

(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
2014 年 5 月 1 日(01.05.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/065321 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 13/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/078698
- (22) 国際出願日: 2013 年 10 月 23 日(23.10.2013)
- (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 2012-235269 2012 年 10 月 25 日(25.10.2012) 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 2 丁目 7 番 1 号 Shiga (JP).
- (72) 発明者: 西田 晋作(NISHIDA Shinsaku); 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐 2 丁目 7 番 1 号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP). 澤里 拡志(SAWASATO Hiroshi); 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐 2 丁目 7 番 1 号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 信栄特許事務所(SHIN-EI PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号 虎ノ門イーストビルディング 8 階 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, BN, 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, IR, IS, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: GLASS COMPOSITION FOR GLASS FIBERS, GLASS FIBERS, AND METHOD FOR PRODUCING GLASS FIBERS

(54) 発明の名称: ガラス繊維用ガラス組成物、ガラス繊維及びガラス繊維の製造方法

(57) Abstract: Provided is a glass composition for glass fibers, which has excellent alkali resistance, acid resistance and water resistance, and which is useful as a corrosion-resistant material for battery separators or the like and as a reinforcing material for composite materials such as calcium silicate plates and GRC. This glass composition for glass fibers has a low glass spinning temperature and a low liquid crystal phase temperature, thereby having excellent productivity. This glass composition contains, in mass% in terms of oxides, 50-65% of SiO₂, 0-5% of Al₂O₃, 0-10% of CaO, 10-20% of Li₂O + Na₂O + K₂O, 0-5% of Li₂O, 10-20% of Na₂O, 0-5% of K₂O, 5-10% of TiO₂ and 10-20% of ZrO₂.

(57) 要約: 優れた耐アルカリ性、耐酸性及び耐水性を有し、ケイ酸カルシウム板やGRC等の複合材料の補強材及びバッテリーセパレータ等の耐食性材料として有用であり、ガラスの紡糸温度と液相温度が低く生産性に優れたガラス繊維用ガラス組成物を提供する。ガラス組成として、酸化物換算の質量%で、SiO₂ 50~65%、Al₂O₃ 0~5%、CaO 0~10%、Li₂O+Na₂O+K₂O 10~20%、Li₂O 0~5%、Na₂O 10~20%、K₂O 0~5%、TiO₂ 5~10%、ZrO₂ 10~20%を含有する。

WO 2014/065321 A1

明 細 書

発明の名称：

ガラス繊維用ガラス組成物、ガラス繊維及びガラス繊維の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、耐食性に優れたガラス繊維用ガラス組成物、ガラス繊維及びガラス繊維の製造方法に関する。特にケイ酸カルシウム板やGRC（ガラス繊維強化コンクリート）等の補強材として、またバッテリーセパレータやアスベスト代替品等の耐食性が要求される材料として適し、生産性に優れたガラス繊維用ガラス組成物、ガラス繊維及びガラス繊維の製造方法に関するものである。

従来技術

[0002] 従来、GRCの補強材としては、特許文献1に記載されているような $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2\text{--R}_2\text{O}$ （RはLi、Na、K）系の ZrO_2 含有耐アルカリ性ガラス繊維が使用されている。

またこのガラス繊維は、ケイ酸カルシウム板の補強材やバッテリーセパレータ等の耐食性材料としても使用されている。

[0003] 前述のようなガラス繊維は、例えば、貴金属製のブッシング装置を使用して、熔融ガラスを連続的に成形、紡糸し、繊維形状にしたものが使用される。尚、ブッシングの構造は、熔融ガラスを滞留させるために容器形状を有しており、その底部には鉛直方向に多数のノズルが配設されている。ガラス繊維は、成形温度（紡糸温度とも呼ばれ、ガラスの粘度が約 $10^3\text{ dPa}\cdot\text{s}$ となる温度）付近の温度に調整された熔融ガラスをブッシング底部のノズルから繊維状に引き出すことで成形される。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特公昭49-40126号公報

特許文献2：日本国特表2009-513470公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ケイ酸カルシウム板は、所定の長さに切断されたガラス繊維を、ポルトランドセメント、シリカ粉、パルプ等と共にミキサー中で混練した後、型枠内に流し込むことによって所定形状に作製される。ケイ酸カルシウム板を押し出し成形法によって作製する場合、オートクレーブ処理が施される。この際にポルトランドセメント中の NaOH 、 KOH 、 Ca(OH)_2 等のアルカリ成分がガラス繊維を劣化させやすいため、耐アルカリ性に優れたガラス繊維が必要とされている。

またGRC以外の用途においても、ガラス繊維の劣化を抑える目的で、優れた耐アルカリ性が必要とされる場合がある。

[0006] 耐アルカリ性向上の観点からは、特許文献1に記載されているように、ガラス組成中に ZrO_2 を多量に含有させることが有効である。しかしガラス組成中に ZrO_2 を多量に含有させると、ガラスの紡糸温度と液相温度が高くなってしまう。

ガラスの紡糸温度や液相温度が高いと、高温でのガラス溶融を必要とするため、貴金属製のブッシング装置の損傷が激しくなる。結果としてブッシング装置の交換頻度が高くなって生産コストが高くなるという問題があった。

[0007] 特許文献2には ZrO_2 を低減させ、 CaO の含有量を多くすることによって耐アルカリ性を維持したガラス組成物が開示されている。しかし特許文献2の発明においても、ガラスの紡糸温度と液相温度は高いままである。

このように、優れた耐アルカリ性を有し、またガラスの紡糸温度と液相温度が低く生産性に優れたガラス繊維用ガラス組成物を得ることは困難であった。

[0008] 本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、優れた耐アルカリ性、耐酸性及び耐水性を有し、ケイ酸カルシウム板やGRC等の複合材料の補強材及びバッテリーセパレータ等の耐食性材料として有用であり、しかもガラスの紡糸温度と液相温度が低く生産性に優れたガラス繊維用ガラス組成物、ガ

ラス繊維及びガラス繊維の製造方法を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は鋭意検討の結果、ガラス組成を以下のように厳密に規定することによって、上記課題を解決できることを見出し、本発明として提案するものである。

即ち、本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、ガラス組成として、酸化物換算の質量%で、 SiO_2 50～65%、 Al_2O_3 0～5%、 CaO 0～10%、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 10～20%、 Li_2O 0～5%、 Na_2O 10～20%、 K_2O 0～5%、 TiO_2 5～10%、 ZrO_2 10～20%を含有する。ここで「 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 」は、 Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O の含有量の合量を意味している。

[0010] また、本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、 K_2O の含有量が0.5%未満であることが好ましい。

また本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 TiO_2 及び ZrO_2 の含有量が合量で98%以上であることが好ましい。

また本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、紡糸温度が1280℃以下であることが好ましい。本発明において「紡糸温度」とは、ガラスの粘度が10³dPa・sとなる温度を意味する。

[0011] また本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、300～500μm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℃、16時間浸漬した時のガラスの重量減少率が3%以下であることが好ましい。

本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、300～500μm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80℃、16時間浸漬した時のガラスの重量減少率が3%以下であることが好ましい。

本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、J I S R 3 5 0 2によるアルカリ溶出量が0.40mg以下であることが好ましい。

本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、紡糸温度と液相温度の差が80℃以上であることが好ましい。

[0012] 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。

本発明のガラス繊維の製造方法は、ガラス組成として、酸化物換算の質量%で、 SiO_2 50～65%、 Al_2O_3 0～5%、 CaO 0～10%、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 10～20%、 Li_2O 0～5%、 Na_2O 10～20%、 K_2O 0～5%、 TiO_2 5～10%、 ZrO_2 10～20%を含有するガラスとなるように調合した原料バッチをガラス溶融炉で溶融し、溶融ガラスをブッシングから連続的に引き出して繊維状に成形する。

発明の効果

[0013] 本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、 TiO_2 を多量に含有するために優れた耐アルカリ性、耐酸性及び耐水性を有する。よって本発明のガラス繊維用ガラス組成物からなるガラス繊維は、ケイ酸カルシウム板やGRC等の複合材料の補強材及びバッテリーセパレータ等の耐食性材料として有用である。しかも本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、ガラスの紡糸温度と液相温度が低いことから生産性に優れている。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の実施形態のガラス繊維用ガラス組成物について説明する。

まず、本発明の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。尚、各成分の含有範囲の説明において、%表示は質量%を指し、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

[0015] SiO_2 は、ガラス骨格構造を形成する主要成分である。また、ガラスの耐酸性を向上させる成分である。一方、 SiO_2 を多量に含有しすぎるとガラスの粘度が高くなるとともに、ガラスの耐アルカリ性を低下させる。 SiO_2 の含有量は50～65%、好ましくは55～65%、より好ましくは57～6

1%である。 SiO_2 の含有量が50%より少ないと、ガラスの機械的強度が低下し易くなる。また、ガラスの耐酸性が低下する。 SiO_2 の含有量が65%より多いと、ガラスの粘度が高くなってガラスの溶融に必要なエネルギーが増大する。また貴金属製ブッシングの損傷が激しくなって交換頻度が高くなり、生産コストが高くなる。また、ガラスの耐アルカリ性が低下する。

[0016] Al_2O_3 は、ガラスの化学的耐久性や機械的強度を高める成分である。一方、 Al_2O_3 は、ガラスの液相温度を大幅に高める成分でもある。 Al_2O_3 の含有量は0~5%、好ましくは0~3%、より好ましくは0~1%である。 Al_2O_3 の含有量が5%よりも多いと、ガラスの液相温度が高くなって生産性が低下する。

CaO は、耐アルカリ性、特に耐セメント性を向上させるとともに、ガラスの粘度を低下させる成分である。一方、 CaO は、多量に含有しすぎるとガラスの液相温度を高める成分である。 CaO の含有量は0~10%、好ましくは0~7%である。 CaO の含有量が10%より多いと、ガラスの液相温度が高くなって生産性が低下する。

[0017] アルカリ金属酸化物である Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O はガラスの粘度を低下させ、溶融性や成形性を高める成分である。一方、アルカリ金属酸化物は、多量に含有しすぎるとガラスの耐水性を低下させてしまう成分である。 Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O の含有量の合量($\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$)は10~20%、好ましくは10~18%、より好ましくは12~18%である。 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ が10%より少ないと、ガラスの粘度が高くなってガラスの溶融に必要なエネルギーが増大する。また貴金属製ブッシングの損傷が激しくなって交換頻度が高くなり、生産コストが高くなる。 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ が20%より多いと、ガラスの耐水性が低下する。

[0018] Li_2O はガラスの粘度を低下させ、溶融性や成形性を高める成分である。 Li_2O の含有量は0~5%、好ましくは0~3%である。 Li_2O の含有量が5%よりも多いと、溶融ガラスから Li を含む結晶が析出し易くなる。尚、 Li_2O は原料のコストが高いため、含有量は少ない方が好ましい。

Na_2O はガラスの粘度を低下させることによって、ガラスの熔融性や成形性を高める成分である。一方、 Na_2O は、多量に含有しすぎるとガラスの液相温度を大幅に高めたり、ガラスの耐水性を低下させてしまう。 Na_2O の含有量は10～20%、好ましくは10～18%、より好ましくは12～18%である。 Na_2O の含有量が10%より少ないと、ガラスの粘度が高くなってガラスの熔融に必要なエネルギーが増大する。また貴金属製ブッシングの損傷が激しくなって交換頻度が高くなり、生産コストが高くなる。 Na_2O の含有量が20%より多いと、ガラスの液相温度が高くなって生産性が低下する。また、ガラスの耐水性が低下する。

[0019] K_2O はガラスの粘度を低下させることによって、ガラスの熔融性や成形性を高める成分である。一方、 K_2O は、多量に含有しすぎるとガラスの液相温度を高めてしまう。 K_2O の含有量は0～5%、好ましくは0～3%、より好ましくは0～1%、さらに好ましくは0～0.5%未満である。なお生産性向上の観点からは K_2O を必須成分として含有させることが好ましい。その場合、 K_2O は0.1～5%、0.15～3%、特に0.2～2%含有させることが望ましい。

[0020] TiO_2 は、ガラスの耐水性と耐アルカリ性を向上させると共に、紡糸温度を低下させることによって、ガラスの液相温度を大幅に低下させる成分である。一方、 TiO_2 は、多量に含有しすぎるとガラスの液相温度を大幅に高めてしまう。 TiO_2 の含有量は、5～10%、好ましくは5～9%である。 TiO_2 の含有量が5%より少ないと、ガラスの耐水性と耐アルカリ性が低下する。また、紡糸温度と液相温度が高くなって生産性が低下する。 TiO_2 の含有量が10%より多いと、ガラスの液相温度が高くなって生産性が低下する。

ZrO_2 は、ガラスの耐アルカリ性、耐酸性及び耐水性を向上させる成分である。一方、 ZrO_2 は、多量に含有しすぎるとガラスの液相温度を高めてしまう。 ZrO_2 の含有量は10～20%、好ましくは12～20%、より好ましくは15～20%である。 ZrO_2 の含有量が10%より少ないと、ガラス

の耐アルカリ性、耐酸性及び耐水性が低下する。 ZrO_2 の含有量が20%より多いと、ガラスの液相温度が高くなって生産性が低下する。

[0021] また本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、上記した成分(SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 TiO_2 及び ZrO_2)以外の成分を含みうる。ただし上記した成分の含有量が含量で98%以上、特に99%以上となるように組成を調節することが望ましい。その理由は、これらの成分の含量が98%未満の場合、意図しない異種成分の混入によって耐アルカリ性、耐酸性、耐水性が低下して製品としての特性が低下したり、液相温度が上昇して生産性が低下したりする等が生じることがある。

上記した成分以外の成分として、例えば H_2 、 CO_2 、 CO 、 H_2O 、 He 、 Ne 、 Ar 、 N_2 等の微量成分をそれぞれ0.1%まで含有してもよい。また、ガラス中に Pt 、 Rh 、 Au 等の貴金属元素を500ppmまで添加してもよい。

さらに耐アルカリ性、耐酸性、耐水性、液相温度の改善のために、 B_2O_3 、 MgO 、 SrO 、 BaO 、 ZnO 、 Fe_2O_3 、 P_2O_5 、 Cr_2O_3 、 Sb_2O_3 、 SO_3 、 MnO 、 SnO_2 、 CeO_2 、 Cl_2 、 La_2O_3 、 WO_3 、 Nb_2O_5 、 Y_2O_3 等を含量で2%まで含有してもよい。

[0022] 本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、300～500 μm 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℃、16時間浸漬した時のガラスの重量減少率が3%以下、特に2%以下、さらには1.5%以下であることが好ましい。この耐アルカリ性試験によるガラスの重量減少率が3%よりも高いと、ガラスの耐アルカリ性が低下し、ケイ酸カルシウム板やGRC等の複合材料の補強材としての信頼性が低くなることもある。

本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、300～500 μm 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80℃、16時間浸漬した時のガラスの重量減少率が3%以下、特に2%以下、さらには1.5%以下であることが好ましい。この耐酸性試験によるガラ

スの重量減少率が3%よりも高いと、ガラスの耐酸性が低下し、バッテリーセパレータ等の耐食性材料としての信頼性が低下する。

[0023] 本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、アルカリ溶出量が0.40mg以下、特に0.35mg以下、さらには0.30mg以下であることが好ましい。アルカリ溶出量が0.40mgよりも多いと、オートクレーブ処理中にガラスからアルカリ成分が溶出して、ガラスが劣化しやすくなることがある。

本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、紡糸温度が1280℃以下、特に1260℃以下であることが好ましい。紡糸温度が1280℃より高いと、高温で紡糸を行う必要があることから、貴金属製ブッシングの損傷が激しくなり、交換頻度が高くなって生産コストが高くなることがある。

本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、紡糸温度と液相温度の差が80℃以上、特に90℃以上であることが好ましい。紡糸温度と液相温度の差が80℃よりも小さいと、生産性が低下することがある。

[0024] 次に本発明のガラス繊維を製造する方法を、ダイレクトメルト法（DM法）を例にして説明する。なお本発明は下記の方法に制限されるものではなく、例えばマーブル状に成形した繊維用ガラス材料をブッシング装置で再溶融し紡糸する、いわゆる間接成形法（MM法：マーブルメルト法）を採用することもできる。この方法は少量多品種生産に向いている。

まず酸化物換算の質量%で、 SiO_2 50～65%、 Al_2O_3 0～5%、 CaO 0～10%、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 10～20%、 Li_2O 0～5%、 Na_2O 10～20%、 K_2O 0～5%、 TiO_2 5～10%、 ZrO_2 10～20%を含有するガラスとなるようにガラス原料を調合する。なおガラス原料の一部又は全部にガラスカレットを使用してもよい。各成分の含有量を上記の通りとした理由は既述の通りであり、ここでは説明を省略する。

[0025] 次いで、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。溶融温度は1400～1600℃程度が好適である。

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。

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作れ、種々の用途に供される。

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ガラス繊維（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系し、円筒状に巻き取ったものである。

実施例

[0026] 以下、実施例に基づいて、本発明を詳細に説明する。

表1～表6は、本発明の実施例（試料N o. 1～23、25～30）及び比較例（試料N o. 24）を示している。

[0027]

[表1]

表 1

試料 No.		1	2	3	4	5
ガラス組成 (質量%)	SiO ₂	58.43	58.94	58.96	58.95	58.93
	Al ₂ O ₃	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	CaO	0.8	0.8	2.8	2.8	3.8
	Li ₂ O					
	Na ₂ O	16.2	16.2	14.7	15.2	14.7
	K ₂ O					
	ZrO ₂	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5
	Fe ₂ O ₃	0.04	0.03	0.02	0.03	0.04
	TiO ₂	7.8	7.3	6.8	6.3	5.8
	SO ₃	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O		16.2	16.2	14.7	15.2	14.7
耐アルカリ性(%)		0.9	0.9	0.8	0.9	0.9
耐酸性(%)		0.5	0.5	0.4	0.4	0.4
アルカリ溶出量(mg)		0.25	0.24	0.18	0.21	0.22
紡糸温度(°C)		1244	1248	1249	1251	1252
液相温度(°C)		1112	1117	1107	1121	1126
紡糸温度－液相温度(°C)		132	131	142	130	126

[0028]

[表2]

表 2

試料 No.		6	7	8	9	10
ガラス組成 (質量%)	SiO ₂	58.94	57.93	58.43	57.93	59.06
	Al ₂ O ₃	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1
	CaO	2.5	0.8	0.8	2.8	1.8
	Li ₂ O			0.5		
	Na ₂ O	15.8	16.7	15.7	14.7	14.7
	K ₂ O					
	ZrO ₂	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5
	Fe ₂ O ₃	0.04	0.05	0.03	0.04	0.03
	TiO ₂	6.0	7.8	7.8	7.8	7.8
	SO ₃	0.02	0.02	0.04	0.03	0.01
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O		15.8	16.7	16.2	14.7	14.7
耐アルカリ性(%)		0.9	0.9	0.9	0.9	0.8
耐酸性(%)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
アルカリ溶出量(mg)		0.23	0.26	0.23	0.2	0.21
紡糸温度(°C)		1244	1232	1243	1234	1254
液相温度(°C)		1153	1124	1124	1135	1090
紡糸温度－液相温度(°C)		91	108	119	99	164

[0029]

[表3]

表 3

試料 No.		11	12	13	14	15
ガラス組成 (質量%)	SiO ₂	57.95	57.94	57.86	58.47	58.45
	Al ₂ O ₃	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2
	CaO	1.8	2.8	2.8	2.8	1.8
	Li ₂ O					
	Na ₂ O	15.7	15.2	15.7	15.2	16.2
	K ₂ O					
	ZrO ₂	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5
	Fe ₂ O ₃	0.04	0.02	0.01	0.03	0.03
	TiO ₂	7.8	7.3	6.8	6.8	6.8
	SO ₃	0.01	0.04	0.03		0.02
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O		15.7	15.2	15.7	15.2	16.2
耐アルカリ性(%)		0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
耐酸性(%)		0.4	0.5	0.5	0.5	0.4
アルカリ溶出量(mg)		0.23	0.22	0.23	0.22	0.27
紡糸温度(°C)		1236	1241	1228	1244	1242
液相温度(°C)		1133	1146	1135	1137	1148
紡糸温度－液相温度(°C)		103	95	93	107	94

[0030]

[表4]

表 4

試料 No.		16	17	18	19	20
ガラス組成 (質量%)	SiO ₂	58.95	58.95	58.85	58.94	58.93
	Al ₂ O ₃	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	CaO	2.3	1.8	1.3	0.8	2.3
	Li ₂ O					
	Na ₂ O	15.7	16.2	16.7	17.2	16.2
	K ₂ O			0.4		
	ZrO ₂	16.5	16.5	16.2	16.5	16.5
	Fe ₂ O ₃	0.02	0.03	0.02	0.04	0.04
	TiO ₂	6.3	6.3	6.3	6.3	5.8
	SO ₃	0.03	0.02	0.03	0.02	0.03
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O		15.7	16.2	17.1	17.2	16.2
耐アルカリ性(%)		0.8	0.9	0.9	0.8	0.9
耐酸性(%)		0.5	0.5	0.4	0.5	0.5
アルカリ溶出量(mg)		0.24	0.26	0.28	0.3	0.24
紡糸温度(℃)		1252	1253	1248	1249	1249
液相温度(℃)		1143	1136	1139	1134	1145
紡糸温度－液相温度(℃)		109	117	109	115	104

[0031]

[表5]

表 5

試料 No.		21	22	23	24	25
ガラス組成 (質量%)	SiO ₂	58.95	58.46	57.93	61.95	58.05
	Al ₂ O ₃	0.2	0.2	0.2	0.4	0.2
	CaO	3.3	0.8	0.8	5.8	0.7
	Li ₂ O					0.4
	Na ₂ O	15.2	15.7	16.2	14.8	14.7
	K ₂ O					1.7
	ZrO ₂	16.5	16.5	16.5	16.7	17.5
	Fe ₂ O ₃	0.03	0.02	0.04	0.03	0.04
	TiO ₂	5.8	8.3	8.3	0.3	6.7
	SO ₃	0.02	0.02	0.03	0.02	0.01
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O		15.2	15.7	16.2	14.8	16.8
耐アルカリ性(%)		0.9	0.8	0.9	0.8	0.6
耐酸性(%)		0.4	0.5	0.5	0.5	0.2
アルカリ溶出量(mg)		0.23	0.22	0.23	0.23	0.26
紡糸温度(°C)		1248	1244	1234	1290	1246
液相温度(°C)		1150	1096	1136	1188	1110
紡糸温度－液相温度(°C)		98	148	98	102	136

[0032]

[表6]

表 6

試料 No.		26	27	28	29	30
ガラス組成 (質量%)	SiO ₂	57.25	57.75	57.15	57.75	56.95
	Al ₂ O ₃	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	CaO	1.5	1.3	1.3	0.7	1.3
	Li ₂ O		0.1		0.2	
	Na ₂ O	15.7	15.5	15.5	15.7	15.5
	K ₂ O		0.2	0.5	0.9	1.3
	ZrO ₂	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5
	Fe ₂ O ₃	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
	TiO ₂	7.8	7.4	7.8	7.0	7.2
	SO ₃	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	15.7	15.8	16.0	16.8	16.8
耐アルカリ性(%)		0.6	未測定	0.6	0.4	未測定
耐酸性(%)		0.2	未測定	0.2	0.3	未測定
アルカリ溶出量(mg)		0.21	未測定	0.2	0.26	未測定
紡糸温度(℃)		1245	未測定	1250	1250	未測定
液相温度(℃)		1130	未測定	1128	1130	未測定
紡糸温度－液相温度(℃)		115	未測定	123	120	未測定

[0033] 表の各試料は、次のようにして調製した。

まず、表中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、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、間接加熱電気炉内で1550℃、5時間加熱して、溶融ガラスを得た。尚、均質な溶融ガラスを得るために、加熱時に、耐熱性攪拌棒を用いて、溶融ガラスを複数回攪拌した。続いて、得られた溶融ガラスを耐火性鋳型内に流し出し、板状のガラスを成形した後、徐冷炉内でアニール処理（10¹³ dPa・sにおける温度より30～50℃高い温度で30分間加熱した後、徐冷点～歪点の温度域を1℃／分で降温）を行った。得られた各試料につき、耐アルカリ性、耐酸性、アルカリ溶出量、紡糸温度、液相温度を測定した。

[0034] 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

を粉砕し、直径300～500 μ 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℃、16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。

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砕し、直径300～500 μ 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℃、16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。

アルカリ溶出量は、JIS R3502（1995）に準拠した方法で測定した。この値が小さいほど耐水性に優れていることになる。

[0035] 紡糸温度の測定は次のようにして行った。まず、板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を求めた。その後、得られた複数の計測値から粘度曲線を作成し、その内挿によって10³dPa・sとなる温度を算出した。

液相温度の測定は次のようにして行った。まず、板状のガラス試料を粉砕し、300～500 μ mの範囲の粒度となるように調整した状態で耐火性の容器に適切な嵩密度を有する状態に充填した。続いてこの耐火性容器を、最高温度を1250℃に設定した間接加熱型の温度勾配炉内に入れて静置し、16時間大気雰囲気中で加熱操作を行った。その後、温度勾配炉から、耐火性容器ごと試験体を取り出し、室温まで冷却後、偏光顕微鏡によって液相温度を特定した。

紡糸温度と液相温度の差は両者の値から算出した。

[0036] 表1～6から明らかなように、実施例の各試料は、耐アルカリ性や耐酸性の指標となる重量減少率が共に3%以下、アルカリ溶出量が0.40mg以下、紡糸温度が1280℃以下、紡糸温度と液相温度の差が80℃以上であ

った。

これに対し、試料N o. 24は、紡糸温度が1280℃よりも高かった。

[0037] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2012年10月25日出願の日本国特許出願（特願2012-235269）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0038] 本発明のガラス組成物は、ケイ酸カルシウム板やGRC等の複合材料の補強材及びバッテリーセパレータ等の耐食性材料として有用なガラス繊維として好適に用いることができる

請求の範囲

- [請求項1] ガラス組成として、酸化物換算の質量％で、 SiO_2 50～65％、 Al_2O_3 0～5％、 CaO 0～10％、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 10～20％、 Li_2O 0～5％、 Na_2O 10～20％、 K_2O 0～5％、 TiO_2 5～10％、 ZrO_2 10～20％を含有するガラス繊維用ガラス組成物。
- [請求項2] K_2O の含有量が0.5％未満である請求項1に記載のガラス繊維用ガラス組成物。
- [請求項3] SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 TiO_2 及び ZrO_2 の含有量が含量で98％以上である請求項1又は2に記載のガラス繊維用ガラス組成物。
- [請求項4] 紡糸温度が1280℃以下である請求項1又は2に記載のガラス繊維用ガラス組成物。
- [請求項5] 300～500 μm 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℃、16時間浸漬した時のガラスの重量減少率が3％以下である請求項1又は2に記載のガラス繊維用ガラス組成物。
- [請求項6] 300～500 μm 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80℃、16時間浸漬した時のガラスの重量減少率が3％以下である請求項1又は2に記載のガラス繊維用ガラス組成物。
- [請求項7] JIS R3502によるアルカリ溶出量が0.40mg以下である請求項1又は2に記載のガラス繊維用ガラス組成物。
- [請求項8] 紡糸温度と液相温度の差が80℃以上である請求項1又は2に記載のガラス繊維用ガラス組成物。
- [請求項9] 請求項1又は2のガラス繊維用ガラス組成物からなるガラス繊維。
- [請求項10] ガラス組成として、酸化物換算の質量％で、 SiO_2 50～65％、 Al_2O_3 0～5％、 CaO 0～10％、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$

+ K_2O 10~20%、 Li_2O 0~5%、 Na_2O 10~20%、 K_2O 0~5%、 TiO_2 5~10%、 ZrO_2 10~20%を含有するガラスとなるように調合した原料バッチをガラス溶融炉で溶融し、溶融ガラスをブッシングから連続的に引き出して繊維状に成形するガラス繊維の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/078698

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C13/02 (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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 Y A	JP 58-167444 A (Nichias Corp.), 03 October 1983 (03.10.1983), page 2, lower right column, lines 1 to 14; table 1 (Family: none)	1-7, 9, 10 10 8
X Y A	JP 49-113805 A (T.B.A. Industrial Products Ltd.), 30 October 1974 (30.10.1974), page 2, lower right column, lines 10 to 13; page 3, upper left column, tables & US 3969121 A & GB 1459385 A & DE 2406889 A1 & FR 2217283 A1	1-3, 5-7, 9 10 4, 8

☒ 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

"I" 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

14 January, 2014 (14.01.14)

Date of mailing of the international search report

28 January, 2014 (28.01.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/078698

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 50-46712 A (T.B.A. Industrial Products Ltd.), 25 April 1975 (25.04.1975), page 2, lower left column, line 12 to page 2, lower right column, line 12; page 3, upper left column, tables & US 3969121 A & GB 1460042 A & DE 2406888 A1 & FR 2217284 A1	1, 2, 5-7, 9 10 3, 4, 8
X Y A	JP 56-134534 A (Pilkington Brothers Ltd.), 21 October 1981 (21.10.1981), page 2, lower right column, lines 3 to 18; page 5, lower left column, lines 3 to 7; page 14, lower left column, lines 3 to 6; tables 1, 2 & US 4345037 A & GB 2071081 A & DE 3107600 A1 & FR 2476632 A1	1, 3-10 10 2
X Y A	JP 9-156957 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 17 June 1997 (17.06.1997), paragraphs [0026], [0029] to [0034]; tables 1, 2 (Family: none)	1, 4-10 10 2, 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/078698

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 does not have novelty and a special technical feature since the invention is disclosed in the following document 1, and consequently, the invention of claim 1 does not comply with the requirement of unity.

The inventions of claims indicated below are relevant to a main invention group.

Claims 1-9

Document 1: JP 58-167444 A

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C03C13/02(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（I P C））

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 Y A	JP 58-167444 A（ニチアス株式会社）1983. 10. 03, 第2頁右下欄第1-14行, 第1表（ファミリーなし）	1-7, 9, 10 10 8
X Y A	JP 49-113805 A（テイ、ビー、エイ、インダストリアル、プロダクツ、リミテッド）1974. 10. 30, 第2頁右下欄第10-13行, 第3頁左上欄の表 & US 3969121 A & GB 1459385 A & DE 2406889 A1 & FR 2217283 A1	1-3, 5-7, 9 10 4, 8

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 4 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
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

4 T

3 9 4 8

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 50-46712 A (テイ、ビー、エイ、インダストリアル、プロダクツ、 リミテッド) 1975.04.25, 第2頁左下欄第12行-第2頁右下欄第12 行, 第3頁左上欄の表 & US 3969121 A & GB 1460042 A & DE 2406888 A1 & FR 2217284 A1	1, 2, 5-7, 9 10 3, 4, 8
X Y A	JP 56-134534 A (ピルキントン・ブラザーズ・リミテッド) 1981.10.21, 第2頁右下欄第3-18行, 第5頁左下欄第3-7行, 第14 頁左下欄第3-6行, 第1表, 第2表 & US 4345037 A & GB 2071081 A & DE 3107600 A1 & FR 2476632 A1	1, 3-10 10 2
X Y A	JP 9-156957 A (日本電気硝子株式会社) 1997.06.17, 段落【0026】 , 【0029】 - 【0034】 , 表1, 2 (ファミリーなし)	1, 4-10 10 2, 3

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、下記の文献1に記載されているから、新規性が無く、特別な技術的特徴を有さず、事後的に単一性の要件を満たさない。

以下に示す請求項に係る発明が主発明である。

請求項1-9

文献1：JP 58-167444 A

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。