of K₂O, 0-0.5% of TiO₂ (exclusive of 0.5), 79-86% of SiO₂+MgO+CaO, and 0-2% of Li₂O+Na₂O+K₂O, and not containing P₂O₅ substantially, wherein, the mass ratio, (SiO₂+MgO+CaO)/MgO is 30-80, and the mass ratio, (MgO+CaO)/MgO is 8-18.

(57) 要約: 原料の粉碎等、特別な処理を行わなくても、低温でガラスの溶融及び紡糸が可能なガラス繊維用ガラス組成物を提供する。質量%で、SiO₂ 50~65%、Al₂O₃ 12.3~13.7%、B₂O₃ 1.1~5.5%、MgO 0~10%、CaO 15~30%、ZnO 0~1%未満、Li₂O 0~1%未満、Na₂O 0~2%、K₂O 0~2%、TiO₂ 0~0.5%未満、SiO₂+MgO+CaO 79~86%、Li₂O+Na₂O+K₂O 0~2%を含有し、P₂O₅を実質的に含有せず、質量比で、(SiO₂+MgO+CaO)/MgO 30~80、(MgO+CaO)/MgO 8~18であることを特徴とするガラス繊維用ガラス組成物。



WO 2020/230550 A1

明 細 書

発明の名称： ガラス繊維用ガラス組成物

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用ガラス組成物に関する。

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（バッチと呼ぶ）を熔融窯の中に投入し、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、徐々に熔融ガラスとする。

[0004] 続いて、熔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熔融ガラスの粘度が大凡 $10^3 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となるように温度管理される（例えば特許文献1）。熔融ガラスの粘度が $10^3 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度は紡糸温度 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熔融ガラス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、熔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熔融ガラスを、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に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

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] ガラス繊維の製造を行う場合、ガラスを融解させるための溶融窯内は1500℃以上の高温となり、ガラスの溶融から紡糸の工程において膨大なエネルギーを必要とする。しかし、近年の地球環境問題の意識の高まりから、多くのエネルギーを使用するガラス産業に対して省エネルギー化が求められている。また高温で溶融するほど、重油、ガス、電気の消費量が増え、製造コストの高騰につながる。このような事情から、ガラスをより低温で溶融する取り組みが必要とされている。

[0009] また、ガラス繊維の製造を行う場合、紡糸温度が高いほど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の高騰につながる。このため、紡糸温度を下げる取り組みも必要とされている。

[0010] しかしながら、低温で溶融すると、バッチ中の SiO_2 など難溶性成分の融解が遅れ、不均質な融液が形成されるという問題がある。

[0011] 均質性の高い溶融ガラスを低温で溶融するためには難溶性の原料を粉砕して粒度を細かくする方法がある。しかしこの方法では、ガラス製造工程に原料を粉砕する工程が加わるため製造コストが上昇するという問題がある。またこの方法では紡糸温度を下げることはできない。

[0012] 本発明は、原料の粉砕等、特別な処理を行わなくても、低温でガラスの溶融及び紡糸が可能なガラス繊維用ガラス組成物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

[0013] 本発明のガラス繊維用ガラス組成物は質量%で、 SiO_2 50~65%、 Al_2O_3 12.3~13.7%、 B_2O_3 1.1~5.5%、 MgO 0

～10%、CaO 15～30%、ZnO 0～1%未満、Li₂O 0～1%未満、Na₂O 0～2%、K₂O 0～2%、TiO₂ 0～0.5%未満、SiO₂+MgO+CaO 79～86%、Li₂O+Na₂O+K₂O 0～2%を含有し、P₂O₅を実質的に含有せず、質量比で、(SiO₂+MgO+CaO)/MgO 30～80、(MgO+CaO)/MgO 8～18であることを特徴とする。ここで、「SiO₂+MgO+CaO」はSiO₂、MgO、及びCaOの含量であり、Li₂O+Na₂O+K₂OはLi₂O、Na₂O、及びK₂Oの含量であり、(SiO₂+MgO+CaO)/MgOはSiO₂、MgO、及びCaOの含量をMgOの含有量で除した値であり、(MgO+CaO)/MgOはMgO、及びCaOの含量をMgOの含有量で除した値である。

- [0014] 上記構成を採用する本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、高温粘度を低下できることから、低温で溶融及び紡糸を行える。よってエネルギー消費量を抑制した生産ができ、安価に製品を供給することが可能になる。
- [0015] 本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、質量%で、B₂O₃ 1.1～3.4%を含有することが好ましい。
- [0016] 本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、溶融温度 T_{melt} が1500℃以下であることが好ましい。なお、溶融温度 T_{melt} とは、ガラスの粘度が $10^{2.0} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度である。
- [0017] 本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、紡糸温度 T_x が1300℃以下であることが好ましい。なお、紡糸温度 T_x とは、ガラスの粘度が $10^{3.0} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度である。
- [0018] 本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、液相温度 T_L が1200℃以下であることが好ましい。
- [0019] 本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、紡糸温度 T_x と液相温度 T_L との温度差 ΔT_{xL} が80℃以上であることが好ましい。
- [0020] 本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、300～500 μm の粒度に粉砕分級された比重分のガラスを10質量%のHCl水溶液100ml中に80

℃、90時間の条件で浸漬した時のガラスの質量減少率が10%以下であることが好ましい。

[0021] 本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、300～500 μm の粒度に粉碎分級された比重分のガラスを10質量%のNaOH水溶液100ml中に80℃、90時間の条件で浸漬した時のガラスの質量減少率が5%以下であることが好ましい。

[0022] 本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、ヤング率が85GPa以上であることが好ましい。

[0023] 本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、30～380℃における線熱膨張係数が $70 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましい。

[0024] 本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、25℃、1MHzでの誘電率が8以下であることが好ましい。

[0025] 本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、25℃、1MHzでの誘電正接が0.003未満であることが好ましい。

[0026] 本発明のガラス繊維は、上記のガラス繊維用ガラス組成物からなることを特徴とする。

発明の効果

[0027] 本発明によれば、原料の粉碎等、特別な処理を行わなくても、低温でガラスの熔融及び紡糸が可能なガラス繊維用ガラス組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0028] 以下、本発明のガラス繊維用ガラス組成物について、ガラスを構成する成分の作用と、その含有量を上記のように規定した理由を説明する。なお、各成分の含有範囲の説明において、%表示は質量%を指す。

[0029] SiO₂はガラスのネットワークを構成する元素である。その含有量は50～65%であり、50.5～65%、51～65%、51.5～65%、52～65%、52～64.5%、52～64%、52～63.5%、52～63%、52.5～63%、53～63%、53.5～63%、54～63

%、54～62.5%、54～62%、54～61.5%、54～61%、54.5～61%、55～61%、55.5～61%、55.5～60.5%、特に56～60.5%であることが好ましい。SiO₂の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、機械的強度が低下する傾向にある。一方、SiO₂の含有量が多すぎると高温粘度が上昇しやすくなる。その結果、ガラスの熔融温度が上昇し、製造コストが高くなる。また低温で熔融しようとする、原料を粉碎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。

[0030] Al₂O₃は熔融ガラス中での結晶の析出や分相生成を抑制する成分である。Al₂O₃の含有量は12.3～13.7%であり、12.3～13.6%、12.3～13.5%、12.4～13.5%、12.4～13.4%、12.5～13.4%、12.6～13.4%、12.7～13.4%、特に12.7～13.3%であることが好ましい。Al₂O₃の含有量が少なすぎると、液相温度が上昇して ΔT_{xL} が小さくなりやすくなる。また、ガラスの構造強度が著しく悪化するほか、耐水性や耐薬品性が低下する傾向にある。一方、Al₂O₃含有量が多すぎると、ガラスの高温粘度が上昇し、熔融性が悪化しやすくなる。

[0031] B₂O₃はSiO₂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、SiO₂のように熔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。B₂O₃の含有量は1.1～5.5%であり、1.1～5.4%、1.1～5.3%、1.1～5.2%、1.1～5.1%、1.1～5%、1.1～4.9%、1.1～4.8%、1.1～4.7%、1.1～4.6%、1.1～4.5%、1.1～4.4%、1.1～4.3%、1.1～4.2%、1.1～4.1%、1.1～4%、1.1～3.9%、1.1～3.8%、1.1～3.7%、1.1～3.6%、1.1～3.5%、1.1～3.4%、1.2～3.4%、1.3～3.4%、1.4～3.4%、1.5～3.4%、1.6～3.4%、1.7～3.4%、1.8～3.4%、1.8～3.3%、1.9～3.3%、1.

9～3.2%、2～3.2%、2.1～3.2%、2.2～3.2%、2.3～3.2%、2.4～3.2%、2.4～3.1%、2.5～3.1%、特に2.5～3%であることが好ましい。B₂O₃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、B₂O₃の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。また、B₂O₃原料は高価であるため、製造コストの上昇を招く。

[0032] MgOは、高温粘度を低下させる成分である。MgOの含有量は0～10%であり、0～9.5%、0～9%、0～8.5%、0～8%、0～7.5%、0～7%、0～6.5%、0～6%、0～5.5%、0～5%、0～4.5%、0.1～4.5%、0.2～4.5%、0.3～4.5%、0.4～4.5%、0.5～4.5%、0.6～4.5%、0.7～4.5%、0.8～4.5%、0.9～4.5%、1～4.5%、1～4.4%、1～4.3%、1～4.2%、1～4.1%、1～4%、1～3.9%、1～3.8%、1～3.7%、1～3.6%、1～3.5%、1～3.4%、1～3.3%、1～3.2%、1～3.1%、1～3%、1.1～3%、1.2～3%、1.3～3%、1.4～3%、1.5～3%、1.6～3%、1.6～2.9%、1.7～2.9%、1.7～2.8%、特に1.8～2.8%であることが好ましい。MgOの含有量が多すぎると、ディオプサイト等の結晶が析出しやすくなり、液相温度が上昇して ΔT_{xL} が小さくなりやすくなる。

[0033] CaOは、高温粘度を低下させる成分である。CaOの含有量は15～30%であり、15.5～30%、16～30%、16～29.5%、16～29%、16.5～29%、17～29%、17～28.5%、17～28%、17.5～28%、18～28%、18～27.5%、18～27%、18.5～27%、19～27%、19～26.5%、19～26%、19～25.5%、19～25%、19.5～25%、20～25%、20.5～25%、20.8～25%、21～25%、21～24.9%、21～24.8%、21～24.7%、21～24.6%、21～24.5%、21

. 1~24. 5%、21. 2~24. 5%、21. 3~24. 5%、21. 4~24. 5%、21. 5~24. 5%、21. 6~24. 5%、21. 7~24. 5%、21. 8~24. 5%、21. 9~24. 5%、22~24. 5%、22~24. 4%、22~24. 3%、22~24. 2%、22~24. 1%、特に22~24%であることが好ましい。CaOの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の含有量が多すぎると、溶融ガラスの分相性が高くなるほか、アノーサイトやウォラストナイト等の結晶が析出しやすくなり、液相温度が上昇して ΔT_{XL} が小さくなりやすくなる。

[0034] 単純に高温粘度を低下させると ΔT_{XL} が小さくなり紡糸性が低下する。そこで本発明ではさらに、上述したディオプサイト、アノーサイト、ウォラストナイト等の結晶の構成成分であるSiO₂、MgO、及びCaOの比率（(MgO+CaO)/MgO、及び(SiO₂+MgO+CaO)/MgO）を前記結晶の共晶点付近になるように調整することにより、液相温度を低下し ΔT_{XL} を大きくすることが可能になる。(MgO+CaO)/MgOは8~18であり、8. 1~18、8. 2~17. 8、8. 3~17. 6、8. 4~17. 4、8. 5~17. 2、8. 6~17、8. 7~16. 8、8. 8~16. 4、8. 9~16. 2、9~16、9. 1~15. 8、9. 2~15. 6、9. 3~15. 4、9. 4~15. 2、9. 5~15、9. 6~14. 8、9. 7~14. 6、9. 8~14. 4、9. 9~14. 2、特に10~14であることが好ましく、(SiO₂+MgO+CaO)/MgOは30~80であり、30~79、30~79. 5、30~78. 5、30~78、30~77. 5、30~77、30~76. 5、30~76、30~75. 5、30~75、30~74. 5、30~74、30~73. 5、30~73、30~72. 5、30~72、30~71. 5、30~71、30~70. 5、30~70、30~69. 5、30~69、30~68. 5、30~68、30~67. 5、30~67、30~66. 5、30~66、30. 5~66、31~66、31. 5~66、32~66、32~6

5. 5、特に32～65であることが好ましい。 $(MgO + CaO) / MgO$ 、及び／又は $(SiO_2 + MgO + CaO) / MgO$ が小さすぎても大きすぎても、液相温度が上昇して、 ΔT_{xL} が小さくなりやすくなる。

[0035] SiO_2 、 MgO 、及び CaO 原料は比較的安価であるため、 SiO_2 、 MgO 、及び CaO の含量を多くすることで、製造コストを低下させやすくなる。一方、 SiO_2 、 MgO 、及び CaO の含量が多すぎると、ディオプサイト、アノーサイト、ウォラストナイト等の結晶が析出しやすくなり、液相温度が上昇して ΔT_{xL} が小さくなりやすくなる。よって、 $SiO_2 + MgO + CaO$ は79～86%であり、79.2～86%、79.4～86%、79.6～86%、79.8～86%、80～86%、80～85.9%、80～85.8%、80～85.7%、80～85.6%、80～85.5%、80～85.4%、80～85.3%、80～85.2%、80～85.1%、80～85%、80.1～85%、80.2～85%、80.3～85%、80.4～85%、80.5～85%、80.5～84.9%、80.5～84.8%、80.5～84.7%、80.5～84.6%、特に80.5～84.5%であることが好ましい。

[0036] ZnO は、高温粘度を低下させる成分であるが、溶融ガラスの分相性を著しく高める成分である。また、 ZnO 原料は高価であるため、 ZnO の含有量が多すぎると、製造コストの上昇を招く。そのため、 ZnO の含有量は0～1%未満であり、0～0.9%、0～0.8%、0～0.7%、0～0.6%、0～0.5%、0～0.4%、0～0.3%、0～0.2%、0～0.1%、特に実質的に含有しない(0.1%未満)ことが好ましい。

[0037] アルカリ金属酸化物成分である Li_2O 、 Na_2O 、及び K_2O 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を低下させる成分である。 Li_2O 、 Na_2O 、及び K_2O の含量は0～2%であり、0～1.9%、0～1.8%、0～1.7%、0～1.6%、0～1.5%、0～1.4%、0～1.3%、0～1.2%、0～1.1%、0～1%、特に0.1～1%であることが好ましい。 Li_2O 、 Na_2O 、及び K_2O

Oの含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、樹脂とガラスからなる複合材料の機械的強度が低下しやすくなる。また、 Li_2O 、 Na_2O 、及び K_2O 原料は高価であるため、 Li_2O 、 Na_2O 、及び K_2O の含量が多すぎると、製造コストの上昇を招く。

[0038] なお、 Li_2O 、 Na_2O 、及び K_2O の含有量の好ましい範囲は以下の通りである。

[0039] Li_2O の含有量は、0～1%未満であり、0～0.9%、0～0.8%、0～0.7%、0～0.6%、0～0.5%、0～0.4%、0～0.3%、0～0.2%、特に0～0.1%であることが好ましい。

[0040] Na_2O の含有量は、0～2%であり、0～1.9%、0～1.8%、0～1.7%、0～1.6%、0～1.5%、0～1.4%、0～1.3%、0～1.2%、0～1.1%、0～1%、0～0.9%、0～0.8%、特に0.1～0.8%であることが好ましい。

[0041] K_2O の含有量は、0～2%であり、0～1.9%、0～1.8%、0～1.7%、0～1.6%、0～1.5%、0～1.4%、0～1.3%、0～1.2%、0～1.1%、0～1%、0～0.9%、0～0.8%、特に0.1～0.8%であることが好ましい。

[0042] TiO_2 は化学的耐久性を向上させる成分である。 TiO_2 の含有量は0～0.5%未満であり、0～0.4%、特に0～0.3%であることが好ましい。 TiO_2 の含有量が多すぎると、ガラスの高温粘度が上昇し、熔融性が悪化しやすくなる。また、ガラスが黄色に着色しやすくなり、樹脂とガラスからなる複合材料の透明性および透光性が失われやすくなる。ただし、 TiO_2 は不純物として混入しやすいため、 TiO_2 を完全に除去しようとする、原料バッチが高価になり製造コストが増加する傾向にある。製造コストの増加を抑制するために、 TiO_2 の含有量の下限は0.0001%以上、0.0002%以上、0.0003%以上、0.0005%以上、特に0.001%以上であることが好ましい。

[0043] 本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、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。

[0044] Fe_2O_3 は、高温粘度を低下させる成分である。 Fe_2O_3 の含有量は0～1%、0～0.9%、0～0.8%、0～0.7%、0～0.6%、特に0～0.5%であることが好ましい。 Fe_2O_3 の含有量が多すぎるとガラスが緑色や黄色に着色しやすくなり、樹脂とガラスからなる複合材料の透明性や透光性が失われやすくなる。ただし、 Fe_2O_3 は不純物として混入しやすいため、 Fe_2O_3 を完全に除去しようとする、原料バッチが高価になり製造コストが増加する傾向にある。製造コストの増加を抑制するために、 Fe_2O_3 の含有量の下限は0.0001%以上、0.0002%以上、0.0003%以上、0.0005%以上、0.001%以上、0.01%以上、0.02%以上、0.03%以上、0.04%以上、特に0.05%以上であることが好ましい。

[0045] P_2O_5 は液相温度を低下する成分であるが、熔融ガラスの分相性を著しく高める成分である。また P_2O_5 原料は高価であり、製造コストの上昇を招くため実質的に含有しない(0.1%未満)ことが好ましい。ただし、 P_2O_5 は不純物として混入することがあり、 P_2O_5 を完全に除去しようとする、原料バッチが高価になり製造コストが増加する傾向にある。製造コストの増加を抑制するために、 P_2O_5 の含有量の下限は0.0001%以上、0.0002%以上、0.0003%以上、0.0005%以上、特に0.001%以上であることが好ましい。

[0046] SrO 、及び BaO は高温粘度を低下させる成分である。 SrO の含有量は0～2%、0～1.9%、0～1.8%、0～1.7%、0～1.6%、0～1.5%、0～1.4%、0～1.3%、0～1.2%、0～1.1%、0～1%、0～0.9%、0～0.8%、0～0.7%、0～0.6%、0～0.5%、特に0.05～0.5%であることが好ましく、 BaO の含有量は0～2%、0～1.9%、0～1.8%、0～1.7%、0～1.6%、0～1.5%、0～1.4%、0～1.3%、0～1.2%、0～1.

1%、0~1%、0~0.9%、0~0.8%、0~0.7%、0~0.6%、0~0.5%、特に0.05~0.5%であることが好ましい。SrO、及び/又はBaOの含有量が多すぎると熔融ガラスの分相性が高まりやすい。

[0047] また、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SO₃やCl、SnO₂、Sb₂O₃、As₂O₃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] また化学的耐久性、高温粘度等を改善するために上記成分以外に、Cr₂O₃、PbO、La₂O₃、WO₃、Nb₂O₅、Y₂O₃等の成分を各々3%まで含有してもよい。

[0049] また、本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、不純物として、例えば、H₂、CO₂、CO、H₂O、He、Ne、Ar、N₂を各々0.1%まで含有してもよい。さらに不純物として、Pt、Rh、Auを各々0.05%以下まで含有してもよい。

[0050] 本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、熔融温度 T_{melt} （ガラスの粘度が $10^{2.0} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度）が1500℃以下、1498℃以下、1495℃以下、1493℃以下、1490℃以下、1487℃以下、1485℃以下、1483℃以下、1480℃以下、1478℃以下、1475℃以下、1472℃以下、1470℃以下、1468℃以下、1465℃以下、1463℃以下、1460℃以下、1459℃以下、1458℃以下、1457℃以下、1456℃以下、1455℃以下、1454℃以下、1453℃以下、1452℃以下、1451℃以下、特に1450℃以下であることが好ましい。熔融温度 T_{melt} が高すぎると、ガラス熔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。

[0051] 本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、紡糸温度 T_x （ガラスの粘度が $10^{3.0} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度）が1300℃以下、1298℃以下、1295℃以下、1293℃以下、1290℃以下、1288℃以下、1285℃以下

、1283℃以下、1280℃以下、1279℃以下、1278℃以下、1277℃以下、1276℃以下、1275℃以下、1274℃以下、1273℃以下、1272℃以下、1271℃以下、1270℃以下、1269℃以下、1268℃以下、1267℃以下、1266℃以下、1265℃以下、1264℃以下、1263℃以下、1262℃以下、1261℃以下、特に1260℃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あることから、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。

[0052] 本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、液相温度 T_L が1200℃以下、1195℃以下、1190℃以下、1185℃以下、1180℃以下、1178℃以下、1176℃以下、1174℃以下、1172℃以下、1170℃以下、1169℃以下、1168℃以下、1167℃以下、1166℃以下、1165℃以下、1164℃以下、1163℃以下、1162℃以下、1161℃以下、特に1160℃以下であることが好ましい。 T_L が高すぎると、 ΔT_{xL} が小さくなり、紡糸性が悪化する。すなわち熔融ガラス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。なお液相温度は約120×20×10mmの白金ボートに粉碎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する方法によって求めることができる。

[0053] 本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、紡糸温度 T_x と液相温度 T_L との温度差 ΔT_{xL} が80℃以上、81℃以上、82℃以上、83℃以上、84℃以上、85℃以上、86℃以上、87℃以上、88℃以上、89℃以上、90℃以上、91℃以上、92℃以上、93℃以上、94℃以上、95℃以上、96℃以上、97℃以上、98℃以上、99℃以上、特に100℃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。

[0054] 本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、300～500 μ mの粒度に分級された比重分の重量のガラスを10質量%のHCl水溶液100ml中に8

0℃、90時間浸漬した時のガラスの質量減少率が10%以下、9.5%以下、9%以下、8.5%以下、8%以下、7.5%以下、7%以下、6.5%以下、6.4%以下、6.3%以下、6.2%以下、6.1%以下、特に6%以下であることが好ましい。質量減少率が高すぎると、耐酸性を必要とする用途に使用しにくくなる。

[0055] 本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、300～500 μ mの粒度に分級された比重分の重量のガラスを10質量%のNaOH水溶液100ml中に80℃、90時間浸漬した時のガラスの質量減少率が5%以下、4.8%以下、4.6%以下、4.4%以下、4.2%以下、4%以下、3.8%以下、3.6%以下、3.4%以下、3.2%以下、特に3%以下であることが好ましい。質量減少率が高すぎると、耐アルカリ性を必要とする用途に使用しにくくなる。

[0056] 本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、ヤング率が80GPa以上、80.5GPa以上、81GPa以上、81.5GPa以上、82GPa以上、82.5GPa以上、83GPa以上、83.5GPa以上、84GPa以上、84.5GPa以上、85GPa以上、85.5GPa以上、86GPa以上、86.5GPa以上、特に87GPa以上であることが好ましい。ヤング率が低すぎると、樹脂とガラスからなる複合材料の機械的強度が低下しやすくなる。なお、ヤング率の上限は特に限定されないが、現実的には200GPa以下である。

[0057] 本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、30～380℃における線熱膨張係数が $70 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下であるならば、プリント配線板等として使用された場合に低い熱膨張係数のものとなるので好ましい。

[0058] 本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、上述に加え周波数1MHzにおける誘電率が8以下であり、かつ誘電正接が0.003未満であるならば、誘電損失が小さくなるためプリント配線板等として利用する際に安定した性能を発揮するものとなる。

[0059] 本発明のガラス繊維は、上記組成及び特性を有することを特徴とする。組

成や特性は既述の通りであり、ここでは説明を省略する。また本発明のガラス繊維は、例えばチョップドストランド、ヤーン、ロービング等の形態で使用に供することが好ましい。なおチョップドストランドとは、ガラスモノフィラメントを集束したストランドを所定長の長さに切断したものである。ヤーンとは、ストランドに撚りをかけたものである。ロービングとは、ストランドを複数本合糸し、円筒状に巻き取ったものである。

[0060] 次に本発明のガラス繊維の製造方法を説明する。

[0061] まず上記組成（及び特性）となるように、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。組成については既述の通りであり、ここでは説明を省略する。

[0062] 続いて溶融ガラスを紡糸してガラス繊維に成形する。詳述すると、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。

[0063] このようにして成形された本発明のガラス繊維は、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。

実施例

[0064] 以下、実施例に基づいて、本発明を詳細に説明する。

[0065] 表1は、本発明の実施例（試料N o. 1～6）および比較例（試料N o. 7）を示している。

[0066]

[表1]

質量%	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7
SiO ₂	58.0	57.0	58.0	56.9	60.4	56.2	58.5
Al ₂ O ₃	13.3	12.7	12.4	13.7	13.1	13.2	16.5
B ₂ O ₃	1.5	3.1	2.1	2.8	1.2	4.2	0.1
MgO	2.5	2.1	2.6	2.2	1.3	1.9	9.4
CaO	23.0	24.4	23.5	23.0	22.0	22.5	13.6
SrO	-	-	0.05	-	-	-	-
BaO	-	-	-	0.05	-	-	-
Na ₂ O	0.59	0.04	0.65	0.35	0.42	0.08	0.20
K ₂ O	0.38	0.09	0.12	0.51	0.84	1.21	0.30
Fe ₂ O ₃	0.34	0.22	0.34	0.22	0.27	0.31	0.40
TiO ₂	0.11	0.15	0.21	0.35	0.44	0.36	1.00
SiO ₂ +MgO+CaO	83.50	83.50	84.10	82.10	83.70	80.60	81.50
(SiO ₂ +MgO+CaO)/MgO	33.40	39.76	32.35	37.32	64.38	42.42	8.67
(MgO+CaO)/MgO	10.20	12.62	10.04	11.45	17.92	12.84	2.45
熔融温度T _{melt} [°C]	1416	1385	1390	1404	1444	1383	1502
紡糸温度T _x [°C]	1236	1207	1210	1223	1257	1201	1301
液相温度T _l [°C]	1134	1104	未測定	1115	1157	1095	1222
ΔT _{XL} [°C]	102	103	未測定	108	100	106	79
耐酸性[%]	1.9	4.5	3.1	3.8	1.3	5.9	未測定
耐アルカリ性[%]	2.9	2.5	2.8	2.6	2.7	2.5	未測定
ヤング率[GPa]	89.6	89.7	89.8	89.2	87.6	89.9	未測定
線熱膨張係数[×10 ⁻⁷ /°C]	62	61	63	61	60	62	未測定
誘電率	7.1	7.0	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定
誘電正接	0.0013	0.0006	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定

[0067] 各試料は、以下のようにして調製した。

[0068] まず、表1のガラス組成になるように、天然原料、化成原料等の各種ガラス原料を秤量、混合して、500gのガラスバッチを作製した。次に、このガラスバッチを白金ロジウム合金製坩堝に投入した後、1500°Cにて4時間熔融した。続いて、得られた熔融ガラスを耐火性鑄型内に流し出し、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、熔融温度、紡糸温度、液相温度、耐酸性、耐アルカリ性、ヤング率、線熱膨張係数、誘電率、及び誘電正接を測定した。結果を表1に示す。

[0069] 熔融温度T_{melt}（ガラスの粘度が10^{2.0} dPa・sとなる温度）、及び紡糸温度T_x（ガラスの粘度が10^{3.0} dPa・sとなる温度）は次のようにして評価した。塊状のガラス試料を適正な寸法に破碎し、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 $10^{3.0} \text{ dPa}\cdot\text{s}$ となる温度と $10^{2.0} \text{ dPa}\cdot\text{s}$ となる温度を算出する方法により測定した。

[0070] 液相温度 T_L の測定は、約 $120 \times 20 \times 10 \text{ mm}$ の白金ボートに粉碎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。

[0071] 耐酸性は次のようにして測定した。まず、上記した板状ガラス試料を粉碎し、直径 $300 \sim 500 \mu\text{m}$ の粒度のガラスを比重分の重量だけ精秤し、続いて10質量% HCl溶液100ml中に浸漬して、 80°C 、90時間の条件で振とうした。その後、ガラス試料の重量減少率を測定した。この値が小さいほど耐酸性に優れていることになる。

[0072] 耐アルカリ性は次のようにして測定した。まず、上記した板状ガラス試料を粉碎し、直径 $300 \sim 500 \mu\text{m}$ の粒度のガラスを比重分の重量だけ精秤し、続いて10質量% NaOH溶液100ml中に浸漬して、 80°C 、90時間の条件で振とうした。その後、ガラス試料の重量減少率を測定した。この値が小さいほど耐アルカリ性に優れていることになる。

[0073] ヤング率は、1200番アルミナ粉末を分散させた研磨液で表面を研磨した板状試料 ($40 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$) について、自由共振式弾性率測定装置を用いて室温環境下にて測定した。

[0074] 線熱膨張係数は、 $20 \text{ mm} \times 3.8 \text{ mm} \phi$ に加工した試料を用いて、 $30 \sim 380^\circ\text{C}$ の温度域で測定した平均線熱膨張係数により評価した。測定にはNETZSCH製 Dilatometerを用いた。

[0075] 誘電率、及び誘電正接は、1200番アルミナ粉末を分散させた研磨液で表面を研磨した板状試料 ($50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$) について、インピーダンスアナライザを用いて室温環境下、周波数 1 MHz にて測定した。

[0076] 表から明らかのように、実施例である試料No. 1~6は熔融温度 T_{melt}

が 1500°C 以下であり、紡糸温度 T_x が 1300°C 以下であり、液相温度 T_L が 1200°C 以下であり、耐酸性、耐アルカリ性、ヤング率、線熱膨張係数、誘電率、及び誘電正接が、繊維強化プラスチック (Fiber Reinforced Plastics、FRP) 用途のガラスとして適した特性値を示した。

[0077] これに対し、比較例である試料No. 7は熔融温度 T_{melt} が 1500°C 超、紡糸温度 T_x が 1300°C 超であり、低温での熔融、紡糸が困難であることが分かる。

請求の範囲

- [請求項1] 質量%で、 SiO_2 50~65%、 Al_2O_3 12.3~13.7%、 B_2O_3 1.1~5.5%、 MgO 0~10%、 CaO 15~30%、 ZnO 0~1%未満、 Li_2O 0~1%未満、 Na_2O 0~2%、 K_2O 0~2%、 TiO_2 0~0.5%未満、 $\text{SiO}_2+\text{MgO}+\text{CaO}$ 79~86%、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 0~2%を含有し、 P_2O_5 を実質的に含有せず、質量比で、 $(\text{SiO}_2+\text{MgO}+\text{CaO})/\text{MgO}$ 30~80、 $(\text{MgO}+\text{CaO})/\text{MgO}$ 8~18であることを特徴とするガラス繊維用ガラス組成物。
- [請求項2] 質量%で、 B_2O_3 1.1~3.4%を含有することを特徴とする請求項1に記載のガラス繊維用ガラス組成物。
- [請求項3] 熔融温度 T_{melt} が1500℃以下であ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用ガラス組成物
- [請求項4] 紡糸温度 T_x が1300℃以下であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のガラス繊維用ガラス組成物。
- [請求項5] 液相温度 T_L が1200℃以下であること特徴とする請求項1~4のいずれかに記載のガラス繊維用ガラス組成物。
- [請求項6] T_x と T_L との温度差 ΔT_{xL} が80℃以上であること特徴とする請求項1~5のいずれかに記載のガラス繊維用ガラス組成物。
- [請求項7] 300~500 μm の粒度に粉碎分級された比重分のガラスを10質量%の HCl 水溶液100ml中に80℃、90時間の条件で浸漬した時のガラスの質量減少率が10%以下であることを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載のガラス繊維用ガラス組成物。
- [請求項8] 300~500 μm の粒度に粉碎分級された比重分のガラスを10質量%の NaOH 水溶液100ml中に80℃、90時間の条件で浸漬した時のガラスの質量減少率が5%以下であることを特徴とする請求項1~7のいずれかに記載のガラス繊維用ガラス組成物。

- [請求項9] ヤング率が85 GPa以上であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載のガラス繊維用ガラス組成物。
- [請求項10] 30～380℃における線熱膨張係数が $70 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下であることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載のガラス繊維用ガラス組成物。
- [請求項11] 25℃、1 MHzでの誘電率が8以下であることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載のガラス繊維用ガラス組成物。
- [請求項12] 25℃、1 MHzでの誘電正接が0.003未満であることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載のガラス繊維用ガラス組成物。
- [請求項13] 請求項1～12のいずれかに記載のガラス繊維用ガラス組成物からなることを特徴とするガラス繊維。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/017229

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 C03C 13/00(2006.01)i; C03C 13/02(2006.01)i
 FI: C03C13/00; C03C13/02

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)
 C03C13/00; C03C13/02

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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 2005-506267 A (PPG INDUSTRIES OHIO, INC.) 03.03.2005 (2005-03-03) claims, examples F, G, 80, 82, 199, 258, 259, 265	1-13
X	JP 2014-234319 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 15.12.2014 (2014-12-15) claims, example 9	1, 3-13
X	JP 2004-508265 A (PPG INDUSTRIES OHIO, INC.) 18.03.2004 (2004-03-18) claims, examples 43, 50, 52, 55, 56, 59, 70, 211, 287	1-13
X	JP 2000-247683 A (NITTO BOSEKI CO., LTD.) 12.09.2000 (2000-09-12) claims, example 1	1-13
A	JP 2003-505318 A (PPG INDUSTRIES OHIO, INC.) 12.02.2003 (2003-02-12) entire text	1-13

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

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 17 July 2020 (17.07.2020)	Date of mailing of the international search report 04 August 2020 (04.08.2020)
--	---

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/017229

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2005-506267 A	03 Mar. 2005	WO 2003/033425 A1 claims, examples F, G, 80, 82, 199, 258, 259, 265 US 2003/0207748 A1 EP 2330086 A1 CN 1589243 A KR 10-2004-0053188 A (Family: none)	
JP 2014-234319 A	15 Dec. 2014		
JP 2004-508265 A	18 Mar. 2004	WO 2002/020419 A1 claims, examples 43, 50, 52, 55, 56, 59, 70, 211, 287 US 2003/0224922 A1 CN 1392870 A KR 10-0488332 B1 (Family: none)	
JP 2000-247683 A	12 Sep. 2000		
JP 2003-505318 A	12 Feb. 2003	WO 2000/073232 A1 entire text CA 2375015 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C03C 13/00(2006.01)i; C03C 13/02(2006.01)i FI: C03C13/00; C03C13/02		
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）） C03C13/00; C03C13/02 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 - 2020年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2020年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2020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 2005-506267 A (ピーピージー インダストリーズ オハイオ, インコーポレイテッド) 03.03.2005 (2005 - 03 - 03) 特許請求の範囲、実施例 F, G, 80, 82, 199, 258, 259, 265	1-13
X	JP 2014-234319 A (日本電気硝子株式会社) 15.12.2014 (2014 - 12 - 15) 特許請求の範囲、実施例 9	1,3-13
X	JP 2004-508265 A (ピーピージー インダストリーズ オハイオ, インコーポレイテッド) 18.03.2004 (2004 - 03 - 18) 特許請求の範囲、実施例 43, 50, 52, 55, 56, 59, 70, 211, 287	1-13
X	JP 2000-247683 A (日東紡績株式会社) 12.09.2000 (2000 - 09 - 12) 特許請求の範囲、実施例 1	1-13
A	JP 2003-505318 A (ピーピージー インダストリーズ オハイオ, インコーポレイテッド) 12.02.2003 (2003 - 02 - 12) 全文	1-13
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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抵触するものではなく、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 17.07.2020	国際調査報告の発送日 04.08.2020	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 有田 恭子 4T 9540 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/017229

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2005-506267	A	03.03.2005	WO 2003/033425 A1 請求の範囲、実施例 F, G, 80, 82, 199, 258, 259, 265	
				US 2003/0207748 A1	
				EP 2330086 A1	
				CN 1589243 A	
				KR 10-2004-0053188 A	
JP	2014-234319	A	15.12.2014	(ファミリーなし)	
JP	2004-508265	A	18.03.2004	WO 2002/020419 A1 請求の範囲、実施例 43, 50, 52, 55, 56, 59, 70, 211, 287	
				US 2003/0224922 A1	
				CN 1392870 A	
				KR 10-0488332 B1	
JP	2000-247683	A	12.09.2000	(ファミリーなし)	
JP	2003-505318	A	12.02.2003	WO 2000/073232 A1 全文	
				CA 2375015 A	