

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-190531

(P2017-190531A)

(43) 公開日 平成29年10月19日(2017. 10. 19)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
DO6M 15/53	(2006.01)	DO6M 15/53		4G060
CO3C 25/10	(2006.01)	CO3C 25/02	Q	4J038
CO9D 171/02	(2006.01)	CO9D 171/02		4L033
CO9D 171/00	(2006.01)	CO9D 171/00		
DO6M 101/00	(2006.01)	DO6M 101:00		
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)				

(21) 出願番号 特願2016-78897 (P2016-78897)
 (22) 出願日 平成28年4月11日 (2016. 4. 11)

(71) 出願人 000190138
 信越石英株式会社
 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 2 番 2 号
 (74) 代理人 100147935
 弁理士 石原 進介
 (74) 代理人 100080230
 弁理士 石原 詔二
 (72) 発明者 横澤 裕也
 福島県郡山市田村町金屋字川久保 8 8 番地
 信越石英株式会社 石英技術研究所内
 (72) 発明者 佐藤 彰
 福島県郡山市田村町金屋字川久保 8 8 番地
 信越石英株式会社 石英技術研究所内
 Fターム(参考) 4G060 BA05 BB00 BD15 CB21

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラス繊維基材のほつれ防止処理剤

(57) 【要約】

【課題】ガラス繊維製品のほつれを押さえ、有機溶剤を用いず、炭素と酸素と水素のみからなるため加熱脱油に際して安全で、且つ、加熱脱油後のガラス繊維製品の強度低下を防ぐことができるガラス繊維基材のほつれ防止処理剤を提供する。

【解決手段】炭素、酸素及び水素のみから構成され、且つ、分子構造内にエステル結合を含まず、400 以下の加熱処理で除去することができる低熱分解性ポリエーテル高分子を含有するようにした。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

炭素、酸素及び水素のみから構成され、且つ、分子構造内にエステル結合を含まず、400 以下の加熱処理で除去することができる低熱分解性ポリエーテル高分子を含有することを特徴とするガラス繊維基材のほつれ防止処理剤。

【請求項 2】

前記低熱分解性ポリエーテル高分子が、ポリアルキレングリコール及びポリアルキレンオキシドからなる群から選択される 1 種以上であることを特徴とする請求項 1 記載のガラス繊維基材のほつれ防止処理剤。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 記載のほつれ防止処理剤が塗布されてなるガラス繊維製品。

【請求項 4】

請求項 1 又は 2 記載のほつれ防止処理剤をガラス繊維基材に塗布する工程と、
該ほつれ防止処理剤を塗布されたガラス繊維基材を所定の形状に切断する工程と、
該切断されたガラス繊維基材を 400 以下で加熱処理し、前記低熱分解性ポリエーテル高分子を除去する工程と、
を含む、ガラス繊維製品の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、ガラス繊維基材のほつれ防止処理剤に関する。

【背景技術】**【0002】**

ガラスクロスは耐熱性に優れるため、断熱材や溶湯（液体金属）の不純物濾過、溶湯の整流などに使用されている。これらの用途に対して使用する場合、ガラスクロス表面の有機物はガス発生の原因となるため、使用時には加熱脱油されたクロスを使用することが望ましい。ところが、加熱脱油されたクロスは種々の形状へカットする際、ほつれてしまったり、毛羽が発生したりして扱いづらいといった問題点があった。特に、石英ガラス繊維の場合、柔軟性に乏しく顕著である。

【0003】

これを防ぐためにはガラスクロスの一部もしくは全体に対してほつれ防止処理剤で表面処理をした後、目的の形状にカットし、ほつれ防止処理剤を最後に焼き飛ばす方法が考えられる。例えば、ほつれ防止処理剤としては特許文献 1 に記載のエポキシ樹脂が挙げられるが、これは有機溶剤を使用するため環境に良くない。また、特許文献 2 に記載のポリエステル樹脂、特許文献 3 に記載のエポキシエステル系樹脂は、分子構造内にエステル結合を有するため、水と反応し一部がカルボン酸やアルコールに分解されやすく化学的に不安定である。また、特許文献 4～5 に記載の水系ウレタン樹脂は分子構造内に窒素を含むため、燃焼時に窒化酸化物やシアン化物が発生する可能性があるため、積極的に燃焼させる用途には好ましくない。特許文献 6 に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂、特許文献 7 に記載のポリエーテルイミド樹脂、特許文献 8 に記載のポリオレフィン樹脂、その他、一般的

【先行技術文献】**【特許文献】****【0004】**

【特許文献 1】特開平 8 - 13343

【特許文献 2】特開 2001 - 81671

10

20

30

40

50

【特許文献 3】特開平 8 - 2 6 0 3 4 0
【特許文献 4】特開平 6 - 2 4 0 5 7 8
【特許文献 5】特開 2 0 0 6 - 3 4 2 4 4 5
【特許文献 6】特開平 9 - 2 7 9 4 8 1
【特許文献 7】特開昭 6 3 - 2 8 8 2 7 2
【特許文献 8】特開 2 0 0 1 - 1 4 0 1 4 3
【特許文献 9】特開平 3 - 2 1 8 9 4 8

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

10

本発明は、従来のガラス繊維製品のほつれ防止処理剤にみられる上記問題を解決するものである。即ち、ガラス繊維製品のほつれを押さえ、有機溶剤を用いず、炭素と酸素と水素のみからなるため加熱脱油に際して安全で、且つ、加熱脱油後のガラス繊維製品の強度低下を防ぐことができるガラス繊維基材のほつれ防止処理剤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】

【 0 0 0 6 】

本発明のガラス繊維基材のほつれ防止処理剤は、上記課題を解決するためになされたもので、炭素、酸素及び水素のみから構成され、且つ、分子構造内にエステル結合を含まず、400 以下の加熱処理で除去することができる低熱分解性ポリエーテル高分子を含有することを特徴とする。

20

【 0 0 0 7 】

前記低熱分解性ポリエーテル高分子が、ポリアルキレングリコール及びポリアルキレンオキシドからなる群から選択される 1 種以上であることが好ましい。

【 0 0 0 8 】

本発明のガラス繊維製品は、本発明のほつれ防止処理剤が塗布されてなるガラス繊維製品である。

【 0 0 0 9 】

本発明のガラス繊維製品の製造方法は、本発明のほつれ防止処理剤をガラス繊維基材に塗布する工程と、該ほつれ防止処理剤を塗布されたガラス繊維基材を所定の形状に切断する工程と、該切断されたガラス繊維基材を 400 以下で加熱処理し、前記低熱分解性ポリエーテル高分子を除去する工程と、を含むものである。

30

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明によれば、ガラス繊維のほつれを押さえ、有機溶剤を用いず、炭素と酸素と水素のみからなるため加熱脱油に際して安全で、且つ、加熱脱油後もガラス繊維製品の強度低下を防ぐことができるほつれ防止処理剤を提供することができるという著大な効果を奏する。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 1 】

40

以下に本発明の実施の形態を説明するが、これらは例示的に示されるもので、本発明の技術思想から逸脱しない限り種々の変形が可能なことはいうまでもない。

【 0 0 1 2 】

本発明のガラス繊維基材のほつれ防止処理剤は、炭素、酸素及び水素のみから構成され、且つ、分子構造内にエステル結合を含まない低熱分解性ポリエーテル高分子を含有することを特徴とする。該低熱分解性ポリエーテル高分子は、400 以下の加熱処理で分解され、除去することができるポリエーテル高分子であり、分解される温度が 100 ~ 400 であることが好ましく、100 ~ 350 であることがより好ましい。

【 0 0 1 3 】

前記低熱分解性ポリエーテル高分子としては、ポリアルキレングリコールやポリアルキ

50

レンオキシドを用いることが好ましい。

上記ポリアルキレングリコールとしては、室温で固体の状態、具体的には凝固点が30以上であれば特に限定されないが、例えば、PEG#1000（日油（株）製）、PEG#1500（日油（株）製）、PEG#2000（日油（株）製）、PEG#4000（日油（株）製）、PEG#6000（日油（株）製）、PEG#11000（日油（株）製）、PEG#20000（日油（株）製）、プロノン（登録商標）#208（日油（株）製）、ユニループ（登録商標）70DP-600B（日油（株）製）、ユニループ（登録商標）70DP-950B（日油（株）製）、ポリアルキレングリコール誘導体であるユニオックス（登録商標）M-1000（日油（株）製）、ユニオックス（登録商標）M-2000（日油（株）製）、ユニオックス（登録商標）M-4000（日油（株）製）などが市販されている。これらポリアルキレングリコールは単独でも2種類以上混合しても用いることができる。

10

【0014】

上記ポリアルキレングリコールのほつれ防止処理剤への配合割合は特に限定されないが、ほつれ防止処理剤の総量100質量%に対して、0.05～50質量%が好適であり、より好ましくは0.1～20質量%、さらに好ましくは0.1～10質量%である。配合割合が、50質量%を超えればほつれ防止処理剤の粘度が上がり、ガラス繊維基材に目曲がりなどが発生し、0.05質量%未満ではほつれ防止効果が低減するおそれがある。

【0015】

上記ポリアルキレンオキシドとしては、室温で固体の状態、具体的には凝固点が30以上であれば特に限定されないが、例えば、PEO（登録商標）-1（住友精化（株）製）、PEO（登録商標）-2（住友精化（株）製）、PEO（登録商標）-3（住友精化（株）製）、PEO（登録商標）-4（住友精化（株）製）、PEO（登録商標）-8（住友精化（株）製）、PEO（登録商標）-15（住友精化（株）製）、PEO（登録商標）-18（住友精化（株）製）、PEO（登録商標）-27（住友精化（株）製）、PEO（登録商標）-29（住友精化（株）製）などが市販されている。これらポリアルキレンオキシドは単独でも2種類以上混合しても用いることができる。

20

【0016】

上記ポリアルキレンオキシドのほつれ防止処理剤への配合割合は特に限定されないが、ほつれ防止処理剤の総量100質量%に対して、0.05～50質量%が好適であり、より好ましくは0.1～20質量%、さらに好ましくは0.1～10質量%である。配合割合が、50質量%を超えればほつれ防止処理剤の粘度が上がり、ガラス繊維基材に目曲がりなどが発生し、0.05質量%未満ではほつれ防止効果が低減するおそれがある。

30

【0017】

上記ポリアルキレングリコール及びポリアルキレンオキシドは単独でも2種類以上混合しても用いることができる。

【0018】

本発明のほつれ防止処理剤は、溶剤として水を用いることが好ましい。

【0019】

本発明のほつれ防止処理剤は、本発明の効果を損なわない限り、上記したポリエーテル高分子以外の成分を添加することができる。その他の成分としては、例えば、400以下の加熱処理で除去できる界面活性剤などが挙げられる。

40

【0020】

ガラス繊維を構成するガラス材料としては特に限定されないが、Eガラス、Dガラス、石英ガラスなどが挙げられる。中でも石英ガラスは柔軟性に乏しく、加熱脱油後のガラス繊維基材においてほつれやすいため、特に効果的である。

【0021】

本発明のほつれ防止処理剤が塗布されるガラス繊維基材としては、製織後、加熱脱油したガラス基材が望ましいが、加熱脱油後にシランカップリング剤などの表面処理が施された表面処理ガラス基材で行っても良い。また、加熱脱油が不要なガラス繊維集束剤が塗布

50

されたガラス繊維基材については、加熱脱油を行わないまま、そのガラス繊維基材表面に対してほつれ防止処理を行うことができる。

【0022】

本発明のほつれ防止処理剤は、ガラス繊維基材のカット時のほつれを防止するために使用する。本発明のほつれ防止処理剤であれば、400 以下の加熱脱油で完全に除去することができるため、ほつれ防止処理剤を塗布し、所定の形にカットした後に400 以下で加熱脱油することで、目的形状のガラス繊維基材を得ることができる。

【0023】

本発明のほつれ防止処理剤は、水等の溶剤に、炭素と酸素と水素のみから構成され、且つ、分子構造内にエステル結合を含まない400 以下の加熱処理で除去することができる低熱分解性ポリエーテル高分子を所定量添加し、攪拌することで製造することができる。

10

【0024】

本発明のほつれ防止処理剤をガラス繊維基材に塗布する方法としては、例えば、浸漬法、スプレー法などが挙げられる。

【0025】

本発明のほつれ防止処理剤は、ガラス繊維基材に塗布後、室温でも乾燥させることができるが、加熱して乾燥させることが望ましい。

【0026】

該ほつれ防止処理剤を塗布されたガラス繊維基材を所定の形状に切断した後、該切断されたガラス繊維基材を400 以下で加熱処理し、前記低熱分解性ポリエーテル高分子を除去し、加熱脱油することにより、本発明のガラス繊維製品を製造することができる。該加熱脱油の処理温度は400 以下で且つほつれ防止処理剤中の低熱分解性ポリエーテル高分子が分解される温度以上であればよいが、100 ~ 400 が好ましく、150 ~ 400 がより好ましい。

20

【0027】

本発明のガラス繊維製品は、例えば、断熱材や溶湯（液体金属）の不純物濾過、溶湯の整流用ガラスクロス等の用途に好適である。

【実施例】

【0028】

以下に実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、これらの実施例は例示的に示されるもので限定的に解釈されるべきでないことはいうまでもない。

30

【0029】

以下の実験例、比較例における測定および評価は以下の方法で行った。

【0030】

1. ガラスクロスのカット時ほつれ

ほつれ防止処理済みガラスクロスの一部をカットし、その断面を目視で確認した。

【0031】

2. ほつれ防止処理剤消失温度

ほつれ防止処理済みガラスクロスの一部をカットし、（株）日立ハイテクサイエンス製TG-DTA7300を用いて脱油性の確認を行った。TG曲線の減少が止まり一定になる温度をほつれ防止処理剤消失温度とした。雰囲気は大気とし、昇温速度は10 /分とした。

40

【0032】

3. ガラスクロスの引張強度

ほつれ防止処理済みガラスクロスをほつれ防止処理消失温度×2時間の条件で加熱処理した後に、JIS R 3420 2013 7.4.2に従い測定を行った。また、比較のため、ほつれ防止処理を施す前の未処理ガラスクロスについても同様の方法で測定を行った。

【0033】

50

(実施例 1)

ガラスピーカーに水 950 g を取り、これにポリアルキレングリコールとして PEG # 4000 (日油(株)製) 50 g を加え、完全に溶解するまで攪拌し、ほつれ防止処理剤を得た。次に、ほつれ防止処理剤に未処理 2116 タイプ石英ガラスクロス(フィラメント本数: $7\mu\text{m} \times 200$ 本、経糸密度: 65 本/25 mm、緯糸密度: 62 本/25 mm) を 10 分間浸漬させ、石英ガラスクロスを引き上げた後に 100 × 10 分間の加熱条件で乾燥させた。各種評価は該ほつれ防止処理済み石英ガラスクロスを用いて行った。結果を表 1 に示す。

【0034】

(実施例 2)

ガラスピーカーに水 950 g を取り、これにポリアルキレンオキシドとして PEO (登録商標) - 1 (住友精化(株)製) 50 g を加え、完全に溶解するまで攪拌し、ほつれ防止処理剤を得た。それ以外は実施例 1 と同様の操作を行った。結果を表 1 に示す。

【0035】

(実施例 3)

ガラスピーカーに水 990 g を取り、これにポリアルキレングリコールとして PEG # 11000 (日油(株)製) 10 g を加え、完全に溶解するまで攪拌し、ほつれ防止処理剤を得た。それ以外は実施例 1 と同様の操作を行った。結果を表 1 に示す。

【0036】

(実施例 4)

ガラスピーカーに水 999 g を取り、これにポリアルキレングリコールとして PEG # 20000 (日油(株)製) 1 g を加え、完全に溶解するまで攪拌し、ほつれ防止処理剤を得た。それ以外は実施例 1 と同様の操作を行った。結果を表 1 に示す。

【0037】

(実施例 5)

ガラスピーカーに水 850 g を取り、これにポリアルキレングリコールとして PEG # 1000 (日油(株)製) 150 g を加え、完全に溶解するまで攪拌し、ほつれ防止処理剤を得た。それ以外は実施例 1 と同様の操作を行った。結果を表 1 に示す。

【0038】

(実施例 6)

ガラスピーカーに水 600 g を取り、これにポリアルキレングリコールとして PEG # 1000 (日油(株)製) 400 g を加え、完全に溶解するまで攪拌し、ほつれ防止処理剤を得た。それ以外は実施例 1 と同様の操作を行った。結果を表 1 に示す。

【0039】

【表 1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
ガラスクロスのカット時ほつれ		ほつれなし	ほつれなし	ほつれなし	ほつれなし	ほつれなし	ほつれなし
ほつれ防止処理剤消失温度	℃	350	350	380	380	350	350
未処理石英ガラスクロスの引張強度	N/25mm	101	98	92	97	95	94
加熱処理後石英ガラスクロスの引張強度	N/25mm	96	94	84	87	90	93

【0040】

(比較例 1)

ガラスピーカーに水 950 g を取り、これに酢酸ビニルエマルションとしてビニブラン (登録商標) 1002 (日信化学工業(株)製) 50 g を加え、完全に溶解するまで攪拌し、ほつれ防止処理剤を得た。それ以外は実施例 1 と同様の操作を行った。結果を表 2 に示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 1 】

(比較例 2)

ほつれ防止処理剤としてエポキシ樹脂 j E R (登録商標) 8 2 8 (三菱化学 (株) 製) を用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 2 】

(比較例 3)

特許文献 7 に記載の方法で、ガラスピーカーに塩化メチレン 9 4 0 g を取り、これにポリエーテルイミド樹脂としてウルテム (U L T E M) (登録商標) 1 0 0 0 (S A B I C イノベティブプラスチックス社製) 6 0 g を加え、完全に溶解するまで攪拌し、ほつれ防止処理剤を得た。それ以外は実施例 1 と同様の操作を行った。結果を表 2 に示す。

10

【 0 0 4 3 】

【 表 2 】

		比較例1	比較例2	比較例3
ガラスクロスのカット時ほつれ		ほつれなし	ほつれなし	ほつれなし
ほつれ防止処理剤消失温度	℃	550	600	600
未処理石英ガラスクロスの引張強度	N/25mm	100	91	93
加熱処理後石英ガラスクロスの引張強度	N/25mm	35	40	37

20

【 0 0 4 4 】

表 1 に示した如く、実施例 1 ～ 6 は炭素と酸素と水素のみから構成され、且つ、分子構造内にエステル結合を含まない 4 0 0 以下の加熱処理で除去することができる低熱分解性ポリエーテル高分子を含有することを特徴とするガラス繊維基材のほつれ防止処理剤を使用したため、ほつれが抑制され、且つ、低温で加熱脱油することができたために加熱処理後、石英ガラスクロスの引張強度低下が見られなかった。

一方、表 2 に示した如く、比較例 1 ～ 3 は酢酸ビニル、エポキシ樹脂、ポリエーテルイミド樹脂を用いたため、ほつれ防止処理剤消失温度が上がり、加熱処理後石英ガラスクロスの引張強度低下が見られた。

30

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J038 DF011 KA06 MA06 NA01 NA11 PC03 PC10
4L033 AA09 AB01 CA48