

(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
2023年10月5日(05.10.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/190980 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 13/02 (2006.01) C04B 14/42 (2006.01)
C03C 13/00 (2006.01) C04B 28/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/013381
- (22) 国際出願日: 2023年3月30日(30.03.2023)
- (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 2022-057489 2022年3月30日(30.03.2022) JP
- (71) 出願人: 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1086321 東京都港区三田三丁目5番27号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 藤原 浩輔 (FUJIWARA Kosuke); 〒1086321 東京都港区三田三丁目5番27号 日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 鎌田 耕一 (KAMADA Koichi); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番25号 梅田プラザビル別館8階 Osaka (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: GLASS FIBER

(54) 発明の名称: ガラス繊維

(57) Abstract: The present disclosure provides new glass fibers that are suitable for reinforcing an inorganic hardened body such as cement, mortar, concrete, calcium silicate plates, and gypsum. Glass fibers according to the present disclosure are to be used for an inorganic hardened body, and each contain a glass composition including components satisfying $50 \leq SiO_2 \leq 65$, $0 \leq B_2O_3 < 2$, $5 \leq Al_2O_3 \leq 14$, $10 \leq CaO \leq 30$, $0 \leq (Li_2O + Na_2O + K_2O) \leq 4$, and $0 \leq ZrO_2 \leq 7$, all expressed in mass%.

(57) 要約: 本開示は、セメント、モルタル、コンクリート、ケイ酸カルシウム板、石膏などの無機系硬化体の補強に適した新たなガラス繊維を提供する。本開示によるガラス繊維は、質量%で表示して、 $50 \leq SiO_2 \leq 65$ 、 $0 \leq B_2O_3 < 2$ 、 $5 \leq Al_2O_3 \leq 14$ 、 $10 \leq CaO \leq 30$ 、 $0 \leq (Li_2O + Na_2O + K_2O) \leq 4$ 、 $0 \leq ZrO_2 \leq 7$ 、の成分を含有するガラス組成物を含む、無機系硬化体用のガラス繊維である。



WO 2023/190980 A1

明 細 書

発明の名称： ガラス繊維

技術分野

[0001] 本発明は、無機系硬化体用のガラス繊維、具体的には、セメント、モルタル、コンクリート、ケイ酸カルシウム板、石膏などへの配合に適したガラス繊維に関する。

背景技術

[0002] ガラス繊維補強セメントは、セメントとガラス繊維の複合材料であり、セメントの引張強度や延性を制御しようとするものである。モルタル（セメントモルタル）は砂などの細骨材をセメントに水を加えたセメントペーストで固めた建築材料であり、コンクリート（セメントコンクリート）は、砂利などの粗骨材および細骨材をセメントペーストで固めたものである。水と混合したセメントは水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）などを生成するためアルカリ性を示す。このためセメント補強用のガラス繊維には耐アルカリ性ガラス繊維が用いられる。耐アルカリ性ガラス繊維の組成としてはARガラスが知られている。ARガラスは、質量％表示で、16.8％の酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）と、14.5％のアルカリ金属酸化物とを含む。特許文献1には、ARガラスの改良組成が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開昭56-134534号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] セメント、モルタルなどセメント系の硬化体に限らず、ケイ酸カルシウム板を含む各種無機系硬化体を補強する繊維として、ガラス繊維は広く用いられている。ガラス繊維で補強された無機系硬化体の需要は拡大し、その使用部位も多様化する傾向にある。これに伴い、無機系硬化体の補強に適した新

たなガラス繊維へのニーズが高くなっている。そこで本発明は、無機系硬化体の補強に適した新たな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

[0005] 本発明は、無機系硬化体用ガラス繊維であって、
質量%で表示して、

$$50 \leq \text{SiO}_2 \leq 65、$$

$$0 \leq \text{B}_2\text{O}_3 < 2、$$

$$5 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 14、$$

$$10 \leq \text{CaO} \leq 30、$$

$$0 \leq (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \leq 4、$$

$$0 \leq \text{ZrO}_2 \leq 7、$$

の成分を含有するガラス組成物を含む、ガラス繊維を提供する。

発明の効果

[0006] 本発明によれば、無機系硬化体の補強に適した、新たなガラス繊維が提供される。

発明を実施するための形態

[0007] 以下、本発明の実施形態を説明するが、以下の説明は本発明を特定の実施形態に限定する趣旨ではない。本明細書において、「実質的に含有しない」および「実質的に含有されない」は、含有率が、0.1質量%未満、0.05質量%未満、0.01質量%未満、さらに0.005質量%未満、特に0.003質量%未満、場合によっては0.001質量%未満であることを意味する。「実質的に」は、ガラス原料、製造装置、成形装置などに由来する微量の不純物の含有を許容する趣旨である。「主成分」は、質量基準で含有率が最も大きい成分を意味する。「 $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 」は、三酸化二鉄 (Fe_2O_3) に換算した全酸化鉄を意味する。「アルカリ金属酸化物」は、酸化リチウム (Li_2O)、酸化ナトリウム (Na_2O) および酸化カリウム (K_2O) を意味する。以下に述べる含有率の上限及び下限は、任意に組み合わせることができる。

[0008] 本実施形態によれば、ガラス組成物を構成する成分のバランスが検討された結果、無機系硬化体の補強に適したガラス繊維が提供される。以下、本実施形態においてガラス組成物を構成する各成分について説明する。

[0009] <ガラス組成物の成分>

(S i O₂)

二酸化ケイ素 (S i O₂) は、ガラスの骨格を形成する成分であり、ガラス組成物の主成分である。また、S i O₂は、ガラス形成時の失透温度および粘度を調整する成分であり、耐酸性を向上させる成分である。S i O₂の含有率が50質量%以上65質量%以下では、ガラスの製造が難しくなるようなガラスの失透温度の上昇が抑えられるとともに、ガラスの耐酸性や耐アルカリ性が高くなる。また、この範囲ではガラスの融点が過度に高くなることなく、原料を熔融する際の均一性が増す。S i O₂の含有率の下限は、51質量%以上でありうるし、52質量%以上、53質量%以上、54質量%以上、55質量%以上、56質量%以上、57質量%以上、58質量%以上、59質量%超でありうるし、60質量%より大きくてもよい。S i O₂の含有率の上限は、64質量%以下でありうるし、63質量%以下でありうる。

[0010] (B₂O₃、A l₂O₃)

三酸化二ホウ素 (B₂O₃) はガラスの骨格を形成する成分である。また、B₂O₃は、ガラス形成時の失透温度および粘度を調整する成分でもある。一方で、過度のB₂O₃の含有は、ガラスの耐酸性や耐アルカリ性を低下させる。B₂O₃の含有率の下限は、0.1質量%以上でありうる。B₂O₃の含有率の上限は、2質量%未満でありうるし、1.5質量%以下、1質量%以下、0.5質量%以下でありうる。B₂O₃の含有率の上限は、0.1質量%以下であってもよい。ガラス組成物はB₂O₃を実質的に含有しなくてもよい。

[0011] 酸化アルミニウム (A l₂O₃) は、ガラスの骨格を形成する成分である。また、A l₂O₃は、ガラス形成時の失透温度および粘度を調整する成分でもあり、ガラスの耐水性を向上させる成分である。一方で、過度のA l₂O₃の含有は、ガラスの耐酸性や耐アルカリ性を低下させる。A l₂O₃の含有率が5質量%

以上14質量%以下では、ガラスの製造が難しくなるようなガラスの失透温度の上昇が抑えられるとともに、ガラスの耐酸性や耐アルカリ性が高くなる。また、ガラスの融点が過度に高くなることなく、原料を熔融する際の均一性が増す。Al₂O₃の含有率の下限は、6質量%以上でありうるし、7質量%以上、8質量%以上、8.5質量%以上、9質量%以上、9.5質量%以上、10質量%以上、10.5質量%以上、11質量%以上、さらには11.1質量%以上でありうる。Al₂O₃の含有率の上限は、13質量%以下でありうるし、12.5質量%以下、12質量%未満、さらには11.9質量%以下でありうる。

[0012] B₂O₃およびAl₂O₃の含有率の和(B₂O₃+Al₂O₃)が5質量%以上16質量%未満では、失透温度の過度な上昇を抑制しながら、熔融ガラスの失透温度および粘度をガラスの製造に適した範囲とすることができる。また、この範囲ではガラスの耐アルカリ性を向上させることも可能となる。(B₂O₃+Al₂O₃)の下限は、6質量%以上でありうるし、7質量%以上、8質量%以上、9質量%以上、さらには10質量%以上でありうる。(B₂O₃+Al₂O₃)の上限は、15質量%以下、14質量%以下、さらには13質量%以下でありうる。

[0013] (CaO)

酸化カルシウム(CaO)は、ガラス形成時の失透温度および粘度を調整する成分である。また、CaOは、ヤング率を向上させる成分でもある。CaOの含有率が10質量%以上30質量%以下では、ヤング率を向上させるとともに、失透温度の過度な上昇を抑制しながらガラスの失透温度および熔融時の粘度を、ガラスの製造に適した範囲とすることができる。CaOの含有率の下限は、12質量%以上でありうるし、13質量%以上、14質量%以上、15質量%以上、16質量%以上、17質量%以上、さらには18質量%以上でありうる。CaOの含有率の上限は、28質量%以下でありうるし、27質量%以下、26質量%以下、さらには25質量%以下、特に24質量%以下でありうる。

[0014] (Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O)

アルカリ金属酸化物 (Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O) は、ガラス形成時の失透温度および粘度を調整する成分である。アルカリ金属酸化物の含有率の合計 ($\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) の値が0質量%以上4質量%以下では、失透温度の過度な上昇を抑制しながら、熔融ガラスの失透温度および粘度を、ガラスの製造に適した範囲とすることができる。また、ガラスの融点の上昇を抑え、ガラス原料のより均一な熔融を実施できながらも、ガラス転移温度が過度に低下することなく、高いガラスの耐熱性を確保できる。さらに、ガラスの耐酸性や耐アルカリ性が高くなる。一方で、過度のアルカリ金属酸化物の含有は、ガラスのヤング率やガラス繊維の弾性率を低下させる。 ($\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) の下限は、0質量%より大きくてもよいし、0.1質量%以上でありうる。 ($\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) の上限は、3質量%以下でありうるし、2質量%以下、2質量%未満でありうる。ガラス組成物の耐アルカリ性を特に重要視する場合は、 ($\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) の値を0.1質量%以下としてもよい。ガラス組成物はアルカリ金属酸化物を実質的に含有しなくてもよい。 Li_2O 、 Na_2O 、および K_2O のそれぞれは任意成分である。言い換えるとこれら各成分の含有率の下限は0であってもよい。

[0015] 酸化リチウム (Li_2O) の含有率の下限は、0.1質量%以上でありうるし、0.2質量%以上、0.3質量%以上、さらには0.4質量%以上でありうる。 Li_2O の含有率の上限は、4質量%以下でありうるし、3質量%以下、2質量%以下、1.5質量%以下、さらには1質量%以下でありうる。

[0016] 酸化ナトリウム (Na_2O) の含有率の下限は、0.1質量%以上でありうるし、0.2質量%以上でありうる。 Li_2O の含有率の上限は、4質量%以下でありうるし、3質量%以下、2質量%以下、1.5質量%以下、さらには1質量%以下でありうる。

[0017] 酸化カリウム (K_2O) の含有率の下限は、0.1質量%以上でありうるし、0.2質量%以上でありうる。 K_2O の含有率の上限は、4質量%以下でありうるし、3質量%以下、2質量%以下、1.5質量%以下、さらには1質

量%以下でありうる。

[0018] ($\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$)

ガラスの耐酸性向上の観点からは、 SiO_2 の含有率から Al_2O_3 の含有率を引いた値 ($\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$) の下限は、40質量%以上、41質量%以上、42質量%以上、43質量%以上、44質量%以上、45質量%以上、46質量%以上、47質量%以上、48質量%超、48.5質量%以上、49質量%超でありうるし、さらには49.5%以上でありうる。また、($\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$) の上限は、57質量%以下でありうるし、56質量%以下、55質量%以下、54質量%以下、53質量%以下、さらには52質量%以下でありうる。

[0019] ($\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$)

ガラスの耐酸性向上の観点からは、 SiO_2 の含有率から B_2O_3 の含有率を引いてさらに Al_2O_3 の含有率を引いた値 ($\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$) の下限は、38質量%以上、40質量%以上、41質量%以上、42質量%以上、43質量%以上、44質量%以上、45質量%以上、46質量%以上、47質量%以上、48質量%超、48.5質量%以上、49質量%超でありうるし、さらには49.5%以上でありうる。また、($\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$) の上限は、56質量%以下でありうるし、55質量%以下、54質量%以下、53質量%以下、52質量%以下、さらには51質量%以下でありうる。

[0020] ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$)

ガラスの耐アルカリ性に関し、 SiO_2 および Al_2O_3 の含有率の和 ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) の値が重要となる。ガラスの耐アルカリ性が向上する観点からは、($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) の下限は、55質量%以上が好ましく、58質量%以上、60質量%以上、62質量%以上、64質量%以上、65質量%以上、66質量%以上であってもよい。また、($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) の上限は、80質量%以下が好ましく、78質量%以下、76質量%以下、75質量%以下、74質量%以下、73質量%以下であってもよい。

[0021] ($\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$)

ガラスの耐アルカリ性に関し、 SiO_2 、 B_2O_3 および Al_2O_3 の含有率の合計 ($\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$) の値が重要となる。ガラスの耐アルカリ性が向上する観点からは、($\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$) の下限は、55質量%以上が好ましく、58質量%以上、60質量%以上、62質量%以上、64質量%以上、65質量%以上、66質量%以上であってもよい。また、($\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$) の上限は、80質量%以下が好ましく、78質量%以下、76質量%以下、75質量%以下、74質量%以下、73質量%以下であってもよい。

[0022] (MgO)

ガラス組成物は酸化マグネシウム (MgO) をさらに含有しうる。 MgO は、ガラス形成時の失透温度および粘度を調整する成分である。また、 MgO は、ヤング率を向上させる成分でもある。一方で、過度の MgO の含有はガラスの耐アルカリ性を低下させる。 MgO の含有率の下限は、0.1質量%以上でありうるし、0.5質量%以上、1質量%以上、1.5質量%以上、さらには2質量%以上でありうる。 MgO の含有率の上限は、10質量%以下でありうるし、8質量%以下、6質量%以下、5質量%以下、4.5質量%以下、4質量%以下でありうる。

[0023] ($\text{MgO} + \text{CaO}$)

ガラスの熔融性や成形性に関し、 MgO および CaO の含有率の和 ($\text{MgO} + \text{CaO}$) の値が重要となる。ガラスの製造に適した熔融性や成形性を得る観点からは、($\text{MgO} + \text{CaO}$) の下限は、15質量%以上が好ましく、16質量%以上、17質量%以上、18質量%以上、19質量%以上、20質量%以上、21質量%以上、22質量%以上の順により好ましい。また、($\text{MgO} + \text{CaO}$) の上限は、40質量%以下が好ましく、35質量%以下、32質量%以下、30質量%以下、29質量%以下、28質量%以下の順により好ましい。

[0024] (SrO)

ガラス組成物は酸化ストロンチウム (SrO) をさらに含有しうる。 Sr

Oは、ガラス形成時の失透温度および粘度を調整する成分である。一方で、過度のSrOの含有はガラスの耐酸性を低下させる。SrOの含有率の下限は、0.1質量%以上でありうるし、0.5質量%以上、1質量%以上、2質量%以上、3質量%以上、4質量%以上、5質量%以上、6質量%以上、7質量%以上、さらには8質量%以上でありうる。SrOの含有率の上限は、25質量%以下でありうるし、20質量%以下、15質量%以下、12質量%以下、10質量%以下、8質量%以下、6質量%以下、5質量%以下でありうる。SrOの含有率の上限は、2質量%以下であってもよく、1.5質量%以下、1質量%以下、0.5質量%以下、さらには0.1質量%以下であってもよい。ガラス組成物はSrOを実質的に含有しなくてもよい。

[0025] (MgO+CaO+SrO)

ガラスの熔融性や成形性に関し、MgO、CaOおよびSrOの含有率の合計(MgO+CaO+SrO)の値が重要となる。ガラスの製造に適した熔融性や成形性を得る観点からは、(MgO+CaO+SrO)の下限は、1.5質量%以上が好ましく、1.8質量%以上、2.0質量%以上、2.1質量%以上、2.2質量%以上、2.3質量%以上、2.4質量%以上、2.5質量%以上、2.6質量%以上、2.7質量%以上、2.8質量%以上の順により好ましい。また、(MgO+CaO+SrO)の上限は、4.0質量%以下が好ましく、3.8質量%以下、3.6質量%以下、3.5質量%以下、3.4質量%以下の順により好ましい。

[0026] (BaO)

ガラス組成物は酸化バリウム(BaO)をさらに含有しうる。BaOは、ガラス形成時の失透温度および粘度を調整する成分である。一方で、過度のBaOの含有はガラスの耐酸性を低下させる。BaOの含有率の上限は、1.0質量%以下でありうるし、0.5質量%以下、0.2質量%以下、0.1質量%以下、さらには0.05質量%以下でありうる。ガラス組成物はBaOを実質的に含有しなくてもよい。

[0027] (MgO+CaO+SrO+BaO)

ガラスの熔融性や成形性に関し、MgO、CaO、SrOおよびBaOの含有率の合計(MgO+CaO+SrO+BaO)の値が重要となる。ガラスの製造に適した熔融性や成形性を得る観点からは、(MgO+CaO+SrO+BaO)の下限は、15質量%以上が好ましく、18質量%以上、20質量%以上、21質量%以上、22質量%以上、23質量%以上、24質量%以上、25質量%以上、26質量%以上、27質量%以上、28質量%以上の順により好ましい。また、(MgO+CaO+SrO+BaO)の上限は、40質量%以下が好ましく、38質量%以下、36質量%以下、35質量%以下、34質量%以下の順により好ましい。

[0028] (ZnO)

ガラス組成物は酸化亜鉛(ZnO)をさらに含有しうる。ZnOは、ガラス形成時の失透温度および粘度を調整する成分である。ただしZnOは、その原料が相対的に高価でもあるため、多量に含有させると原料コストの上昇を招く。ZnOの含有率の上限は、10質量%以下でありうるし、5質量%以下、2質量%以下、1.5質量%以下、1質量%以下、0.5質量%以下、さらには0.1質量%以下でありうる。ガラス組成物はZnOを実質的に含有しなくてもよい。

[0029] (TiO₂)

ガラス組成物は二酸化チタン(TiO₂)をさらに含有しうる。TiO₂は、ガラスの熔融性および化学的耐久性を向上させ、ガラスの紫外線吸収特性を向上させる成分である。また、適量のTiO₂は、ガラスの耐酸性や耐水性を向上させる。ただしTiO₂は、その原料が相対的に高価でもあるため、多量に含有させると原料コストの上昇を招く。TiO₂の含有率の下限は、0.1質量%以上でありうる。TiO₂の含有率の上限は、10質量%以下でありうるし、8質量%以下、7質量%以下、6質量%以下、5質量%以下、2質量%未満、1質量%以下、0.5質量%以下、0.3質量%以下、さらには0.2質量%以下でありうる。ガラス組成物はTiO₂を実質的に含有しなくてもよい。TiO₂の含有率の下限は、0.5質量%以上であってもよく、1質

量%以上、1.5質量%以上、1.6質量%以上、2質量%以上、3質量%以上、4質量%以上、5質量%以上、5質量%超、さらには5.1質量%以上であってもよい。

[0030] (ZrO₂)

酸化ジルコニウム (ZrO₂) は、ガラス形成時の失透温度および粘度を調整する成分である。また、ZrO₂は、ガラスの耐酸性や耐アルカリ性を向上させる成分である。ただしZrO₂は、その原料が相対的に高価でもあるため、多量に含有させると原料コストの上昇を招く。ZrO₂の含有率が高いと、作業温度も上昇する。また、ZrO₂の含有率の下限は、0.1質量%以上でありうる。ZrO₂の含有率の上限は、6質量%未満でありうるし、5質量%以下、4質量%以下、3質量%以下、2質量%以下、1質量%以下、0.5質量%以下、さらには0.1質量%以下でありうる。ガラス組成物はZrO₂を実質的に含有しなくてもよい。ZrO₂の含有率の下限は、0.5質量%以上であってもよく、1質量%以上、2質量%以上、さらには3質量%以上であってもよい。

[0031] (Fe)

ガラス組成物は酸化鉄をさらに含有しうる。鉄 (Fe) は、通常、Fe²⁺またはFe³⁺の状態が存在する。Fe³⁺はガラスの紫外線吸収特性を高める成分であり、Fe²⁺はガラスの熱線吸収特性を高める成分である。Feは、意図的に含ませなくとも、工業用原料により不可避免的に混入する場合がある。Feの含有量が少なければ、ガラスの着色を防止することができる。Feの含有率の上限は、T-Fe₂O₃により表示して5質量%以下でありうるし、4質量%以下、3質量%以下、2質量%以下、1質量%以下、0.5質量%以下、0.4質量%以下、0.3質量%以下、0.2質量%以下、さらには0.1質量%以下、0.1質量%未満、0.08質量%以下、0.05質量%以下、0.04質量%以下、さらには0.03質量%以下でありうる。Feの含有率の下限は、T-Fe₂O₃により表示して0.01質量%以上、0.05質量%以上、0.1質量%以上、さらに0.2質量%以上でありうる。特にア

ルカリ金属酸化物の含有率が低いガラス組成において、微量の酸化鉄はガラスの清澄の促進に寄与しうる。

[0032] (F₂、Cl₂)

ガラス組成物はフッ素 (F₂) および塩素 (Cl₂) をさらに含有しうる。F₂ は、揮発し易いため、熔融時に飛散する可能性があるとともに、ガラス中の含有量を管理し難いという問題もある。F₂の含有率の上限は、5質量%以下でありうるし、2質量%以下、1質量%以下、0.5質量%以下、0.2質量%以下、さらには0.1質量%以下でありうる。ガラス組成物はF₂を実質的に含有しなくてもよい。

[0033] Cl₂は、揮発し易いため、熔融時に飛散する可能性があるとともに、ガラス中の含有量を管理し難いという問題もある。Cl₂の含有率の上限は、5質量%以下でありうるし、2質量%以下、1質量%以下、0.5質量%以下、0.2質量%以下、さらには0.1質量%未満でありうる。ガラス組成物はCl₂を実質的に含有しなくてもよい。

[0034] (その他の成分)

ガラス組成物は、その他の成分として、P₂O₅、Sc₂O₃、Y₂O₃、La₂O₃、CeO₂、Pr₂O₃、Nd₂O₃、Pm₂O₃、Sm₂O₃、Eu₂O₃、Gd₂O₃、Tb₂O₃、Dy₂O₃、Ho₂O₃、Er₂O₃、Tm₂O₃、Yb₂O₃、Lu₂O₃、WO₃、Nb₂O₅、Y₂O₃、MoO₃、Ta₂O₅、MnO₂およびCr₂O₃から選ばれる少なくとも1種を、それぞれ0質量%以上5質量%以下の含有率で含有しうる。これらの成分の許容される含有率は、それぞれについて2質量%未満でありうるし、1質量%未満、0.5質量%未満、さらには0.1質量%未満でありうる。これらの成分の許容される含有率の合計は、5質量%以下でありうるし、2質量%未満、1質量%未満、0.5質量%未満、さらには0.1質量%未満でありうる。ただし、上記その他の成分は、それぞれ実質的に含有されていなくてもよい。また、ライタノイド (La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu) の酸化物は、実質的に含有されていなくてもよい。

- [0035] また、ガラス組成物は、添加物として、 SO_3 、 Br_2 、 I_2 、 SnO_2 、 As_2O_3 および Sb_2O_3 から選ばれる少なくとも1種を、それぞれ0質量%以上1質量%以下の含有率で含有しうる。これらの成分の許容される含有率は、それぞれについて0.5質量%未満でありうるし、0.2質量%未満、さらには0.1質量%未満でありうる。これらの成分の許容される含有率の合計は、1質量%以下でありうるし、0.5質量%未満、0.2質量%未満、さらには0.1質量%未満でありうる。ただし、上記その他の成分は、それぞれ実質的に含有されていなくてもよい。
- [0036] ガラス組成物は、 H_2O 、 OH 、 H_2 、 CO_2 、 CO 、 He 、 Ne 、 Ar および N_2 を、それぞれ0質量%以上0.1質量%以下の含有率で含有しうる。これらの成分の許容される含有率は、それぞれについて0.05質量%未満でありうるし、0.03質量%未満、さらには0.01質量%未満でありうる。これらの成分の許容される含有率の合計は、0.1質量%以下でありうるし、0.05質量%未満、0.03質量%未満、さらには0.01質量%未満でありうる。ただし、上記その他の成分は、それぞれ実質的に含有されていなくてもよい。
- [0037] ガラス組成物は、微量の貴金属元素を含有していてもよい。例えば、 Pt 、 Rh 、 Au 、 Os などの貴金属元素を、それぞれ0質量%以上0.1質量%以下の含有率で含むことができる。これらの成分の許容される含有率は、それぞれについて0.1質量%未満でありうるし、0.05質量%未満、0.03質量%未満、さらには0.01質量%未満でありうる。これらの成分の許容される含有率の合計は、0.1質量%以下でありうるし、0.05質量%未満、0.03質量%未満、さらには0.01質量%未満でありうる。ただし、上記その他の成分は、それぞれ実質的に含有されていなくてもよい。
- [0038] ガラス組成物は、 CuO を実質的に含有しない組成でありうる。また、ガラス組成物は、 CoO を実質的に含有しない組成でありうる。さらに、ガラス組成物は、 PbO を実質的に含有しない組成でありうる。また、ガラス組

成物は、NiOを実質的に含有しない組成でありうる。

[0039] 本実施形態のガラス組成物は、質量%表示で以下の成分を含有し、さらに、次段落以降に同様に質量%表示で記載する好ましい組成を有しうる。

$$50 \leq \text{SiO}_2 \leq 65、$$

$$0 \leq \text{B}_2\text{O}_3 < 2、$$

$$5 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 14、$$

$$10 \leq \text{CaO} \leq 30、$$

$$0 \leq (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \leq 4、$$

$$0 \leq \text{ZrO}_2 \leq 7$$

[0040] $50 \leq \text{SiO}_2 \leq 65、$

$$0 \leq \text{B}_2\text{O}_3 < 2、$$

$$5 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 14、$$

$$1 \leq \text{MgO} \leq 10、$$

$$15 \leq \text{CaO} \leq 30、$$

$$0 \leq \text{ZrO}_2 \leq 7、$$

$$0 \leq \text{T-Fe}_2\text{O}_3 \leq 5、$$

の成分を含有し、アルカリ金属酸化物を実質的に含有しない組成。

ここで、アルカリ金属酸化物の含有率は、Li₂O、Na₂O、およびK₂Oの含有率の合計により定まる。

[0041] $50 \leq \text{SiO}_2 \leq 65、$

$$0 \leq \text{B}_2\text{O}_3 < 2、$$

$$5 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 14、$$

$$1 \leq \text{MgO} \leq 10、$$

$$15 \leq \text{CaO} \leq 30、$$

$$0 \leq (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \leq 4、$$

$$0 \leq \text{ZrO}_2 \leq 7、$$

$$0 \leq \text{T-Fe}_2\text{O}_3 \leq 5、$$

の成分を含有する組成。

[0042] $50 \leq \text{SiO}_2 \leq 65$ 、
 $0 \leq \text{B}_2\text{O}_3 < 2$ 、
 $5 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 14$ 、
 $10 \leq \text{CaO} \leq 30$ 、
 $1 \leq \text{SrO} \leq 20$ 、
 $0 \leq (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \leq 4$ 、
 $0 \leq \text{ZrO}_2 \leq 7$ 、
 $0 \leq \text{Tf}_2\text{O}_3 \leq 5$

の成分を含有する組成。

[0043] $50 \leq \text{SiO}_2 \leq 65$ 、
 $0 \leq \text{B}_2\text{O}_3 < 2$ 、
 $5 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 14$ 、
 $10 \leq \text{CaO} \leq 30$ 、
 $0 \leq (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \leq 4$ 、
 $0.1 \leq \text{TiO}_2 \leq 10$ 、
 $0 \leq \text{ZrO}_2 \leq 7$ 、
 $0 \leq \text{Tf}_2\text{O}_3 \leq 5$ 、

の成分を含有する組成。

[0044] $50 \leq \text{SiO}_2 \leq 65$ 、
 $0 \leq \text{B}_2\text{O}_3 < 2$ 、
 $5 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 14$ 、
 $10 \leq \text{CaO} \leq 30$ 、
 $0 \leq (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \leq 4$ 、
 $0.1 \leq \text{ZrO}_2 \leq 7$ 、
 $0 \leq \text{Tf}_2\text{O}_3 \leq 5$ 、

の成分を含有し、 TiO_2 を実質的に含有しない組成。

[0045] $50 \leq \text{SiO}_2 \leq 65$ 、
 $0 \leq \text{B}_2\text{O}_3 < 2$ 、

$$5 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 14、$$

$$10 \leq \text{CaO} \leq 30、$$

$$0 \leq (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \leq 4、$$

$$0.1 \leq \text{TiO}_2 \leq 10、$$

$$0 \leq \text{T-Fe}_2\text{O}_3 \leq 5、$$

の成分を含有し、 ZrO_2 を実質的に含有しない組成。

[0046] 以上の各組成において、 B_2O_3 を実質的に含有しない組成。

$$[0047] \quad 50 \leq \text{SiO}_2 \leq 65、$$

$$0.1 \leq \text{B}_2\text{O}_3 < 2、$$

$$5 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 14、$$

$$0.1 \leq \text{MgO} \leq 10、$$

$$15 \leq \text{CaO} \leq 30、$$

$$0 \leq (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \leq 4、$$

$$0 \leq \text{ZrO}_2 \leq 7、$$

$$0 \leq \text{T-Fe}_2\text{O}_3 \leq 5、$$

の成分を含有する組成。

[0048] 以上の各組成において、 $0 \leq \text{ZnO} \leq 2$ 、がさらに成立する組成。

[0049] 以上の各組成において、 $48 \leq (\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3) \leq 57$ 、が成立する組成。これが成立するガラス組成は耐酸性の向上に適している。 $(\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3)$ は、質量基準で SiO_2 の含有率から Al_2O_3 の含有率を差し引いた値である。 $(\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3)$ の下限は49であってもよく、その上限は55であってもよい。

[0050] 以上の各組成（ただし、 TiO_2 を実質的に含有しない組成を除く）において、 $0.1 \leq \text{TiO}_2 \leq 2$ 、がさらに成立する組成。

[0051] <特性>

本実施形態のガラス組成物がとりうる特性について、以下、説明する。

(熔融特性)

熔融ガラスの粘度が $1000 \text{ dPa} \cdot \text{sec}$ (1000 poise) とな

るときの温度は、当該ガラスの作業温度と呼ばれ、ガラスの成形に最も適する温度である。ガラス繊維を製造する場合、ガラスの作業温度が1100℃以上であれば、ガラス繊維径のばらつきを小さくできる。作業温度が1290℃以下であれば、ガラスを熔融する際の燃料費を低減でき、ガラス製造装置が熱による腐食を受け難くなり、装置寿命が延びる。作業温度の下限は、1100℃以上でありうるし、1120℃以上、1140℃以上、1150℃以上、1160℃以上、1170℃以上、1180℃以上、さらには1200℃以上でありうる。作業温度の上限は、1290℃以下でありうるし、1270℃以下、1260℃以下、さらには1250℃以下でありうる。

[0052] 作業温度から失透温度を差し引いた温度差 ΔT が大きいほど、ガラス成形時に失透が生じ難く、均質なガラスを高い歩留りで製造できる。 ΔT は0℃以上でありうるし、10℃以上、20℃以上、30℃以上、40℃以上、さらには50℃以上でありうる。一方、 ΔT が200℃以下であれば、ガラス組成の調整が容易になる。 ΔT は200℃以下でありうるし、180℃以下、さらには160℃以下でありうる。なお、失透温度は、熔融ガラス素地中に結晶が生成し、成長しはじめるときの温度である。

[0053] ガラス繊維のうち、ガラス長繊維は、例えば、熔融ガラス素地を窯槽底部に設けられたブッシングのノズルより引き出し、巻取機により連続的に巻き取り、繊維状に紡糸することにより製造される。ガラス短繊維は、例えば、熔融ガラス素地を窯槽底部より高速回転させたスピナーに流し出し、遠心力によりスピナー側面に設けられた穴から飛び出した繊維状のガラスを、ガスジェット等の圧力でさらに細く引き延ばすことにより製造される。これらの製造工程を勘案すると、ガラス組成物は、熔融性に優れていて成形性が良好であること、適正な温度-粘度特性を持つこと、および作業温度よりも失透温度が低いことが望ましい。

[0054] (ヤング率)

ガラス繊維は、該ガラス繊維を形成するガラス組成物のヤング率が高いほど弾力性が良く、ガラス繊維強化セメントを始めとする、ガラス繊維により

強化された無機系硬化体の機械特性が向上する。ここで、ヤング率（GPa）は、通常の超音波法により、ガラス中を伝播する弾性波の縦波速度と横波速度とを測定し、別にアルキメデス法により測定したガラスの密度とから求めることができる。このヤング率の下限は85 GPa以上でありうるし、86 GPa以上、87 GPa以上、88 GPa以上、さらには89 GPa以上でありうる。ヤング率の上限は好ましくは100 GPa以下でありうるし、99 GPa以下、98 GPa以下、97 GPa以下、96 GPa以下、さらには95 GPa以下でありうる。本実施形態のガラス組成物は、後述する実施例および比較例から把握できるとおり、EガラスやARガラスと比較して、高いヤング率を有しうる。

[0055] （化学的耐久性）

無機系硬化体の補強用途における化学的耐久性の指標としては、耐酸性および耐アルカリ性が適切である。

耐酸性の指標としては、後述する質量減少率 ΔW_1 が採用され、この ΔW_1 が小さいほど耐酸性が高いことを示す。ガラス繊維をセメントやケイ酸カルシウム板などの補強材として用いる場合、ガラス繊維の ΔW_1 は5.0質量%以下であることが好ましい。本実施形態のガラス組成物の ΔW_1 は、5.0質量%以下でありうるし、4.5質量%以下、4.0質量%以下、3.5質量%以下、さらには3.0質量%以下でありうる。本実施形態により実現できる ΔW_1 は、例えば、0.01～5.0質量%である。

[0056] 耐アルカリ性の指標としては、後述する質量減少率 ΔW_2 が採用され、この ΔW_2 が小さいほど耐アルカリ性が高いことを示す。ガラス繊維をセメントやケイ酸カルシウム板などの補強材として用いる場合、ガラス繊維の ΔW_2 は10.0質量%以下であることが好ましい。本実施形態のガラス組成物の ΔW_2 は、10.0質量%以下でありうるし、9.0質量%以下、8.0質量%以下、7.0質量%以下、さらには6.0質量%以下でありうる。本実施形態により実現できる ΔW_2 は、例えば、0.1～10.0質量%である。

[0057] このような化学的耐久性に優れたガラス組成物により構成されるガラス織

維は、セメント、モルタル、コンクリートやケイ酸カルシウム板などの補強材等に好適に使用することができる。この用途では、耐アルカリ性が重視されてきたが、化学工場や下水道関連施設などにおける酸性度の高い環境下での使用や、酸性雨への暴露を考慮すると、耐酸性も重視することが望ましい。

[0058] <ガラス繊維>

本実施形態のガラス繊維は、上述したガラス組成物により構成される。本実施形態のガラス繊維は、ガラス長繊維であってもガラス短繊維であってもよい。ガラス長繊維は、粘度を制御したガラス融液をノズルから流出させ、巻き取り機によって巻き取って製造される。この連続繊維は、使用時に適切な長さに切断される。ガラス短繊維は、高圧空気、遠心力等によってガラス融液を吹き飛ばしながら製造される。ガラス短繊維は、綿状の形態を有しているためにグラスウールと呼ばれることもある。

[0059] ガラス繊維の平均繊維径は、例えば0.1~50 μm である。ガラス繊維の平均繊維径は、平均繊維径は0.1 μm 以上、0.2 μm 以上、0.3 μm 以上、0.4 μm 以上、さらには0.5 μm 以上であってもよく、50 μm 以下、40 μm 以下、30 μm 以下、25 μm 以下であってもよい。ガラス長繊維の場合、平均繊維径は1 μm 以上、2 μm 以上、3 μm 以上、4 μm 以上、さらには5 μm 以上であってもよい。ガラス短繊維の場合、平均繊維径は10 μm 以下、5 μm 以下、4 μm 以下、3 μm 以下、2 μm 以下、さらには1 μm 以下であってもよい。

[0060] <無機系硬化体>

本実施形態の無機系硬化体は、上記で説明したガラス繊維を含む。すなわち、本実施形態の無機系硬化体は、ガラス繊維によって補強されている。無機系硬化体は、例えば、セメント、モルタル、コンクリート、ケイ酸カルシウム板、石膏である。ただし、無機系硬化体は、硬化を伴う製法によって製造されうるものであれば、上記以外であってもよい。硬化は、例えば、原料に水を加えて調製したスラリーを混練することにより、或いはオートクレー

ブを用いて実施される。無機系硬化体は、ガラス繊維を除く残余が無機物を主成分とする限り、有機物を含んでいてもよい。

[0061] 以下、実施例および比較例を挙げて本発明の実施形態をさらに具体的に説明する。

(実施例および比較例)

表1～4に示した組成となるように、珪砂等の通常のガラス原料を調合し、実施例および比較例毎にガラス原料のバッチを作製した。電気炉を用いて、各バッチを1500～1600℃まで加熱して溶融させ、組成が均一になるまで約4時間そのまま維持した。その後、溶融したガラス（ガラス溶融物）の一部を鉄板上に流し出し、電気炉中で室温まで徐冷し、バルクとしてのガラス組成物（板状物、ガラス試料）を得た。

[0062] 特性の評価法を以下に説明する。

(作業温度)

得られたガラス組成物について、通常の白金球引き上げ法により粘度と温度との関係を調べ、その結果から作業温度を求めた。ここで、白金球引き上げ法とは、溶融ガラス中に白金球を浸し、その白金球を等速運動で引き上げる際の負荷荷重（抵抗）と、白金球に働く重力および浮力などとの関係を、微小の粒子が流体中を沈降する際の粘度と落下速度との関係を示したストークス（Stokes）の法則にあてはめることにより、粘度を測定する方法である。

[0063] (失透温度)

粒子径1.0～2.8mmの大きさに粉砕したガラス組成物を白金ボートに入れ、温度勾配（800～1400℃）を設けた電気炉中で2時間保持し、結晶の出現した位置に対応する電気炉の最高温度から失透温度を求めた。ガラスが白濁して結晶が観察できない場合は、白濁の出現した位置に対応する電気炉の最高温度を失透温度とした。ここで、粒子径は、ふるい分け法により測定された値である。なお、電気炉内の場所に応じて異なる温度（電気炉内の温度分布）は、予め測定されており、電気炉内の所定の場所に置かれ

たガラス組成物は、予め測定された、当該所定の場所の温度で加熱される。
温度差 ΔT は、作業温度から失透温度を差し引いた温度差である。

[0064] (ヤング率)

ヤング率 E は、通常の超音波法により、ガラス中を伝播する弾性波の縦波速度 v_l と横波速度 v_t を測定し、別にアルキメデス法により測定したガラスの密度 ρ から、 $E = 3 \rho \cdot v_l^2 \cdot (v_l^2 - 4 / 3 \cdot v_t^2) / (v_l^2 - v_t^2)$ の式により求めた。

[0065] (引張弾性率)

得られたガラス組成物（バルク）を用いてガラス単繊維（フィラメント）を作製した。すなわち、ガラス組成物（バルク）を電気炉で再熔融した後、冷却しながらペレットに成形した。このペレットを用いて、直径が $15 \mu\text{m}$ であるガラス単繊維を作製した。得られたガラス繊維について、引張弾性率を日本産業規格（JIS）の「炭素繊維—単繊維の引張特性の試験方法 R 7606 : 2000」に準拠した方法により測定した。

[0066] (化学的耐久性)

・耐酸性

直径 $15 \mu\text{m}$ のガラス単繊維を長さ 20mm に切断し、ガラスの比重と同じグラム数量り取り、このガラス繊維を 80°C 、 10 質量%の硫酸水溶液 100mL に 24 時間浸漬した場合の質量減少率を求め、この質量減少率を ΔW_1 とした。

・耐アルカリ性

直径 $15 \mu\text{m}$ のガラス単繊維を長さ 20mm に切断し、ガラスの比重と同じグラム数量り取り、このガラス繊維を 80°C 、 10 質量%の水酸化ナトリウム水溶液 100mL に 24 時間浸漬した場合の質量減少率を求め、この質量減少率を ΔW_2 とした。

なお、上記質量減少率は、浸漬前の質量を W_a 、浸漬後の質量を W_b として、以下の式に基づいて算出した。

$$\text{質量減少率 (\%)} = \{ (W_a - W_b) / W_a \} \times 100$$

[0067] これらの測定結果を表1～4に示した。なお、表中のガラス組成は、すべて質量%で表示した値である。

[0068] [表1]

成分/物性	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
SiO ₂	57.79	59.12	58.48	60.47	61.15	61.55	61.55	61.47	61.41	61.97	61.61
B ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	10.77	11.02	10.90	7.66	11.13	11.20	11.20	11.18	11.17	11.19	11.30
MgO	3.24	3.32	3.38	3.28	3.09	3.21	3.21	3.21	3.16	3.04	4.42
CaO	18.84	21.98	20.63	19.09	22.17	23.05	23.05	23.20	22.70	21.79	20.29
SrO	8.17	3.34	6.61	8.28	-	-	-	-	-	-	-
Li ₂ O	-	-	-	-	-	0.19	0.09	-	-	0.27	0.79
Na ₂ O	0.39	0.40	-	0.40	0.37	-	0.39	0.39	0.37	0.56	-
K ₂ O	0.30	0.30	-	0.30	0.28	0.29	-	0.29	0.29	0.29	-
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	0.69	0.70	-	0.70	0.65	0.48	0.48	0.68	0.66	1.12	0.79
TiO ₂	0.25	0.26	-	0.26	1.55	0.25	0.25	-	0.90	0.89	1.59
ZrO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T-Fe ₂ O ₃	0.25	0.26	-	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	-	-	-
F ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ヤング率 [GPa]	89	90	91	88	89	89	89	89	89	89	92
失透温度 [°C]	1195	1207	1186	1219	1202	1211	1220	1216	1214	1205	1226
作業温度 [°C]	1235	1228	1240	1239	1253	1243	1252	1253	1258	1253	1233
ΔT [°C]	40	21	54	20	51	32	32	37	44	48	7
繊維径 [μm]	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
引張弾性率 [GPa]	81	81	79	77	80	77	79	85	81	81	78
耐酸性 ΔW ₁ [%]	1.16	1.40	2.61	0.48	0.58	0.51	0.71	0.68	0.61	0.69	0.43
耐アルカリ性 ΔW ₂ [%]	2.63	2.59	4.07	2.68	3.22	2.40	2.39	2.87	2.89	3.11	2.22

[0069] [表2]

成分/物性	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22
SiO ₂	60.69	61.51	61.66	61.59	57.56	60.77	58.07	59.27	57.77	64.58	64.63
B ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	11.31	11.28	11.22	11.29	12.54	12.61	12.65	12.91	12.58	11.30	11.30
MgO	3.33	3.20	3.16	3.20	2.75	3.15	3.55	8.93	3.51	2.81	2.05
CaO	23.88	22.96	22.68	23.00	19.73	17.49	19.71	12.76	19.48	20.12	20.44
SrO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Li ₂ O	0.79	0.79	0.36	0.79	0.19	0.19	0.19	0.20	-	1.19	1.58
Na ₂ O	-	-	0.38	-	-	0.40	0.40	0.41	-	-	-
K ₂ O	-	-	0.28	-	0.60	-	-	-	-	-	-
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	0.79	0.79	1.02	0.79	0.79	0.59	0.59	0.61	-	1.19	1.58
TiO ₂	-	-	-	0.13	6.63	5.39	5.40	5.52	6.66	-	-
ZrO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T-Fe ₂ O ₃	-	0.26	0.26	-	-	-	0.03	-	-	-	-
F ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ヤング率 [GPa]	93	91	90	92	92	91	93	95	91	90	90
失透温度 [°C]	1210	1205	1213	1207	1227	1230	1192	1209	1220	1205	1182
作業温度 [°C]	1214	1221	1242	1219	1234	1283	1229	1248	1236	1258	1246
ΔT [°C]	4	16	29	12	7	53	37	39	16	53	64
繊維径 [μm]	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
引張弾性率 [GPa]	79	76	78	83	85	84	81	87	84	86	76
耐熱性 ΔW ₁ [%]	1.21	0.62	0.99	0.31	3.48	0.63	1.99	0.88	2.76	0.98	0.55
耐アルカリ性 ΔW ₂ [%]	2.36	2.25	3.11	2.24	5.35	4.38	3.99	4.51	3.96	3.45	4.42

[0070]

[表3]

成分/物性	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30	実施例 31	実施例 32	実施例 33
SiO ₂	64.73	60.00	62.15	60.77	61.18	60.67	60.61	60.43	60.80	60.79	63.48
B ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	1.14	1.14	1.15	1.15	1.15
Al ₂ O ₃	11.41	11.18	11.22	11.24	11.22	11.22	11.21	11.18	11.24	11.24	11.28
MgO	2.63	3.33	3.26	3.43	3.35	3.41	3.31	3.16	3.18	3.18	2.05
CaO	18.83	23.92	23.37	24.56	23.99	24.45	23.73	22.68	22.81	22.81	20.35
SrO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Li ₂ O	2.40	-	-	-	-	-	-	-	0.55	0.45	1.58
Na ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	1.13	-	0.38	-
K ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	0.28	0.28	-	-
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	2.40	-	-	-	-	-	-	1.41	0.82	0.83	1.58
TiO ₂	-	1.57	-	-	0.26	-	-	-	-	-	-
ZrO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T-F e ₂ O ₃	-	-	-	-	-	0.26	-	-	-	-	0.11
F ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ヤング率 [GPa]	91	90	89	90	90	90	89	88	90	91	90
失透温度 [°C]	1150	1224	1263	1228	1200	1224	1226	1197	1184	1182	1173
作業温度 [°C]	1213	1230	1271	1247	1255	1247	1241	1231	1218	1218	1228
ΔT [°C]	63	6	8	19	55	23	15	34	34	36	55
繊維径 [μm]	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
引張弾性率 [GPa]	87	79	83	86	79	83	77	76	79	85	84
耐酸性 ΔW ₁ [%]	0.48	1.31	0.70	0.72	1.03	1.49	2.26	2.27	1.99	1.60	0.67
耐アルカリ性 ΔW ₂ [%]	5.22	1.93	1.89	1.66	1.86	1.81	1.82	4.40	2.58	2.40	3.88

[0071] [表4]

成分/物性	実施例 34	実施例 35	実施例 36	実施例 37	実施例 38	実施例 39	実施例 40	実施例 41	比較例 1	比較例 2
SiO ₂	59.84	64.65	63.37	52.33	56.39	56.57	59.65	60.46	54.83	62.50
B ₂ O ₃	1.70	0.58	1.15	-	-	-	-	-	5.95	-
Al ₂ O ₃	11.15	11.40	11.26	10.09	7.37	8.97	10.12	10.26	14.52	0.50
MgO	3.03	2.57	2.05	3.12	3.26	3.27	3.07	3.20	0.38	-
CaO	21.72	18.41	20.35	12.46	16.44	16.49	22.05	22.93	22.80	5.70
SrO	-	-	-	18.36	12.75	12.80	-	-	-	-
Li ₂ O	0.36	2.39	1.43	-	-	-	-	-	-	-
Na ₂ O	0.37	-	0.20	-	-	-	0.28	0.28	0.49	14.20
K ₂ O	0.28	-	0.16	-	-	-	0.50	0.50	0.30	0.30
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	1.01	2.39	1.79	-	-	-	0.78	0.78	0.79	14.50
TiO ₂	1.55	-	-	-	-	-	0.49	0.48	-	-
ZrO ₂	-	-	-	3.64	3.79	1.90	-	-	-	16.80
T-Fe ₂ O ₃	-	-	0.03	-	-	-	3.84	1.89	0.25	-
F ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	0.48	-
ヤング率 [GPa]	90	92	90	91	91	88	88	89	83	84
失透温度 [°C]	1184	1162	1180	1170	1195	1194	1178	1224	1090	1152
作業温度 [°C]	1210	1210	1223	1248	1245	1240	1231	1239	1205	1295
ΔT [°C]	26	48	43	78	50	46	53	15	115	143
繊維径 [μm]	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
引張弾性率 [GPa]	80	83	80	79	87	76	79	84	72	74
耐酸性 ΔW ₁ [%]	2.35	0.26	0.76	2.01	0.51	0.96	0.89	1.16	>5.00	0.36
耐アルカリ性 ΔW ₂ [%]	3.00	5.09	4.52	1.82	1.70	1.69	3.20	2.84	6.97	1.82

[0072] 実施例 1 ~ 41 からは、ヤング率 88 ~ 95 GPa、引張弾性率 76 ~ 8

7 GPa、作業温度 1210～1283℃、 ΔT （作業温度－失透温度）4～78℃、 ΔW_1 0.26～3.48質量%、 ΔW_2 1.66～5.35質量%の結果が得られた。

[0073] 比較例1のガラス組成物はEガラス組成を有する。Eガラスは、耐酸性（ ΔW_1 ）に劣り、ヤング率および引張弾性率においてもやや劣る。比較例2のガラス組成物はARガラス（耐アルカリ性ガラス）組成を有する。ARガラスは、多量のZrO₂を要することから原料コストが高く、かつ作業温度も高く、そうであるのにヤング率および引張弾性率において実施例を上回る結果が得られなかった。

請求の範囲

[請求項1]

無機系硬化体用ガラス繊維であって、
質量%で表示して、

$$50 \leq \text{SiO}_2 \leq 65、$$

$$0 \leq \text{B}_2\text{O}_3 < 2、$$

$$5 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 14、$$

$$10 \leq \text{CaO} \leq 30、$$

$$0 \leq (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \leq 4、$$

$$0 \leq \text{ZrO}_2 \leq 7、$$

の成分を含有するガラス組成物を含む、ガラス繊維。

[請求項2]

前記ガラス組成物が、質量%で表示して、 $0 \leq \text{T-Fe}_2\text{O}_3 \leq 5、$
の成分を含有する、請求項1に記載のガラス繊維。

ただし、 $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ は、 Fe_2O_3 に換算した全酸化鉄である。

[請求項3]

前記ガラス組成物が、質量%で表示して、

$$50 \leq \text{SiO}_2 \leq 65、$$

$$0 \leq \text{B}_2\text{O}_3 < 2、$$

$$5 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 14、$$

$$1 \leq \text{MgO} \leq 10、$$

$$15 \leq \text{CaO} \leq 30、$$

$$0 \leq \text{ZrO}_2 \leq 7、$$

$$0 \leq \text{T-Fe}_2\text{O}_3 \leq 5、$$

の成分を含有し、アルカリ金属酸化物を実質的に含有しない、請求
項2に記載のガラス繊維。

[請求項4]

前記ガラス組成物が、質量%で表示して、

$$50 \leq \text{SiO}_2 \leq 65、$$

$$0 \leq \text{B}_2\text{O}_3 < 2、$$

$$5 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 14、$$

$$1 \leq \text{MgO} \leq 10、$$

$$15 \leq \text{CaO} \leq 30、$$

$$0 \leq (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \leq 4、$$

$$0 \leq \text{ZrO}_2 \leq 7、$$

$$0 \leq \text{Tf}_2\text{O}_3 \leq 5、$$

の成分を含有する、請求項2に記載のガラス繊維。

[請求項5] 前記ガラス組成物が、質量%で表示して、

$$50 \leq \text{SiO}_2 \leq 65、$$

$$0 \leq \text{B}_2\text{O}_3 < 2、$$

$$5 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 14、$$

$$10 \leq \text{CaO} \leq 30、$$

$$1 \leq \text{SrO} \leq 20、$$

$$0 \leq (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \leq 4、$$

$$0 \leq \text{ZrO}_2 \leq 7、$$

$$0 \leq \text{Tf}_2\text{O}_3 \leq 5、$$

の成分を含有する、請求項2に記載のガラス繊維。

[請求項6] 前記ガラス組成物が、質量%で表示して、

$$50 \leq \text{SiO}_2 \leq 65、$$

$$0 \leq \text{B}_2\text{O}_3 < 2、$$

$$5 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 14、$$

$$10 \leq \text{CaO} \leq 30、$$

$$0 \leq (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \leq 4、$$

$$0.1 \leq \text{TiO}_2 \leq 10、$$

$$0 \leq \text{ZrO}_2 \leq 7、$$

$$0 \leq \text{Tf}_2\text{O}_3 \leq 5、$$

の成分を含有する、請求項2に記載のガラス繊維。

[請求項7] 前記ガラス組成物が、質量%で表示して、

$$50 \leq \text{SiO}_2 \leq 65、$$

$$0 \leq \text{B}_2\text{O}_3 < 2、$$

$$5 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 14、$$

$$10 \leq \text{CaO} \leq 30、$$

$$0 \leq (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \leq 4、$$

$$0.1 \leq \text{ZrO}_2 \leq 7、$$

$$0 \leq \text{Tf}_2\text{O}_3 \leq 5、$$

の成分を含有し、 TiO_2 を実質的に含有しない、請求項2に記載のガラス繊維。

[請求項8] 前記ガラス組成物が、質量%で表示して、

$$50 \leq \text{SiO}_2 \leq 65、$$

$$0 \leq \text{B}_2\text{O}_3 < 2、$$

$$5 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 14、$$

$$10 \leq \text{CaO} \leq 30、$$

$$0 \leq (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \leq 4、$$

$$0.1 \leq \text{TiO}_2 \leq 10、$$

$$0 \leq \text{Tf}_2\text{O}_3 \leq 5、$$

の成分を含有し、 ZrO_2 を実質的に含有しない、請求項2に記載のガラス繊維。

[請求項9] 前記ガラス組成物が、 B_2O_3 を実質的に含有しない、請求項1～8のいずれか1項に記載のガラス繊維。

[請求項10] 前記ガラス組成物が、質量%で表示して、

$$50 \leq \text{SiO}_2 \leq 65、$$

$$0.1 \leq \text{B}_2\text{O}_3 < 2、$$

$$5 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 14、$$

$$0.1 \leq \text{MgO} \leq 10、$$

$$15 \leq \text{CaO} \leq 30、$$

$$0 \leq (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \leq 4、$$

$$0 \leq \text{ZrO}_2 \leq 7、$$

$$0 \leq \text{Tf}_2\text{O}_3 \leq 5、$$

の成分を含有する、請求項2に記載のガラス繊維。

[請求項11] 前記ガラス組成物の粘度が $1000 \text{ dPa} \cdot \text{sec}$ であるときの温度を作業温度としたとき、前記作業温度が 1290°C 以下である、請求項1～10のいずれか1項に記載のガラス繊維。

[請求項12] 前記ガラス組成物の粘度が $1000 \text{ dPa} \cdot \text{sec}$ であるときの温度を作業温度としたとき、前記作業温度から失透温度を差し引いた温度差 ΔT が 0°C 以上である、請求項1～11のいずれか1項に記載のガラス繊維。

[請求項13] 前記ガラス組成物のヤング率が $85 \sim 100 \text{ GPa}$ である、請求項1～12のいずれか1項に記載のガラス繊維。

[請求項14] 請求項1～13のいずれか1項に記載のガラス繊維を含む無機系硬化体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/013381

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C03C 13/02</i> (2006.01)i; <i>C03C 13/00</i> (2006.01)i; <i>C04B 14/42</i> (2006.01)i; <i>C04B 28/02</i> (2006.01)i FI: C03C13/02; C03C13/00; C04B14/42 A; C04B28/02		
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) C03C1/00-14/00; C04B14/42-14/44		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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	CN 114014601 A (SHENZHEN NALUTE BUILDING MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.) 08 February 2022 (2022-02-08) paragraphs [0003], [0018]-[0030], [0041], [0129]-[0140]	1-4, 6, 8, 10-14
X	WO 2020/230550 A1 (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 19 November 2020 (2020-11-19) claims, paragraphs [0055], [0063], examples	1-2, 4, 6, 8, 10-14
X	JP 2020-504067 A (JUSHI GROUP CO., LTD.) 06 February 2020 (2020-02-06) claims, paragraph [0097], examples	1-2, 4, 6, 8-9, 11-14
X	JP 2003-500330 A (PPG INDUSTRIES OHIO, INC.) 07 January 2003 (2003-01-07) claims, paragraphs [0014], [0020], examples	1-14
X	JP 2000-247684 A (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) 12 September 2000 (2000-09-12) claims, paragraph [0001], examples	1-2, 4, 6-7, 9, 11-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 09 June 2023		Date of mailing of the international search report 20 June 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 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/JP2023/013381

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	114014601	A	08 February 2022	(Family: none)	
WO	2020/230550	A1	19 November 2020	EP 3967669	A1
				claims, paragraph [0055], examples	
				US 2022/0212980	A1
				CN 113811516	A
				JP 2020-186138	A
JP	2020-504067	A	06 February 2020	EP 3674269	A1
				claims, paragraph [0084], examples	
				US 2020/0223746	A1
				WO 2019/100782	A1
				CN 109678350	A
JP	2003-500330	A	07 January 2003	WO 2000/073231	A1
				claims, description, page 5, lines 13-16, page 7, lines 5-8, examples	
				US 2003/0207748	A1
				CN 1589243	A
				KR 10-0711333	B1
JP	2000-247684	A	12 September 2000	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C03C 13/02(2006.01)i; C03C 13/00(2006.01)i; C04B 14/42(2006.01)i; C04B 28/02(2006.01)i FI: C03C13/02; C03C13/00; C04B14/42 A; C04B28/02		
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）） C03C1/00-14/00; C04B14/42-14/44 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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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	CN 114014601 A (SHENZHEN NALUTE BUILDING MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.) 08.02.2022 (2022 - 02 - 08) [0003], [0018]-[0030], [0041], [0129]-[0140]	1-4, 6, 8, 10-14
X	WO 2020/230550 A1 (日本電気硝子株式会社) 19.11.2020 (2020 - 11 - 19) 請求の範囲, [0055], [0063], 実施例	1-2, 4, 6, 8, 10-14
X	JP 2020-504067 A (ジュシ グループ カンパニー リミテッド) 06.02.2020 (2020 - 02 - 06) 特許請求の範囲, [0097], 実施例	1-2, 4, 6, 8-9, 11-14
X	JP 2003-500330 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) 07.01.2003 (2003 - 01 - 07) 特許請求の範囲, [0014], [0020], 実施例	1-14
X	JP 2000-247684 A (日本板硝子株式会社) 12.09.2000 (2000 - 09 - 12) 特許請求の範囲, [0001], 実施例	1-2, 4, 6-7, 9, 11-14
<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	09.06.2023	国際調査報告の発送日 20.06.2023
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） 永田 史泰 4T 3029 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/JP2023/013381

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN 114014601 A	08.02.2022	(ファミリーなし)	
WO 2020/230550 A1	19.11.2020	EP 3967669 A1 請求の範囲, [0055], 実施例 US 2022/0212980 A1 CN 113811516 A JP 2020-186138 A	
JP 2020-504067 A	06.02.2020	EP 3674269 A1 特許請求の範囲, [0084], 実施例 US 2020/0223746 A1 WO 2019/100782 A1 CN 109678350 A	
JP 2003-500330 A	07.01.2003	WO 2000/073231 A1 特許請求の範囲, 明細書第5 ページ第13-16行, 同第7ペー ジ第5-8行, 実施例 US 2003/0207748 A1 CN 1589243 A KR 10-0711333 B1	
JP 2000-247684 A	12.09.2000	(ファミリーなし)	