(19)日本国特許庁(JP)　(12)特 許 公 報(B2)　(11)特許番号
特許第5458228号
(P5458228)
(45)発行日 平成26年4月2日(2014.4.2)　(24)登録日 平成26年1月24日(2014.1.24)

(51)Int.Cl.　F I
C03C 13/02 (2006.01)　C03C 13/02

請求項の数 14 (全 12 頁)

(21)出願番号 特願2009-533917(P2009-533917)
(86)(22)出願日 平成19年10月25日(2007.10.25)
(65)公表番号 特表2010-507557(P2010-507557A)
(43)公表日 平成22年3月11日(2010.3.11)
(86)国際出願番号 PCT/FR2007/052241
(87)国際公開番号 WO2008/050069
(87)国際公開日 平成20年5月2日(2008.5.2)
審査請求日 平成22年10月19日(2010.10.19)
(31)優先権主張番号 0654503
(32)優先日 平成18年10月25日(2006.10.25)
(33)優先権主張国 フランス(FR)

(73)特許権者 508076428
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
アメリカ合衆国 オハイオ州 ４３６５９ トレド ワン オウェンス コーニング パークウェイ (番地なし)
(74)代理人 100092093
弁理士 辻居 幸一
(74)代理人 100082005
弁理士 熊倉 禎男
(74)代理人 100084663
弁理士 箱田 篤
(74)代理人 100093300
弁理士 浅井 賢治
最終頁に続く

(54)【発明の名称】ガラス強化ヤーン製造のための、化学媒体に対して抵抗性を有するガラス組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
強化用ストランド製造のための化学的抵抗性を有するガラス組成物であって、該組成物は下記の構成成分を、モル%で表現される下記の範囲で含み：

SiO_2	：67～72%
ZrO_2	：5～9.5%
R_2O(<u>R_2OはNa_2O、K_2O及びLi_2Oの合計である</u>)	：11～17%
Li_2O	：0～5.5%
K_2O	：0～5.5%
Na_2O	：< 10%
CaO	：3～9%

さらに、該組成物は、Al_2O_3、Fe_2O_3、Cr_2O_3、TiO_2、MgO、SrO、BaO及びP_2O_5<u>からなる群より選ばれる1%未満の不純物</u>を含み、Fを含まないことを特徴とするガラス組成物。
【請求項２】
下記の関係式を満足することを特徴とする、請求項１記載の組成物。
$2.5\% \leqq Na_2O + K_2O - CaO \leqq 9.5\%$
【請求項３】
ストランド形成温度（$T_{\log\eta=3}$）と液相線温度（T_{liq}）との差が少なくとも+10℃であることを特徴とする、請求項１又は２記載の組成物。
【請求項４】

K_2Oが該組成物中2.5～5.5%の量で存在し、Na_2Oが該組成物中5～<10%の量で存在し、及びTiO_2、MgO、SrO及びBaOを含まないことを特徴とする、請求項１記載の組成物。

【請求項５】

Li_2Oが該組成物中1.5～5.5%の量で存在することを特徴とする、請求項４記載の組成物。

【請求項６】

CaOが該組成物中3～8.5%の量で存在することを特徴とする、請求項１記載の組成物。

【請求項７】

Li_2O／R_2O及びK_2O／R_2Oモル比が0.5未満であることを特徴とする、請求項１記載の組成物。

【請求項８】

Li_2O／R_2Oモル比が0.35未満であり、K_2O／R_2Oモル比が0.30未満であることを特徴とする、請求項７記載の組成物。

【請求項９】

請求項１乃至８のいずれかに記載のガラス組成物から得られることを特徴とする、無機又は有機の材料の強化を目的とする、ガラスストランド。

【請求項１０】

請求項９に記載のガラスストランドを含むことを特徴とする、ガラスストランド及び無機又は有機の材料からなる複合材料。

【請求項１１】

無機材料が、セメント、コンクリート、モルタル、石膏、スラグ、及び石灰－シリカ－水間の反応で生成される化合物から選択されることを特徴とする、請求項１０記載の複合材料。

【請求項１２】

有機材料が、ポリオレフィン類、ポリエステル類、ポリアミド類、ポリウレタン類、及びこれらの化合物のブレンドから選択されることを特徴とする、請求項１０記載の複合材料。

【請求項１３】

有機材料が、ポリエステル類、フェノール樹脂類、エポキシ樹脂類、アクリル樹脂類、及びこれらの化合物のブレンドから選択されることを特徴とする、請求項１０記載の複合材料。

【請求項１４】

無機または有機の材料を強化するための、請求項９記載のガラスストランドの使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、ガラス強化ストランド製造のため、特に耐加水分解性が高い、化学的抵抗性を有するガラス組成物及び該ストランドを含む有機及び無機の製品（もしくは複合材料）に関する。

【背景技術】

【０００２】

長い間、ガラスストランドは有機及び無機材料の強化に用いて、それらにより良好な機械的性質を与えてきた。通常、該ストランドは、良好な耐加水分解性と耐熱性を呈するSiO_2-Al_2O_3-CaO-B_2O_3（Ｅガラスと呼称される）組成のガラスからなる。しかしながら、この種のガラスはアルカリ性媒液中や酸性媒液中の使用には適さない。

耐アルカリ性を改良する一つの手段はガラス組成物中へ酸化ジルコニウムZrO_2を混合することである。例えば、セメントを強化するために高含有率のZrO_2を含むガラスが用いられることは知られており、その基本特性は際立っている（使用可能なpHは恐らく12.5程度までの範囲である）。

【０００３】

数多くの特許が高含有率のZrO_2を含むガラス組成物を開示している。

EP 0500325A1では、セメントもしくはプラスチックの強化に用いることができる化学的抵抗性を有するガラス繊維用組成物を記載している。該組成物は、モル%として、TiO_2を5～18%、TiO_2+ZrO_2を12～25%、BaOを4～15%、MgO、CaO、SrO、BaO及びZnOとして12～35%含む。

JP 9156957は、5～9モル%のTiO_2を含み、且つTiO_2+ ZrO_2を含有率として13～17モル%である、耐アルカリ性、耐酸性且つ耐水性であるガラスから作製される繊維を記載している。

US 5064785Bでは、10～17質量%のNa_2Oと0.5～7質量%のTiO_2を含む、ガラス繊維用耐アルカリ性ガラス組成物を開示している。

JP2000-186787Aでは、10～17質量%のNa_2Oを含む、耐アルカリ性で耐酸性のガラス繊維によって強化された樹脂製のパイプ（又はチューブ）を記載している。

WO2004/035497A1は、夫々モル%として、SiO_2を50～60%、TiO_2を0.5～20%、20～45%のMgO、CaO、SrO及びBaO、0～2%のLi_2O、Na_2O及びK_2Oを含み、且つBaO/CaOモル比が0.3～16の範囲内である、ガラス組成物からなる繊維を記載している。

US 6627569B及びUS 6630420Bでは、Al_2O_3を0.5～7質量%、Na_2O及びK_2Oを10質量%未満、及び0.1質量%超のTiO_2もしくは0.6質量%超のLa_2O_3を含むガラス組成物を開示している。

CN 1046147Aは、11～14質量%のZrO_2と1～5.5質量%のTiO_2とを含む耐アルカリ性ガラス製繊維を記載している。

CN 1149031Aでは、0.1～10質量%のTiO_2と0.1～5質量%のCaF_2とを含む耐アルカリ性ガラス製繊維を記載している。

US 4014705Bでは、3～9モル%のF_2を含む耐アルカリ性ガラス製連続繊維を開示している。

耐アルカリ性はさておき、高含有率のZrO_2を有するガラスは概して耐酸性も良好である。

セメント強化に用いることが可能な、ZrO_2を高い比率で含むガラスからなるストランドとしては、商標Ｃｅｍ－ＦＩＬ[TM]の名前で販売されている。それらは、特にポリエステルやビニルエステルポリマーである、ポリマーマトリックスを強化して、酸性媒体との接触を意図した複合材料に用いてもよい(WO2006/090030A1)。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

上記したガラス製ストランドの一つの重大な欠点は、高感度な加水分解性である。本出願人は、これらのストランドで強化された材料や複合材料は湿潤条件下、特に高温でエージングすると機械的強度を失ってしまう、ことを実際に見出した。ポリマーマトリックスを有する複合材料の場合、ガラス製ストランドはマトリックスへの適切な接着性を消失してしまい、その結果、該複合材料の白化現象となって観察される。何ら特定の学説に拘束されることを望むわけではないが、該白化現象はガラス表面上に存在するNa+イオンと水性媒液中に含まれるプロトンとの交換現象に因るものであろうと思われる。これは、ガラスの表面構造の劣化を起こし、そして補足的に、OH-イオン比率の部分的上昇を引き起こす結果、ガラスとマトリックス間の化学結合の破断を促進する。白化量は、ガラス組成物中のNa_2O量と直接関係する。

良好な耐酸性及び耐アルカリ性を維持しつつ、しかも現存する繊維化設備における通常の条件で加工が可能であり、特に耐加水分解性が改良された化学的抵抗性を有するガラス組成物を提供することが本発明の目的である。

【課題を解決するための手段】

【０００５】

上記目的は、ストランド製造のための化学的抵抗性を有するガラス組成物に依って達成され、この組成物は下記の構成成分を、モル%で表現される下記に規定する限界量の範囲内で含むことを特徴とする：

SiO_2 ：67～72%
ZrO_2 ：5～9.5%、好ましくは≧7.5%
R_2O(Na,K,Li)：11～17%
Li_2O ：0～5.5%
K_2O ：0～5.5%
Na_2O < 10%
CaO ：3～9%

さらに、該組成物は1%未満の不純物（Al_2O_3、Fe_2O_3、Cr_2O_3、TiO_2、MgO、SrO、BaO及びP_2O_5）を含み、Fを含まない。

本発明の一つの特徴に依れば、該ガラス組成物は下記の関係を満足し：

2.5%≦Na_2O＋K_2O－CaO≦9.5%

それによって、次のことを保証可能にする。即ち繊維化が、ストランド形成温度（$T_{\log\eta=3}$）と液相線温度(liquidus temperature)（T_{liq}）との差が少なくとも+10℃である、満足すべき条件下で起こることが保証できる。好ましくは、該温度差は+30℃以上、より好ましくは+60℃以上である。

さらに又、該ストランド形成温度は最高でも1,320℃であり、好ましくは1,300℃もしくはそれ未満であり、これは、ガラスを過度に加熱しなくて済み、ブッシュ摩耗量(bushing wear)を最小化できるので、非常に受け容れ易い温度に相当する。

本発明に拠る好ましいガラス組成物は下記の成分を含む（モル%で表示）：

SiO_2 ：67～72%
ZrO_2 ：5～9.5%、好ましくは≧7.5%
R_2O(R=Na、K及びLi)：11～17%
Li_2O ：0～5.5%
K_2O ：2.5～5.5%
Na_2O ：5～<10%
CaO ：3～9%

さらに、該組成物は1%未満の不純物（Al_2O_3、Fe_2O_3、Cr_2O_3及びP_2O_5）を含み、F、TiO_2、MgO、SrO及びBaOを含まない。

本発明に拠る特に好ましいガラス組成物は下記の成分を含む（モル%で表示）：

SiO_2 ：67～72%
ZrO_2 ：5～9.5%、好ましくは≧7.5%
R_2O(R=Na、K及びLi)：11～17%
Li_2O ：1.5～5.5%
K_2O ：2.5～5.5%
Na_2O ：5～<10%
CaO ：3～9%

さらに、該組成物は1%未満の不純物（Al_2O_3、Fe_2O_3、Cr_2O_3及びP_2O_5）を含み、F,TiO_2,MgO,SrO及びBaOを含まない。

本発明の更に別の特徴によれば、ガラス組成物中のCaO含有率は3～8.5%の間で可変である。

【発明を実施するための形態】

【０００６】

SiO_2は、本発明に拠るガラスの網目構造を形成し、それを安定化する本質的な役割を果たす酸化物である。本発明との関係で、SiO_2含有率が67%未満であるときは、ガラスの粘度が低くなりすぎるので、繊維化する際にガラスを失透させるリスクが大きくなる。一般的に、SiO_2含有率は72%以下に保たれ、これを超えるとガラスは粘稠になり過ぎて融解しにくくなる。SiO_2含有率は、好ましくは68～71.5%の間で可変である。さらに、SiO_2は中性又は酸性媒液中での化学的抵抗性の改良に寄与する。

ZrO_2は、ガラスへ耐アルカリ性を付与するために必須であり、よって、その含有率は約5%以上、好ましくは7.5%以上である。さらに、ZrO_2は耐酸性の改良にも寄与する。ZrO_2含

有率が9.5%超であると、繊維化の際の失透リスクを増し、可融性(fusibility)を低下させる。

Na_2O、K_2O及びLi_2Oは、ガラスの粘度を下げ、ガラスバッチを融解する際にZrO_2の溶解性(dissolution)を向上するための、融剤(fluxing agents)として用いられる。

Na_2Oはガラスの耐加水分解性に対して有害であり、その結果、その含有率は10%以下に制限されるが、満足な溶融及び繊維化条件を維持するため、好ましくは5%超である。

Li_2OとK_2Oとの含有率は、受け容れ可能な液相線温度を維持して、ガラスのコストを最小化するべく（Li_2O-ベース及びK_2O-ベースの原料は通常、コストを要する炭酸塩である。）、好ましくは5.5%未満である。

K_2Oの含有率は好ましくは2.5%超である。

好ましくは、該ガラス組成物はLi_2OとK_2Oとを含み、その結果、ガラスが水性媒液と接触する際のアルカリ金属（Na、K及び／もしくはLi）の溶出を減少させる。Li_2O含有率が1.5%超、好ましくは約2%であるとき、優位なレベルの溶出が達成される。

本発明の一つの優位な特徴に拠れば、Li_2O／R_2O及びK_2O／R_2Oモル比は0.5以下である。好ましくは、Li_2O／R_2Oは0.35以下であり、K_2O／R_2Oは0.30以下である。

本発明に拠れば、R_2O含有率、即ちNa_2O、K_2O及びLi_2O含有率の合計は11%以上であり、好ましくは17%以下であり、これにより、満足な溶融及び繊維化条件が得られる。

【０００７】

CaOはガラス粘度の調整と失透現象の調整を可能にする。CaO含有率は、受け容れ可能な液相線温度を維持するべく3～9%の範囲内で可変であり、一般的には、該液相線温度は1,280℃未満、好ましくは1,260℃未満、より好ましくは1,220℃以下である。好ましくは、CaO含有率は8.5%未満である。本発明に拠れば、CaOはガラス組成物の耐加水分解性の向上に寄与する。

本発明に拠るガラス組成物は、ガラス製造に用いられるバッチ材料に由来するか、及び／もしくは炉の耐火物質から持ち込まれる不可避な不純物を1%まで含んでもよい。不純物はAl_2O_3、酸化鉄（Fe_2O_3の形として表現される）、Cr_2O_3、TiO_2、MgO、SrO、BaO及びP_2O_5からなる。Al_2O_3含有率は通常0.5%未満である。好適には、Fe_2O_3含有率は、ガラスストランドの色調と繊維化設備の操作、特に炉における熱移動を損なわないように0.5%を超えないようにする。更に又、好ましくはCr_2O_3含有率は0.05%未満であり、ゼロであることがより良い。TiO_2、MgO、SrO及びBaO各酸化物の含有率は0.5%未満であることが有利である。

通常、該ガラス組成物にはTiO_2、MgO、SrO及びBaOを含まない。

該ガラス組成物にはFを含んではならない。汚染性廃棄物のリスクと溶融の際に起こるLi_2Oとの発熱反応のリスク及び炉材の耐火性元素の腐食による問題がある為、フッ素の存在は禁じられる。

【０００８】

ガラスストランドは上述したガラス組成物から下記の繊維化プロセスを用いて得られる：1もしくはそれ以上のブッシュの基底部に位置する多数の孔から流出する多数の溶融ガラス流が、1又はそれ以上の連続フィラメントのシートの形に薄くされ、該フィラメントは1もしくはそれ以上のストランドに集束されて、動く支持体上に集められる。該ストランドは巻き取られたパッケージの形か、或いはストランドがそれらを引っ張ることにも役立つ装置で切断されるときか、又は該ストランドがそれを引っ張ることにも役立つ装置によってスプレーされるときに、並進に動く支持体の形で、集められてマットを形成する際に、該支持体は回転支持体であってもよい。

得られる該ストランドは、適宜追加の転換操作を経た後、下記の種々の形態であることが可能である：連続ストランド、切断ストランド、織布、編布、編み紐(braids)、テープ又はマットであり、これらのストランドは直径約5～30μの範囲のフィラメントから構成される。

ブッシュを供給する溶融ガラスは純粋な原料か、或いはより一般的には天然原料（即ち、痕跡の不純物を含む）から得られ、これらの原料は適当な比率で混合し、溶融される。溶融ガラスは、通常ガラスの繊維化を可能にし、且つ失透問題を避ける温度に調整される

。フィラメントがストランドの形に結合される前に、通常それらは摩耗を避ける目的でサイズ組成物により被覆され、次いで強化されるべき材料と混合される。サイズ組成物は水性組成物でも無水組成物（5質量%未満の溶媒を含む）であってもよく、例えば、WO 01/90017AやFR 2837818A　に記載されている。適宜、集束の前後いずれか又は双方で、該ストランドは、乾燥及び／もしくはサイズ剤のキュアリングの目的で、熱処理してもよい。

【０００９】

かようにして得られた該ガラスストランドは、セメント質の材料の様な無機材料や、特にプラスチックである有機材料の強化に用いられる。

強化可能な無機材料は、特にセメント質の材料であり、例えばセメント、コンクリート、モルタル、石膏、スラグ、及び石灰－シリカ－水間の反応で生成される化合物、及びこれらと他の材料、例えばセメント、ポリマー及びフィラー（コーティング）との混合物などである。

強化方法としては、セメント質の材料へガラスストランドを直接的混合する方法や、事前に有機材料と結合したガラスストランドを用いる間接法があり、例えば強化コンクリート用鉄筋(rebars)として使用可能な複合材料要素を形成する。

本発明に拠るガラスストランドによって強化され得る有機材料は熱可塑性プラスチックもしくは熱硬化性プラスチックであり、後者が好ましい。

熱可塑性プラスチックの例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレンの様なポリオレフィン類や、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートの様なポリエステル類、ポリアミド類、ポリウレタン類、及びこれらのブレンドが挙げられる。

熱硬化性プラスチックの例としては、例えばビニルエステル樹脂の様なポリエステル類、フェノール樹脂類、エポキシ樹脂類、アクリル樹脂類、及びこれらのブレンドが挙げられる。ビニルエステル樹脂、特にイソフタル酸エステルタイプは耐腐食性が良いので好ましい。

【００１０】

既に上述したように、該ガラスストランドは連続ストランド（例えば、ケーキ(cakes)や粗糸(rovings)、メッシュ(meshes)、織物(fabrics)などの形態で）か、或いは切断ストランド（例えば、ベールやマットの様な不織布の形態で）の形で用いられ、それらの外観(presentation)は強化されるべき材料の性質と採用されるプロセスによって決まる。

本発明に拠る連続ガラスストランドは、既知のフィラメントワインディング法を用いてパイプやタンクの様な中空体の製造に用いることが可能であり、該フィラメントワインディング法は強化材料、例えば、有機材料を注入した粗糸層を、その軸の周囲で回転するマンドレル上で堆積させる。この様な中空体は、特に廃水を収集して廃棄する（パイプとして）場合や、化学物質を貯蔵もしくは運搬する（タンクやコンテナとして）目的で用いられる。切断ストランドに関しては、それらは塗料やマスチックス(mastics)の強化、及び接触モールディング法による複合材料の製造に適している。

巻いたパッケージ状態のストランドは、セメント質材料における耐クラック性又は耐震性要素として用いられるメッシュか織物の製造や、シビルエンジニアリング構造物（橋、トンネル、道路など）の修理に用いてもよい。又、該パッケージは引抜成形(pultrusion)による、即ち、加熱したダイを通じて有機材料を注入した強化材料を通過させることによる複合材料部分の製造にも用いられる。これらの複合材料部分は、特に、材料がアルカリと酸に対して高い抵抗性を有しなければならない産業、例えば、化学産業、製油及び港湾産業において、特に建設要素として用いられる。

該ガラスストランドは一般に無機又は有機の材料に混合されて、ガラスが最終材料の15～80容量%、好ましくは20～60容量%を占める量で強化される。

最終複合材料において、該ガラスストランドは無機又は有機材料の強化に用いられる唯一の要素であっても、又はそれらは他の要素、例えば金属製ワイヤ及び／もしくは無機、特にセラミックストランドと組み合わせてもよい。

【００１１】

本発明に拠るガラス組成物は、有機又は無機材料の強化に用いられてきた公知のストランドより良好な耐加水分解性を有するガラスストランドの製造を可能にし、何ら操作条件を修正すること無しに従来の設備で安価に繊維化することが可能である。

更に、これらのガラスストランドは良好な誘電特性を呈することが判明しており、特に、誘電率ε’が、1MHzで8未満、10GHzで6.5未満であり、誘電損失ε”が1MHzで0.0500未満、10GHzで0.1250未満である。

【実施例】

【００１２】

下記の実施例は、本発明について説明するものであり、本発明を限定するものではない。

ａ）ガラスの製造

モル%で表現された表1に示す組成物を溶融して、ガラスを調製した。

このガラスをカットし研磨して、密度、ヤング率、1MHz及び10GHz（表1）における誘電率ε’と誘電損失ε”測定した。

ｂ）ストランドの製造

直径10μmのガラスストランドは、a)白金製ブッシュから流出した溶融ガラス流を細くすることにより形成して、ボビンの形で集束した。

該ガラスストランドの耐加水分解性は下記の条件で測定した：上記ボビンから抽出した60mgのストランドを、超純水9mLが入っている容器に入れた後、該容器を密閉シールして、80℃の浴中に48時間漬けた。テストは、同一のストランドから5個の測定サンプルについて実施した。同時に、夫々超純水9mLのみ入っているコントロールを3個作製した。

該ガラスストランドが入っている5個の測定サンプル（溶液S1）の内容物と3個のコントロール（溶液S2）の内容物とを集め、溶液中のアルカリ金属元素の量を、NaとKの場合は電磁誘導結合プラズマ(inductively coupled plasma)（ＩＣＰ）発光分光分析により、Liの場合は原子発光分光分析（ＡＥＳ）により測定した。ガラスからの溶出による結果的アルカリ金属含有率（S1とS2における含有率の差に相当する）は、モル/m^3単位で表して、表１に記載する。

【００１３】

【表１－１】

表1

例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO_2	68.2	71.5	70.5	69.3	69.9	70.7	69.2	69.1	70.1
Li_2O	3.9	5.2	4.4	2.0	2.9	3.9	2.0	2.2	2.2
Na_2O	7.9	6.3	5.6	9.8	9.8	7.9	8.8	8.0	8.0
K_2O	3.9	4.2	3.7	3.9	2.9	3.9	3.9	3.5	3.5
CaO	6.8	3.5	6.5	5.7	5.2	4.3	6.9	8.0	8.0
ZrO_2	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	7.9
R_2O	15.7	15.7	13.7	15.7	15.6	15.7	14.7	13.7	13.7
$Na_2O + K_2O - CaO$	5	7	2.8	8.0	7.5	7.5	5.8	3.5	3.5
Li_2O/R_2O	0.248	0.330	0.321	0.127	0.185	0.248	0.136	0.160	0.160
K_2O/R_2O	0.248	0.267	0.270	0.248	0.185	0.248	0.265	0.255	0.255
$T_{log\eta=3}$(°C)	1251	1295	1293	1292	1289	1291	1286	1288	1286
T_{liq}(°C)	1190	1200	1280	1110	1150	1150	1150	1240	n. d.
$T_{log\eta=3} - T_{liq}$(°C)	61	95	13	182	139	141	136	48	n. d.
[ガラスの性質]									
密度	2.73	2.69	2.65	2.72	2.71	2.70	2.73	2.74	n. d.
ヤング率(GPa)	88.6	88.5	n. d.	86.8	88.1	87.8	87.1	88.3	n. d.
ε' 1 MHz	n. d.	n. d.	n. d.	7.84	n. d.	7.61	n. d.	n. d.	n. d.
10 GHz	n. d.	n. d.	n. d.	6.34	n. d.	6.27	n. d.	n. d.	n. d.
ε'' 1 MHz	n. d.	n. d.	n. d.	0.0409	n. d.	0.0363	n. d.	n. d.	n. d.
10 GHz	n. d.	n. d.	n. d.	0.1125	n. d.	0.0990	n. d.	n. d.	n. d.
[耐加水分解性]									
Na (モル/m^3)	0.24	0.28	0.21	0.38	0.49	0.33	0.21	0.13	0.20
Na+Li+K (モル/m^3)	0.38	0.57	0.41	0.52	0.66	0.54	0.27	0.19	0.28

n.d. =「測定されず」の意。

【００１４】

【表１－２】

表1（続き）

例	10	11	12	13	14	15
SiO_2	68.2	68.2	68.2	68.2	68.2	62.5
Li_2O	3.9	7.9	-	-	-	2.7
Na_2O	11.8	7.9	11.8	7.9	15.7	13.4
K_2O	-	-	3.9	7.9	-	3.5
CaO	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	0.7
ZrO_2	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	10.6
R_2O	15.7	15.8	15.7	15.8	15.7	16.9
$Na_2O + K_2O - CaO$	5.0	1.1	8.9	9.9	6.8	16.2
TiO_2	-	-	-	-	-	3.5
Li_2O/R_2O	0.248	0.500	-	-	-	0.159
K_2O/R_2O	-	-	0.248	0.500	-	0.207
$T_{\log\eta=3}$ (°C)	1236	1205	1297	1313	1190	1241
T_{liq} (°C)	1230	1320	1160	1350	1190	1170
$T_{\log\eta=3} - T_{liq}$ (°C)	6	- 115	137	- 37	99	71
[ガラスの性質]						
密度	2.73	2.73	2.74	2.72	2.72	2.83
ヤング率(GPa)	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	79.3	89.0
ε' 1 MHz	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
ε' 10 GHz	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
ε" 1 MHz	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
ε" 10 GHz	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
[耐加水分解性]						
Na (モル/m^3)	n. d.	n. d.	0.69	n. d.	0.90	0.79
Na+Li+K (モル/m^3)	n. d.	n. d.	0.75	n. d.	0.91	0.93

n.d.＝「測定されず」の意。

【００１５】

例1～9は本発明と整合する実施例である。
例10～15は比較例である：
例10、11及び13のガラスはNa_2O、K_2O及びLi_2Oを夫々高い比率で含有しており：これらのガラスは($T_{\log\eta=3}-T_{liq}$)値がゼロか負の値なので、通常の繊維化条件下では繊維化不可能である；
例12のガラスはNa_2Oを高い比率で含有している：特に、それはK_2O及びCaOの含有率が適当であるので、繊維化できるが、得られたストランドは耐加水分解性が低い；そして、
例14と15は、Ｃｅｍ－ＦＩＬ™の製品名でSaint-Gobain Vetrotexから、ＡＲＧ™の製品名でNEGから、夫々販売されているセメント強化用ガラスストランドの組成に相当する。これらのストランドの耐加水分解性は限定的なものに留まっている。
本発明に拠るガラスストランド（実施例1～9）は、高含有率のNa_2Oを有するガラスストランド（例12）や市販のストランド（例14と15）と比較して、優れた耐加水分解性を呈する。これは、観測される水性媒液中へのNa^+イオンの拡散量が既存のストランド類より小さいためであり：その減少度合は最も耐加水分解性が小さいストランドの場合38%と45%であり（夫々、例15及び14と比較した場合の実施例5）、その減少度合は最も耐加水分解性が大きいストランドの場合83%と85%である（夫々、例15及び14と比較した場合の実施例8）。
【００１６】
ｃ）複合材料の製造
実施例1、4及び例14に拠る組成の溶融ガラス流を細くすることにより、直径17μmのガラスフィラメントを含むストランドを得て、巻いたパッケージ状態で集束した。その工程において、400本のフィラメントを含むストランドに集束される前に、該フィラメントは従来の水性サイズ剤Ａ（FR 2,837,818Aの比較例2に記載）もしくは腐食性媒液に適するサイズ剤Ｂ（FR 2,837,818Aの実施例1に記載）でコーティングした。巻いたパッケージは130℃で12時間乾燥した。
該ガラスストランドはISO1268-5の規定に従って、並行ストランドを含む複合シートに成形された。強化されたレジンはイソフタル酸ポリエステル樹脂（DSM社から販売されている”Synolite 1717”）であり、その樹脂100重量部当たり1.5重量部の硬化剤（Akzo社から販売されている”Trigonox HM”）を添加した。
各シートはガラスを50容量%含み、厚さ3mmであった。しかる後、樹脂の架橋反応を完結させるため、各シートは80℃で2時間、その後120℃で4時間処理した。
シートについて、下記の性質を測定した：
［ヤング率］
ISO12145の規定に従って、下記の式を用いてガラスストランドのヤング率M_{strand}を計算した：
$$M_{strand}=[M_{sheet}-(M_{resin}\times VF_{resin})]/VF_{glass}$$
ここで、
M_{sheet}はストランド複合シートのヤング率(MPa)であり；
M_{resin}は樹脂のヤング率(MPa)であり；
VF_{resin}はシート中の樹脂の体積分率であり：そして、
VF_{glass}はシート中のガラスの体積分率である。
【００１７】
［耐加水分解性］
該シートを72時間、沸騰水の浴中に浸漬して、定期的に、該浴から取り出し、水気を切った後、重量を測定した。複合シートによる水分吸上量は、このシートによる或る一定時間間隔の吸水率を、該時間間隔（時間単位で表わされる）の平方根で割ったものと同等である。
【００１８】
［耐酸性］
該シートのエッジを厚さ1～2mmのエポキシ樹脂層で保護した後、各シートを酸性溶液（

25℃の1N-HCl)中に、一定の3点曲げ応力を負荷して浸漬した。曲げ応力条件下での複合材料の損失時間（ISO 14125規定）を測定して、曲げ破壊強度を時間の関数としてプロットした。100時間のエイジング後、該複合材料の損失に要する曲げにおけるＳＣ(Stress Corrosion、ストレス腐食)値（MPa単位）を、この曲線から決定した。

ガラスストランドの引張強度とヤング率の測定値、及び該複合材料の耐加水分解性、耐酸性を下記の表２に示す。

【表２】

表2

例	16	17	18	19	20	21	22
[ストランド]							
ガラスの種類	例 1	例 4	例 14	E-ガラス	例 1	例 4	例 14
サイズ剤の種類	A	A	A	A	B	B	B
引張強度(N/tex)	0.38	0.38	0.29	0.45	0.50	0.45	0.47
ヤング率(MPa)	72500	75000	71500	73000	76000	76000	71500
[複合シート]							
水分吸上量 (%/√時間(h))	n.d.	n.d.	n.d.	0.03	0.10	n.d.	0.16
SC強度(MPa)	950	1000	n.d.	200	1050	n. d.	850

n.d. =「測定されず」の意。

【００１９】

サイズ剤Ａでコートした本発明（例16及び17）に基づくストランドは市販のストランド（例18）より引張強度が高いが、E-ガラスのストランド（例19）より小さい。これらのストランドのヤング率は例18及び19のストランドより高い。

これらのストランドを含む複合シートは、E-ガラスのストランドを含む場合（例19）より、優れた耐酸性を有する。

サイズ剤Ｂでコートした同じストランド（例20及び21）は、既知のストランド（例22）と比較して、引張強度は同等で、ヤング率が大きい。

本発明に基づくストランドを含む複合シートは水性及び酸性媒液に対して優れた耐久性を示し：例22のストランドから得た場合と比較して、水分吸上量は減少し、ＳＣ強度は改善される。

フロントページの続き

(74)代理人 100119013
弁理士 山崎 一夫
(74)代理人 100123777
弁理士 市川 さつき
(72)発明者 ベルトロー アンヌ
フランス エフ－７３１９０ シャル ル オー アベニュー ド テルメ ２５１
(72)発明者 ラランド ジェローム
フランス エフ－９４５００ シャンピニー スュール マルヌ ケ ガリエニ １０１

審査官 山田 貴之

(56)参考文献 特開昭５８－０８８１３８（ＪＰ，Ａ）
特開昭５５－１６２４４４（ＪＰ，Ａ）
特表２００２－５３７２０７（ＪＰ，Ａ）
特公昭４９－０４０１２６（ＪＰ，Ｂ１）
特開平０３－０８０１３０（ＪＰ，Ａ）
独国特許出願公開第２６５６００２（ＤＥ，Ａ１）
特開２００５－０１５３２８（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－１５２３３８（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－０６０２５２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０３Ｃ　　１／００－１４／００
ＩＮＴＥＲＧＬＡＤ