

(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
2018年10月18日(18.10.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/190101 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 2/38 (2006.01) D06M 11/83 (2006.01)
C03C 25/46 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/011791

(22) 国際出願日: 2018年3月23日(23.03.2018)

(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 2017-079475 2017年4月13日(13.04.2017) JP
特願 2017-229470 2017年11月29日(29.11.2017) JP

(71) 出願人: セントラル硝子株式会社
(CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/
JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5
2 5 3 番地 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者: 浅川 裕也 (ASAKAWA Yuya);
〒5150001 三重県松阪市大口町 1 5 1 0 番地

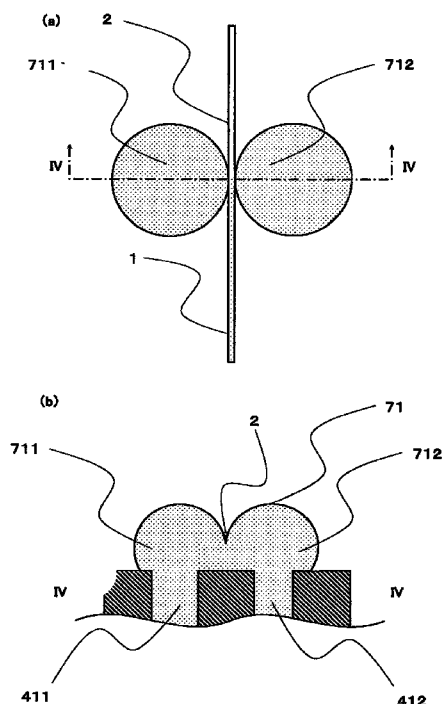
セントラル硝子株式会社 硝子研究所内 Mie
(JP). 斎藤 真規(SAITO Masanori); 〒5150001
三重県松阪市大口町 1 5 1 0 番地 セントラル
硝子株式会社 硝子研究所内 Mie (JP).

(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, JP, 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,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: METAL-COATED GLASS FIBER, METAL-COATED GLASS FIBER BUNDLE, METHOD FOR MANUFACTURING METAL-COATED GLASS FIBER, AND METHOD FOR MANUFACTURING METAL-COATED GLASS FIBER BUNDLE

(54) 発明の名称: 金属被覆ガラス繊維、金属被覆ガラス繊維束、金属被覆ガラス繊維の製造方法、及び金属被覆ガラス繊維束の製造方法

[図5]



(57) Abstract: [Problem] The present invention addresses the problem of providing a method capable of efficiently providing a metal-coated glass fiber and a metal-coated glass fiber bundle the thickness of a metal coating in the metal-coated glass fiber being uniform in a circumferential direction of a glass fiber, and a metal-coated glass fiber bundle that is suitable as a glass filler. [Solution] This method for manufacturing a metal-coated glass fiber comprises bringing a glass fiber drawn from a bushing nozzle of a glass melting furnace into contact with a dome-shaped or substantially spherical metal melt exuding from a hole part of a melting furnace for a metal for forming a metal coating layer, wherein the method for manufacturing a metal-coated glass fiber is characterized in that two hole parts are formed in a wall surface of the melting furnace for the metal, two droplets of the metal melt are exuded so that end parts thereof are in contact with or superposed on each other, a glass fiber proceeding downward passes through a cavity point formed by the two droplets, the glass fiber is brought into contact with both of the two droplets, and the glass fiber is coated with the metal.



(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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 【課題】本発明は、被覆された金属の厚みが、ガラス繊維の円周方向で、均質である金属被覆ガラス繊維及び金属被覆ガラス繊維束を効率良く提供できる方法と、ガラスフィラーに適した金属被覆ガラス繊維束を提供することを課題とする。【解決手段】本発明の金属被覆ガラス繊維の製造方法は、ガラス溶融炉のブッシングノズルから引き出されたガラス繊維を、金属被覆層を形成するための金属の溶融炉の孔部から滲み出るドーム状又は略球状の金属融液に接触させる金属被覆ガラス繊維の製造方法において、金属の溶融炉の壁面に二つの孔部を形成し、金属融液の二つの液滴が、各々の端部が互いに接するか、又は重なるように滲みださせて、下方へ進行するガラス繊維を二つの液滴で形成した窪み点を通して二つの前記液滴の双方に接触させて前記ガラス繊維に金属を被覆することを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：

金属被覆ガラス繊維、金属被覆ガラス繊維束、金属被覆ガラス繊維の製造方法、及び金属被覆ガラス繊維束の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、金属被覆ガラス繊維及び金属被覆ガラス繊維の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ガラス繊維表面に一部又は全面に金属を被覆した金属被覆ガラス繊維は、電磁遮蔽性の導電性フィラーとしての用途などが提案されている。ガラス繊維へ金属を被覆する方法としては、溶融メッキ、無電解メッキ、真空蒸着、スパッタリング等の方法が知られているが、生産能力と製造コストのバランスの取れた溶融メッキを用いた方法が多く提案されている。溶融メッキを用いて金属被覆ガラス繊維を製造する方法として、例えば特許文献1～7には、紡糸中のガラス繊維に金属融液を接触させることで金属被覆を行う方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：米国特許第2980956号明細書

特許文献2：特公昭36-2580号公報

特許文献3：特開昭61-58843号公報

特許文献4：特開昭63-2838号公報

特許文献5：実全昭61-50737号公報

特許文献6：特開平01-252555号公報

特許文献7：特開2017-14090号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0004] ガラス繊維フィラーを効率的に得る為には、一般的には、ガラス繊維をガラス繊維束とし、当該ガラス繊維束を切断するのが好適である。金属被覆ガラス繊維においても、同繊維の効率的なフィラー化のためには、金属被覆ガラス繊維を繊維束とすることが好ましい。しかしながら、金属被覆ガラス繊維は、一般的なガラス繊維と比べて縮れやすく、繊維束を形成することが難しいという問題がある。金属被覆ガラス繊維が縮れやすい原因は、当該金属とガラス繊維とでは、熱膨張係数に大きな差があることによる。
- [0005] 特許文献1～7に示されているように、金属被覆ガラス繊維は、熔融された金属をガラス繊維に被覆し、金属被覆層を形成することで得られる。そのため、熔融金属を被覆した後のガラス繊維の冷却時に、金属被覆層とガラス繊維の双方で体積収縮が生じる。ガラス繊維の表層側は、ガラス繊維そのものの体積収縮と、金属被覆層の体積収縮とから影響を受けることになる。この時、金属被覆層の厚みが薄い箇所や、被覆されて無い箇所は、上記の体積収縮の影響が小さいか、無いものとなる。そのため、ガラス繊維の円周方向における金属被覆層の厚みが不均質だと、ガラス繊維の形状が変形してしまい、結果的に金属被覆ガラス繊維が縮れやすくなる。
- [0006] 例えば、特許文献2～4では、ガラス繊維に熔融金属を一方向から接触させて金属被覆を行うために、ガラス繊維の円周方向における金属被覆層の厚みが不均質になりやすく、また、部分的に被覆が出来ない場合もある。また、特許文献1では、相対する方向から吐出された金属融液にて、上下方向が保持されていない金属プールを形成し、当該金属プール内を、ガラス繊維を上下方向に通過させることによって、ガラス繊維に金属を被覆している。当該文献では、被覆され無い箇所が形成されにくくなるが、一方で上下方向が保持されていない金属プールを安定的に保持するために、金属プールの粘性管理、すなわち、温度の精密な管理が必要となる。そのため、ガラス繊維の円周方向における金属被覆層の厚みを均質にすることは、依然として難しいと考えられる。

[0007] 本発明は、以上を考慮し、被覆された金属の厚みが、ガラス繊維の円周方向で、均質である金属被覆ガラス繊維及び金属被覆ガラス繊維束を効率良く提供できる方法と、フィラーに適した金属被覆ガラス繊維束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

[0008] ガラス溶融炉のブッシングノズルから引き出されたガラス繊維を、金属被覆層を形成するための金属の溶融炉の孔部から滲み出るドーム状又は略球状の金属融液に接触させる金属被覆ガラス繊維の製造方法において、被覆された金属の厚みが、ガラス繊維の円周方向で、均質である金属被覆ガラス繊維及び金属被覆ガラス繊維束を効率良く提供できる方法について鋭意検討した結果、ガラス繊維の円周方向において、前記の金属融液との接触箇所を複数にすると良いことを見出した。

[0009] 即ち、第1の発明の金属被覆ガラス繊維の製造方法は、金属の溶融炉の壁面に二つの孔部を形成し、金属融液の二つの液滴が、各々の端部が互いに接するか、又は重なるように滲み出させて、下方へ進行するガラス繊維を二つの液滴で形成した窪み点を通して二つの前記液滴の双方に接触させて前記ガラス繊維に金属を被覆することを特徴とする。

[0010] 第一液滴及び第二液滴の二つの液滴で形成される合成液滴は、前記第一液滴と前記第二液滴が合わさって一つの液滴とはならず、前記第一液滴と前記第二液滴の接合部は窪みを有する。前記ガラス繊維は前記窪み（以下、「窪み点」と記載することもある）を介して、前記第一液滴と前記第二液滴との双方の液滴と接触させることにより、金属融液を前記ガラス繊維全体にほぼ均一に塗れさせることができる。

[0011] また、第2の発明は金属被覆ガラス繊維であり、該金属被覆ガラス繊維は、前記ガラス繊維の外周全面に形成された金属被覆層とを備え、前記金属被覆が次の条件を満たすことを特徴とするものである。

金属被覆層の最大厚み： $T_{\max}$ (μm)

金属被覆層の最小厚み： $T_{\min}$ (μm)

金属被覆層の平均厚み： T (μm)

金属被覆層の厚みムラ： V (%)

$$T = (T_{\text{max}} + T_{\text{min}}) / 2$$

$$V = \{ (T_{\text{max}} - T_{\text{min}}) / T \} \times 100$$

$$0.2 \mu\text{m} \leq T \leq 10 \mu\text{m}$$

$$V \leq 100\%$$

[0012] また、第3の発明は、前記金属被覆ガラス繊維の製造方法を有する、金属被覆ガラス繊維束の製造方法であって、前記金属融液が被覆されたガラス繊維を2本以上束ねて金属被覆ガラス繊維束を形成する工程、を有することを特徴とするものである。

[0013] また、第4の発明は金属被覆ガラス繊維束であり、該金属被覆ガラス繊維束は、金属被覆ガラス繊維を2本以上備え、各金属被覆ガラス繊維が長さ方向に沿って束ねられてなるものである。

発明の効果

[0014] 本発明の金属被覆ガラス繊維は、ガラス繊維断面における金属被覆層の厚みのばらつきが小さい繊維であり、金属被覆ガラス繊維の縮みがほとんど無いので集束剤等で引き揃えて金属被覆ガラス繊維束にする事ができる。また、本発明の金属被覆ガラス繊維の製造方法は紡糸中のガラス繊維を前記繊維断面から見た場合、複数箇所から金属被覆を行う事で金属被覆層が均一な金属被覆ガラス繊維を得る事ができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1は、図4に示す領域Aの拡大図で、第1の実施態様を示した説明図である。図1(a)は、正面図である。図1(b)は、正面図のI-I断面図である。図1(c)は、斜視図である。

[図2]図2は、図4に示す領域Aの拡大図で、第2の実施態様を示した説明図である。図2(a)は、正面図である。図2(b)は、正面図のII-II断面図である。図2(c)は、斜視図である。

[図3]図3は、図4に示す領域Aの拡大図で、第3の実施態様を示した説明図

である。図 3 (a) は、正面図である。図 3 (b) は、正面図の III-III 断面図である。図 3 (c) は、斜視図である。

[図4]図 4 は、本発明に係る金属被覆ガラス繊維束を製造するための装置を模式的に示した説明図である。図 4 (a) は側面図である。図 4 (b) は正面図である。

[図5]図 5 は、図 4 に示す領域 A の拡大図で、第 1 の実施態様を模式的に示した説明図である。図 5 (a) は、正面図である。図 5 (b) は、正面図の IV-IV 断面図である。

[図6]図 6 は、図 4 に示す領域 A の拡大図で、第 2 の実施態様を模式的に示した説明図である。図 6 (a) は、正面図である。図 6 (b) は、正面図の V-V 断面図である。

[図7]図 7 は、図 4 に示す領域 A の拡大図で、第 3 の実施態様を模式的に示した説明図である。図 7 (a) は、正面図である。図 7 (b) は、正面図の VI-VI 断面図である。

[図8]図 8 (a)、図 8 (b) 及び図 8 (c) は、金属被覆ガラス繊維の例を模式的に示した斜視図である。図 8 (a) は、本発明に係る金属被覆ガラス繊維を模式的に示した斜視図である。

[図9]図 9 は、二つの孔部上にそれぞれ形成した金属液滴の表面が一点で接触し、二つの液滴間の融液の流れが生じていない状態の模式図である。

[図10]図 10 は、二つの孔部上にそれぞれ形成した金属液滴表面の輪郭が重なり合うようにして接触し、二つの液滴間の融液の流れが生じている状態の模式図である。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明の実施形態の例を、以下に図面を用いて説明する。

[0017] 1. 金属被覆ガラス繊維 1 及び金属被覆ガラス繊維束 11 について

図 8 は、金属被覆ガラス繊維 1 を模式的に示したもので、金属被覆ガラス繊維 1 は、ガラス繊維 2 とガラス繊維 2 の長尺方向に沿って被覆した金属被覆層 7 を備えている。金属被覆層 7 の態様は、図 8 (a) (b) に示すよう

にガラス繊維 2 の長尺方向の全面を被覆したもの、図 8 (c) に示すように、ガラス繊維 2 の長尺方向の一部を被覆したものが挙げられる。また、ガラス繊維 2 の長尺方向の全面を被覆したものにおいては、図 8 (a) に示す金属被覆層 7 の厚みがガラス繊維 2 の全面にわたって均質なものと図 8 (b) に示す金属被覆層 7 の厚みが不均質なものがある。なお、「長尺方向」とは、例えば図 4 (a) に示したように、ガラス繊維 2 をガラス溶融炉 3 から引き出す方向に沿う方向を指すものとする。

[0018] 図 8 (a) に示す金属被覆ガラス繊維 1 は、金属被覆層 7 が均質なので縮れ難いことから、これらの金属被覆ガラス繊維 1 を 2 本以上束ねて金属被覆ガラス繊維束 11 とすることができる。本発明に係る金属被覆ガラス繊維 1 は、図 8 の (a) の態様のものであり、本発明に係る金属被覆ガラス繊維束 11 は、図 8 の (a) の態様の金属被覆ガラス繊維 1 を 2 本以上、具体的には 2 ~ 20000 本程度に引き揃えたものである。これら金属被覆ガラス繊維束 11 は、樹脂に含浸させて電磁遮蔽性の導電性フィラーとして用いることが可能である。

[0019] <金属被覆層 7>

本発明の金属被覆層 7 に用いる金属は、導電性を有するものであれば特に限定されるものではない。また、導電性が良好であることから、亜鉛、アルミニウム、スズ、インジウム、及びチタンならなる群から選ばれる少なくとも 1 つを有することが好ましい。また、導電性が優れることから、亜鉛を用いることがより好ましい。また、アルミニウムとチタンは大気雰囲気下で溶融メッキを行う際に酸化され難いことから、単独で用いてもよいが、亜鉛と混合させて合金として用いてもよい。亜鉛と混合させた合金として用いる場合は、合金に対して、アルミニウムとチタンを合計で、0.01 ~ 30 質量%含有させるのが好ましい。

[0020] 上記の金属被覆層 7 は、上記の金属の他にも任意の金属を、金属被覆層 7 の全量に対して合計で 30 質量%以下含有していてもよい。当該任意成分としては、例えば、バリウム、ストロンチウム、カルシウム、マグネシウム、

ベリリウム、ジルコニウム、マンガン、及びタンタル等が挙げられる。特に、マグネシウム、ベリリウム、ジルコニウム、マンガン、及びタンタルは大気雰囲気下で溶融メッキを行う際に、酸化され難いことから好適である。また、下限値は特に限定するものではないが、例えば0.01質量%以上としてもよい。また、より好ましくは、0.03質量%以上、0.05質量%以上としてもよい。また、上限は、より好ましくは、20質量%以下、10質量%以下、5質量%以下、4質量%以下、3質量%以下、1質量%以下としてもよい。また、上記の任意の成分の他に、原料由来や製造過程で不可避に混入される不純物を含んでいてもよい。

[0021] 本発明に係る金属被覆ガラス繊維1において、ガラス繊維2と金属被覆層7との体積割合は、ガラス繊維2が5～95体積%であり、残りの金属被覆層7が5～95体積%であることが好ましい。ガラス繊維2の体積割合が5体積%未満の場合、ガラス繊維2の径が細くなり、製造時の生産性が劣ったものとなりやすく、ガラス繊維2の体積割合が95体積%超の場合、金属被覆層7を作製することが困難なものとなりやすい。これらを考慮すると、ガラス繊維2の体積割合は、好ましくは5～95体積%（金属被覆層7は5～95体積%）、より好ましくは10～95体積%（金属被覆層7は5～90体積%）、さらに好ましくは20～95体積%（金属被覆層7は5～80体積%）である。ガラス繊維2の体積割合は、10～90体積%（金属被覆層7は10～90体積%）でもよく、20～90体積%（金属被覆層7は10～80体積%）でもよい。

[0022] 本発明に係る金属被覆ガラス繊維1は、ガラス繊維2の全周に金属が被覆されている。そして、前記金属被覆ガラス繊維1の金属被覆層7の平均厚み（ T ： μm ）と厚みムラ（ V ：%）は、前記金属被覆層7の最大厚み（ T_{max} ： μm ）と前記金属被覆層7の最小厚み（ T_{min} ： μm ）とから、各々次の（1）式、（11）式で表される。ガラス繊維2の円周上において、前記ガラス繊維2に塗布される溶融金属量は一定であり、この溶融金属が凝固するまでの時間にガラス繊維2上を溶融金属が濡れ広がることで連続的な厚みを持

つ金属被覆層 7 が形成される。前記ガラス繊維 2 の円周上で熔融金属が塗布された箇所が金属被覆層 7 の最大厚みとなり、濡れ広がりの端部が金属被覆層 7 の最小厚みとなるため、金属被覆層 7 の平均厚みは金属被覆層 7 の厚みの中央値と等しくなる。そのため、金属被覆層 7 の最大厚みと最小厚みの和を除したことで算出する事が出来る。また、金属被覆層 7 の厚みのムラは同一繊維において、金属被覆層 7 の厚みの最も厚い箇所から最も薄い箇所の差を金属被覆層 7 の平均厚みで除することで算出した。

$$[0023] \quad T = (T_{\max} + T_{\min}) / 2 \quad (1)$$

$$V = \{ (T_{\max} - T_{\min}) / T \} \times 100 \quad (11)$$

[0024] 本発明に係る金属被覆ガラス繊維 1 における金属被覆層 7 の平均厚み (T : μm) は、 $0.2 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましい。金属被覆層 7 の平均厚みが $0.2 \mu\text{m}$ より小さい場合、金属被覆層 7 を作製することが困難なものとなりやすい。金属被覆層 7 の平均厚みが $10 \mu\text{m}$ より大きい場合は、ガラス繊維 2 への金属塗布量が多くなる事で、孔部からの金属供給量が不足しやすく、金属被覆層 7 の平均厚みのばらつきが大きくなりやすい。より好ましくは $0.2 \mu\text{m} \sim 9 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.2 \mu\text{m} \sim 8 \mu\text{m}$ である。

[0025] 本発明に係る金属被覆ガラス繊維 1 では、金属被覆層 7 の厚みムラ (V : %) を、 100% より小さくするのが好ましい。金属被覆層 7 の厚みムラが 100% より大きくなると、金属被覆ガラス繊維 1 の円周上で異方的な収縮が生じるために前記繊維が縮れやすくなる。そのため、金属被覆層 7 の厚みムラは 100% 以下が好ましく、より好ましくは 80% 以下、さらに好ましくは 60% 以下である。金属被覆層 7 の厚みムラが小さいほど金属被覆層 7 の厚みのばらつきが小さいと考えられる。

[0026] <ガラス繊維 2>

ガラス繊維 2 の径は、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましい。ガラス繊維 2 の径が $1 \mu\text{m}$ 未満である場合、糸切れが発生しやすいために製造時の生産性が劣ったものとなりやすく、他方、 $100 \mu\text{m}$ 超の場合、単位重量当たりの表面積が小さくなり、結果金属が被覆される面積が小さくなるため、目標

の性能を得ることが困難となりやすい。下限側の理由、上限側の理由を考慮して、ガラス繊維 2 の径は、 $2 \sim 50 \mu\text{m}$ 、 $2 \sim 30 \mu\text{m}$ 、 $3 \sim 20 \mu\text{m}$ でもよい。

[0027] ガラス繊維 2 の組成の例として、E ガラス、C ガラス、S ガラス、D ガラス、E C R ガラス、A ガラス、A R ガラスなどが挙げられる。これらの中でも、特に E ガラス組成が好ましい。E ガラスはガラス中のアルカリ成分が少ない組成であるため、アルカリの溶出が発生しにくい。そのため、E ガラスを用いると、本発明の金属被覆ガラス繊維と樹脂材料と混合して導電性樹脂物品を得る際に、ガラス繊維からの溶出物が樹脂材料へ与える影響を少なくすることができるため好ましい。

[0028] 2. 金属被覆ガラス繊維 1 及び金属被覆ガラス繊維束 11 の製造方法について

図 4 は、本発明に係る金属被覆ガラス繊維束 11 を製造するための装置の一例を模式的に示した説明図である。図 4 (a) は側面図、図 4 (b) は図 4 (a) を正面から見た正面図である。

[0029] また、図 1 は、図 4 に示す領域 A の拡大図で、第 1 の実施態様を示した説明図である。図 1 (a) は、正面図である。図 1 (b) は、正面図の I-I 断面図である。図 1 (c) は、斜視図である。

[0030] また、図 2 は、図 4 に示す領域 A の拡大図で、第 2 の実施態様を示した説明図である。図 2 (a) は、正面図である。図 2 (b) は、正面図の II-II 断面図である。図 2 (c) は、斜視図である。

[0031] また、図 3 は、図 4 に示す領域 A の拡大図で、第 3 の実施態様を示した説明図である。図 3 (a) は、正面図である。図 3 (b) は、正面図の III-II I 断面図である。図 3 (c) は、斜視図である。

[0032] また、図 5 は、図 4 に示す領域 A の拡大図で、第 1 の実施態様において、ガラス繊維と金属融液の液滴が接触する態様を模式的に示した説明図である。図 5 (a) は、正面図である。図 5 (b) は、正面図の IV-IV 断面図である。

- [0033] また、図6は、図4に示す領域Aの拡大図で、第2の実施態様において、ガラス繊維と金属融液の液滴が接触する態様を模式的に示した説明図である。図6(a)は、正面図である。図6(b)は、正面図のV-V断面図である。
- [0034] さらに、図7は、図4に示す領域Aの拡大図で、第3の実施態様において、ガラス繊維と金属融液の液滴が接触する態様を模式的に示した説明図である。図7(a)は、正面図である。図7(b)は、正面図のVI-VI断面図である。
- [0035] ガラス溶融炉3の下部に取り付けられたブッシングノズル31から引き出されたガラス繊維2は、金属融液を塗布された後、1本又は2本以上に束ねられて巻取り機5で巻き取られる。ガラス繊維2へ塗布する金属融液は、金属溶融炉4から供給される。金属溶融炉4は、ブッシングノズル31と巻取り機5との間に配置され、ガラス繊維2と接する側には金属融液を外部に排出するための孔部411、412が配置されている。金属融液は孔部411、412から滲み出て、液滴711、712を形成する。
- [0036] ガラス繊維2をを液滴711、712へ接触させるために、押し当て機6を用いるのが好ましい。押し当て機6は、液滴711、712へ接触可能な位置に配置する。例えば図4では、ガラス繊維2を挟んで金属溶融炉4と対向するように押し当て機6が配置されており、この場合、図4中のBで示した矢印の方向へガラス繊維2押し当て、ガラス繊維2に液滴711、712を接触させて、金属融液をガラス繊維2に被覆する。
- [0037] また、複数のブッシングノズル31から複数のガラス繊維2を引き出し、2本以上の金属被覆ガラス繊維1を得る場合、金属溶融炉4と巻取り機5との間に集束器8を設置するのが好ましい。この集束器8に前記2本以上の金属被覆ガラス繊維1を通して1束に集束させ、金属被覆ガラス繊維束11を得て巻取り機5で巻き取る。
- [0038] 前記集束器8は、通常用いられる態様のものでよく、所定の本数の金属被覆ガラス繊維1を集束させた所定の本数の金属被覆ガラス繊維束11を得る

ためのものであり、耐熱性のある表面が滑らかな部材が用いられていれば特に制限は無い。耐熱性のある表面が滑らかな部材としては、例えばセラミックス、グラファイト、表面研磨した金属などが挙げられる。前記表面が滑らかな部材の形態としては、橢形状の物品や、溝を有する板状、棒状などの形態のものが好適に用いることができる。

[0039] また、集束器 8 の他にも、集束剤を用いて金属被覆ガラス繊維 1 を集束させるものでもよい。集束剤を用いる場合、金属被覆ガラス繊維 1 に集束剤を供給可能な装置を設けるのが望ましく、当該装置を金属溶融炉 4 と巻取り機 5 との間に設置して、集束器 8 で集束させる前か集束させながら、または一旦集束器 8 で集束させた後に集束剤を塗布するのがよい。上記のような装置は、金属被覆ガラス繊維 1 に集束剤を塗布可能なものであれば特に限定しないが、例えば集束剤が供給されたアプリケーター（図示しない）を用い、当該アプリケーター内を、金属被覆ガラス繊維 1 又は金属被覆ガラス繊維束 1 を通過させることによって、集束剤を塗布してもよい。

[0040] <ガラス繊維 2 の形成>

ガラス繊維 2 は、ガラス融液をガラス溶融炉 3 の下部に取り付けられたブッシングノズル 3 1 から引き出すことで形成される。ブッシングノズル 3 1 は、白金や白金ロジウム合金製のものを使用できる。ブッシングノズル 3 1 のガラス融液を排出するためのノズル径は、1 ～ 5 mm ϕ 程度のものを好適に使用することができ、所望するガラス繊維 2 の繊維径に応じて適宜調整される。ブッシングノズル 3 1 の数は、適宜決めればよいが、作業性等を考慮すると 1 ～ 数百本程度とするのが好ましい。繊維化する場合のガラス融液の温度はガラスの組成によっても異なるが、E ガラス組成の場合はブッシングノズル 3 1 を通る時の温度が 1 1 0 0 ～ 1 3 5 0 $^{\circ}\text{C}$ となるように調整することが好ましい。

[0041] <金属の溶融炉 3 及び金属被覆層 7 の形成について>

ガラス繊維 2 はブッシングノズル 3 1 から引き出され、巻取り機 5 で巻き取られるまでの間に金属が被覆される。金属被覆層 7 を得る為には、まず金

属原料を金属溶融炉4にて溶解して当該溶融炉4内に溶湯を形成し、前記溶融炉4の壁面に備え付けた孔部411、412から金属融液を吐出することによって液滴711、712を形成する。この時、孔部411、412の周囲を金属融液との濡れ性が悪いものとする、孔部411、412から吐出される金属融液をドーム状の液滴711、712としやすくなる。次に、この液滴711、712にガラス繊維2を接触させることで、ガラス繊維2に金属被覆層7が形成される。この被覆時に、ドーム状の液滴711、712が形成されないと、金属融液が孔部411、412の周辺に留まらずに、流れ出すこととなる。そのため、孔部411、412、又は孔部411、412の周囲は金属融液との濡れ性が悪い方が好ましい。

[0042] 孔部411、412、又は孔部411、412の周囲を金属融液との濡れ性を悪くするためには、孔部にセラミックスが用いられることが好ましい。用いるセラミックスの例としては、アルミナ、ジルコニア、炭化ケイ素、窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウムなどが挙げられる。孔部411、412の形状は、円形、楕円形、長方形、正方形、台形などの形状にすることができる。

[0043] 孔部411、412の開口面積は、 $0.75 \sim 80 \text{ mm}^2$ とすることが好ましい。開口面積が 0.75 mm^2 よりも小さいと金属融液が出にくくなり、また 80 mm^2 よりも大きくなると金属融液が多く出すぎ、金属融液が孔部411、412の周辺に留まらずに流れ出すこととなる。これらを考慮すると、前記開口面積は、好ましくは $3 \sim 60 \text{ mm}^2$ とされる。

[0044] ドーム状の液滴711、712は、ガラス繊維2の複数個所と接触するのが好ましい。例えば、図5、6及び7に示すように、液滴711と液滴712が接する又は重なる部位を合成液滴71の窪み点とし、前記窪み点に前記ガラス繊維2を通過せしめ、ガラス繊維2を液滴711と液滴712に接触させる。

[0045] ここで、液滴が接するとは、二つの液滴の表面がお互いに一点で接しているが、二つの液滴間で融液の流れが生じていない状態を指す（図9）。

[0046] そして、液滴が重なるとは、二つの液滴の表面の輪郭が重なるように交わり、二つの液滴間で融液の流れが生じている状態を指す（図10）。溶融金属表面は、酸素を含む雰囲気下では酸化されることで金属酸化膜を生成する。液滴711、712が互いに接する箇所でも金属酸化膜が液滴界面の働きを成すことで、液滴711と液滴712の二つの液滴が容易に一つの液滴形状にならないため、液滴711と液滴712の一部が重なり、前記合成液滴の窪み点を形成する。また、亜鉛又は亜鉛を含む合金の場合、金属亜鉛の融点が420℃であることから、亜鉛又は亜鉛を含む合金はガラスの軟化点温度以下（例えばEガラスの軟化点温度は840℃）で容易に溶融可能であるため、前記合成液滴に窪み点を形成し易い。

[0047] 液滴711、712が互いに接する、又は一部が重なるようにすることによって、接触させるガラス繊維2の糸道を移動させることなく溶融メッキを行うことができ、液滴711、712とガラス繊維2が安定して接触することが可能となる。金属融液に対して濡れにくい部材を用いた孔部411、412上の液滴711、712は、孔部411、412内へ向かって収縮する毛細管力と液滴711、712の表面張力とにより、液滴711、712が収縮する方向へ力が働いている。この液滴711、712にガラス繊維2を接触させて溶融メッキを開始すると、液滴711、712の金属量は減少し、減少することで液滴711、712が僅かに収縮する。この時、液滴711、712が互いに接する、又は一部が重なるように形成されていないと、液滴711、712の収縮に伴い、前記ガラス繊維2の糸道がどちらかの収縮方向へ移動したり、糸道が不規則に曲がってしまうことがある。液滴711、712が接触していると、接触している窪み点において液滴711、712の収縮力の釣り合いがとれるため、ガラス繊維2の糸道を移動させる事無く溶融メッキが行なわれ、前記ガラス繊維2と液滴711、712の接触とを安定にすることができる。孔部411、412の中心間の距離は、各々の孔部411、412からの液滴711、712がガラス繊維2に接触するように適宜設計されるが、0.1～5.0mmにすると好ましい。

[0048] また、二つの孔部411、412の開口角度は、前記孔部411、412上の液滴711、712の底面と孔部を形成した部材の底面（孔部基面）とが相互に成す角度で規定できる。孔部411、412と孔部基面とが相互に成す開口角度が 180° の場合、図1（c）に示すとおり、同一の孔部基面に孔部が開口していることとなる。また、二つの前記孔部411、412と孔部基面が相互に成す開口角度が 120° の場合、図2（c）に示すとおり、同一でない孔部基面に孔部が開口していることとなる。二つの孔部411、412の開口角度が小さいほど前記孔部411、412上の前記金属液滴711、712は小さい液滴径であっても接触しやすく、二つの前記金属液滴711、712が強く接触する事で、窪み点を持たない一つの液滴形状を持つ合成液滴71になるため望ましくない。合成液滴71の窪み点を形成しやすくするためには、二つの孔部411、412の開口角度は $30\sim 180^{\circ}$ が望ましい。また、図3（c）に示すような、ガラス繊維2の走行方向の鉛直方向に孔部は配置し、二つの孔部411、412を対向させる構成にしても構わない。

[0049] ドーム状の液滴711、712の底面がガラス繊維2の糸道の鉛直方向に配置され、前記液滴711、712を安定な形状を保って孔部411、412に保持するためには、前記液滴711、712の下方が、水平に配置された部材421、422で保持されていることが好ましい。高速で走行するガラス繊維2は、ガラス熔融炉4周辺に気流を発生させる。この気流が安定しないときは、その影響を受け、前記液滴711、712の形状が歪む場合がある。前記液滴711、712が歪むと、前記ガラス繊維2と前記液滴711、712の接触状態が変化し、金属被覆厚みの均一化の観点から好ましくない。そのため、前記液滴711、712の下方が、水平に配置された部材421、422で保持され、前記液滴711、712の形状の歪みを抑えるのが好ましい。

[0050] 孔部下方に水平に配置された部材421、422には孔部411、412と同じく、金属融液との濡れ性の悪い材料が好ましく、セラミックスを用い

る事が好ましい。用いるセラミックスの例としては、アルミナ、ジルコニア、炭化ケイ素、窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウムなどが挙げられる。部材421、422は孔部に切削加工して溝を形成する事で設けてもよいし、部材を孔部411、412に取り付けてもよい。前記部材421、422は孔部411、412からの突出長さは0.1~6.0mmにすると好ましい。突出長さを0.1mm以上にすると、前記液滴711、712の形状が安定し易く好ましい。一方で、突出長さが6.0mmを超えると前記ガラス繊維2と前記液滴711、712を接触させて溶融メッキするのに必要な金属融液量が多くなり、前記孔部411、412および前記部材421、422上に金属融液を留めておくことが出来ず流れ出すこととなる。これらを考慮すると、前記部材421、422の突出長さは、より好ましくは0.2~5.0mmとされる。前記部材421、422はガラス繊維2を金属液滴711、712に挟むようにして金属塗布を行う本発明においてガラス繊維の糸道を阻害しない様に、前記繊維の糸道を確保するための空間を設けてもよい。具体的には、孔部411、412上方よりも孔部411、412より下方の溝幅を小さくする事で部材421、422を備えつつ、ガラス繊維2の糸道を阻害しない空間を設ける事が出来る。溶融メッキ時のガラス繊維2の糸道となる空間を溝にて確保する場合、孔部411、412より下側の溝幅は0.1mm~2.5mmとするのが好ましい。溝幅が0.1mmより細いと、走行中のガラス繊維2の振動により、孔部411、412と接触した際に糸切れが発生する場合があります、製造時の生産性が劣るものとなる。溝幅が2.5mmを超えると金属液滴がガラス繊維2に牽引されて溝内部に入り込むため、金属被覆層7が不均質な金属被覆ガラス繊維1となり好ましくない。そのため、孔部411、412より下方の溝幅は0.1~2.0mmが好ましく、より好ましくは0.1~1.5mmとされる。

[0051] 孔部411、412からの金属供給量は、孔形状の他、孔部411、412と金属溶融炉4内の金属融液の液面との距離、金属融液の粘度などによって適宜調整することができる。孔部411、412と金属溶融炉4内の金属

融液の液面との距離は、大きくなればなるほど金属供給量は増し、一方小さくなればなるほど金属供給量は少なくなる。金属融液の粘度は金属の種類や組成によっても大きく変わるため適宜調整する事が好ましい。

[0052] 液滴 7 1 1、7 1 2 が接触する金属溶融炉 4 の外壁面の材質は、溶融する金属の温度に応じてセラミックス、金属、ガラス、カーボンなどから適宜選択することができる。セラミックスを用いる場合は、アルミナ、ジルコニア、炭化ケイ素、窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウムなどが挙げられる。

[0053] 金属溶融炉 4 はヒーターなどを用いて適宜加熱することができる。金属溶融炉 4 内の温度は、溶融する金属の融点よりも高くする必要がある。また、金属溶融炉 4 の加熱温度を高くすると、ガラス繊維 2 と金属被覆層 7 との密着性が向上する傾向がある（理由 1）。しかしながら、溶融炉の加熱温度を高くし過ぎると金属の組成によっては、溶湯上面にスラッジが発生しやすくなり、金属被覆ガラス繊維束 1 1 の生産性が低下することがある（理由 2）。さらに、金属溶融炉 4 に耐熱性のある部材が必要となり、結果金属溶融炉 4 が高価なものになってしまう（理由 3）ため、金属溶融炉 4 の加熱温度を高くしすぎることは好ましくない。理由 1～3 のことを考慮すると、溶融する金属が亜鉛を含む合金からなる金属を溶融する場合、金属溶融炉 4 の温度は、400～1000℃とすることが好ましい。また、理由 2、3 のために、金属溶融炉 4 の温度が高過ぎることは好ましくはないので、金属溶融炉 4 の温度の上限は、850℃、好ましくは750℃、より好ましくは600℃、さらに好ましくは550℃としてもよい。金属溶融炉 4 の温度が低いと原料の金属が溶融するのに時間を要するので金属溶融炉 4 の前記温度範囲の下限は、450℃としてもよい。なお、アルミニウム（融点：660℃）、チタン（融点：1668℃）のように融点の高い金属およびこれらから選ばれる少なくとも一つを含む合金の場合、融点又は凝固点が前記の温度範囲を超える場合もあり、前記溶融炉 4 の加熱温度が融点又は凝固点以上になる様に適宜変更してもよい。

[0054] また、金属溶湯にアルミニウムやチタン等を含むと、溶湯上面に不動態皮膜を形成するために金属溶融炉4内の温度を高くしても溶湯上面にスラッジが発生しにくくなり、金属被覆ガラス繊維束11が生産しやすいものとなる。この観点から、前記金属被覆層7は、アルミニウム及びチタンからなる群より選ばれる少なくとも一つを含むことが好ましい。

[0055] <ガラス繊維2への金属の被覆について>

ガラス繊維2は、巻取り機5で巻き取られ、金属溶融炉4の側を通過する。ガラス繊維2を金属溶融炉4の液滴711、712に押し当てることで、ガラス繊維2に金属被覆層7を形成する。このときに、ガラス繊維2を、前記第一液滴と、前記第二液滴とに対して相対的に移動させるために、押し当て機6を移動させて、ガラス繊維2を金属溶融炉4側（図4中のBで示した矢印の方向）へ移動させ、ガラス繊維2を液滴711、712に押し当てても良いし、金属溶融炉4をガラス繊維2の方向に移動させて、ガラス繊維2を液滴711、712に押し当てても良い。

[0056] ガラス繊維2への金属被覆層7に必要な単位時間当たりの金属融液の量は、ガラス繊維の繊維径（ $R: \mu m$ ）、金属被覆7の厚み（ $t: \mu m$ ）、巻取り速度（ $s: m/分$ ）、被覆した金属の比重（ $p: g/cm^3$ ）により変化するため、孔部411、412に供給される金属供給量（ $M: g/分$ ）は次の（111）式より推定することができる。

$$M = (R \times t \times \pi \times s \times p) \times 10^{-6} \quad (111)$$

[0057] 例えば、厚みが $1.0 \mu m$ の亜鉛を被覆したガラス繊維の作製条件において、ガラス繊維径が $28 \mu m$ 、巻取り速度が $290 m/分$ とした場合の理想的な金属供給量は（111）式より $0.18 g/分$ となる。

[0058] ガラス繊維2の金属溶融炉4の側を通過するときの速度は、巻取り機5の巻取り速度によって調整することができ、その速度は、好ましくは $100 \sim 5000 m/分$ とされる。巻取り速度はガラス繊維2の繊維径にも影響するために、金属被覆ガラス繊維1の形状設計の観点から決められる。巻取り速度が $100 m/分$ よりも遅く引くと繊維径は $60 \mu m$ よりも大きいものとな

り、また5000m／分よりも早く引こうとすると糸切れなどが多発し、製造時の生産性が低くなる。

[0059] 押し当て機6を用いる場合、押し当て機6とガラス繊維2との初期位置は離れており、押し当て機6は移動機構をもち、前記押し当て機6を移動させて、ガラス繊維2の通過位置を孔部411、412上に形成されたドーム状の液滴711、712に接触するように調整する。押し当て機6はガラス繊維2の通過位置を定めるためのものであり、安定して操作可能な移動機構を持ち、耐熱性のある表面が滑らかな部材が用いられていれば特に制限は無い。

[0060] 押し当て機6の移動機構としては、例えば2軸以上の微調整機構のついたステージ、2軸以上の移動機構のついたロボットなどが挙げられる。耐熱性のある表面が滑らかな部材としては、例えばセラミックス、グラファイト、表面研磨した金属などが挙げられる。前記表面が滑らかな部材は、ガラス繊維2の紡糸開始時に前記ガラス繊維2が通過可能であり、また金属被覆時にガラス繊維2と、孔部411、412上に形成された液滴711、712との位置関係を一定とすることが可能なガイドとしての役割を果たす。そのため、前記表面が滑らかな部材の形態としては、穴の開いた物品や櫛形状の物品、又は溝を有する板状、棒状などの形態のものが好適に用いることができる。

[0061] 前記穴の開いた物品の穴の形状としては、円形、楕円形、長方形、正方形、台形などにすることが可能であり、また穴の辺縁を一部切削して溝として用いても良い。また、前記穴の開いた物品の開口面積は0.2～20mm²とすることが好ましい。開口面積が0.2mm²よりも小さいと、ガラス繊維の紡糸開始時にガラス繊維2を通過させることが難しくなる。他方、20mm²よりも大きいと、ガラス繊維2の通過位置が変化しやすくなるため、ガラス繊維2と金属融液の液滴711、712との位置関係を一定にすることが難しくなる。これらを考慮すると開口面積は0.8～7mm²とすることが好ましい。

[0062] 前記橢形状の物品の歯の長さは0.1～100mmとすることが好ましい。歯の長さが0.1mmよりも短いとガラス繊維2の進路をガイドすることが難しく、100mmよりも長いと折れやすいため好ましくない。これらを考慮すると歯の長さは1～100mmとすることが好ましい。なお、押し当て機として橢形状の物品を用いると、2本以上のガラス繊維2の進路をガイドすることも容易になる。

[0063] 押し当て機6は金属溶融炉4の下側だけでなく、上側に用いることもできる。押し当て機は、上側、下側の片方に設置しても良いし、上下の両側に設置しても良い。特に、上下の両側に設置した場合は、正確にガラス繊維を液滴711、712に押し当てることができるためにより好ましい。

[0064] (第1の実施態様について(図1及び図5))

金属被覆層7の形成についての具体例として、第1の実施態様について図1及び図5を用いて説明する。

[0065] 第1の実施態様としては、金属溶融炉4の側面に金属融液の液滴711、712を形成させる孔部411、412を、前記側面の平面に並列して二つ設ける。そして、各孔部の下に、水平に配置された部材421、422を設ける。図1においては、このような構成を得るために、金属溶融炉4の側面に断面寸法の異なる二つの溝を縦列に形成し、前記二つの溝が形成する段差を前記の水平に配置された部材421、422として構成している。

[0066] 前記の二つの孔部に形成した金属融液の液滴711、712が、各々の端部が互いに接する又は重なるように調整し、下方へ進行するガラス繊維2を、二つの液滴で形成した窪み点に通し、二つの前記液滴の双方に接触させて前記ガラス繊維2に金属を被覆する(図5)。

[0067] (第2の実施態様について(図2及び図6))

第2の実施態様としては、第1の実施態様と同様に、二つの孔部411、412を水平に並列に設け、各孔部の下に、水平に配置された部材421、422を設ける。しかし、前記二つの孔部は、形成された二つ液滴の底面が成す角度が180°より小さい場合を示す(図2及び図6)。前記の二つの

孔部に形成した金属融液の液滴 7 1 1、7 1 2 が、各々の端部が互いに接する又は重なるように調整し、下方へ進行するガラス繊維 2 を、二つの液滴で形成した窪み点に通し、二つの前記液滴の双方に接触させて前記ガラス繊維 2 に金属を被覆する（図 6）。

[0068]（第 3 の実施態様について（図 3 及び図 7））

第 3 の実施態様としては、二つの金属融液の液滴 7 1 1、7 1 2 が接する又は重なるように二つの孔部が相互に向き合うように構成する。前記の二つの液滴 7 1 1、7 1 2 が、各々の端部が互いに接する又は重なるように調整し、下方へ進行するガラス繊維 2 を、二つの液滴で形成した窪み点に通し、二つの前記液滴の双方に接触させて前記ガラス繊維 2 に金属を被覆する（図 7）。

[0069] <集束について>

本発明においては、1～数百本のブッシングノズル 3 1 からガラス繊維 2 を引き出し、金属被覆し、2～数百本の金属被覆ガラス繊維 1 を集束器で集束させ、金属被覆ガラス繊維束として巻き取る態様がより好ましい。すなわち、前述した金属被覆ガラス繊維 1 の製造方法を有する、金属被覆ガラス繊維束の製造方法であって、前記金属融液が被覆されたガラス繊維 2 を 2 本以上束ねて金属被覆ガラス繊維束 1 1 を形成する工程を有するのが好適である。以下は、金属被覆ガラス繊維束 1 1 を形成する工程について説明する。

[0070] 上記の金属被覆ガラス繊維束 1 1 を形成する工程は、2 本以上の金属被覆ガラス繊維 1 を引き揃えて束ねるものである。金属被覆ガラス繊維 1 の集束は、巻取り機 5 で金属被覆ガラス繊維 1 を巻き取る前に行ってもよいし、金属被覆ガラス繊維 1 を巻取り機 5 で巻き取った後、2 本以上を引き揃えて集束させてもよい。また、金属被覆ガラス繊維束 1 1 は、さらに 2 本以上の前記金属被覆ガラス繊維束 1 1 を引き揃えて、数百～20000 本程度に束ねてもよい。束ねる本数は、前記金属被覆ガラス繊維束 1 1 の用途や使用方法により適宜決めることができる。例えば、SMC（シートモールディングコンパウンド）用ロービングとして用いるときは、通常 10000～2000

0本程度に束ねられる。また、繊維束とした後に切断を行うチョップドストランドとして用いる場合は10～10000本程度とすることが好ましい。

[0071] また、金属被覆ガラス繊維束11を形成する際に、金属被覆層7の厚みムラ(V:%)を100%以下とすると、金属被覆ガラス繊維束11を良好に形成することができるので好ましい。金属被覆層7の厚みムラ(V:%)が、100%よりも大きいと得られる金属被覆ガラス繊維束11に縮れや毛羽立ちが生じやすくなる。

[0072] また、金属被覆ガラス繊維1を集束させる方法としては、集束させた後に表面を樹脂シート等で巻く方法や、集束剤を用いてより強く一体化させる方法等を用いることが出来る。集束剤を用いて繊維束を強く一体化させると、例えば切断後の毛羽立ちを抑制することが出来るため好ましい。また、特に液体の集束剤を用いて集束させると、量産化にあたり生産性を良くすることが出来るため好適である。すなわち、前記金属被覆ガラス繊維束を形成する工程が、前記金属被覆層7に集束剤を塗布する工程を有するのが好ましい。この場合、金属被覆ガラス繊維1に集束剤を塗布する工程と、金属被覆ガラス繊維1を集束させる工程とは、同時に行うものでも、どちらかを先に行うものでも、一旦集束させた後に繊維束を集束剤へ浸漬させるものでもよい。

[0073] 集束剤の塗布方法は特に限定するものではないが、例えば、一般的なガラス繊維の紡糸においては、2本以上のガラス繊維を集束剤に浸漬させることが可能なアプリケーションターを用いて該ガラス繊維に集束剤を塗布し、塗布後にギャザリングシューと呼ばれる糸ガイドを通ることで1本の繊維束にまとめる。金属被覆ガラス繊維1の紡糸においても、同様の機構で集束剤の塗布や繊維束の作製を行うことができる。また、金属被覆ガラス繊維1への集束剤の塗布は、必ずしもアプリケーションターに限定されるわけではなく、集束剤を塗布せずに巻き取った金属被覆ガラス繊維1を2本以上引き揃え、集束剤に浸漬させることで塗布しても良い。また、金属被覆ガラス繊維1の金属被覆層7にスプレー等で噴霧したり、ローラー等の塗布装置を用いて塗布してもよい。

[0074] 集束剤が塗布された金属被覆ガラス繊維 1 又は金属被覆ガラス繊維束 1 1 は、該集束剤に含まれる分散媒等の揮発成分を揮発させることにより乾燥させる。乾燥は、自然乾燥であってもよいし、恒温槽や温風などを用いて適宜加熱してもよい。加熱温度が高すぎたり、加熱時間が長すぎたりすると、金属被覆層 7 表面の酸化が進行し、導電性に悪影響を与えることがある。これを考慮すると、集束剤が塗布された金属被覆ガラス繊維束 1 1 の乾燥温度は 40℃～250℃、乾燥時間は 10 分～8 時間であることが好ましい。

[0075] (集束剤)

上記の集束剤は、樹脂製の分散質と分散媒とを含むエマルジョンであり、前記集束剤に含まれる前記分散質の濃度が 2～15 重量%であるのが好ましい。2 重量%未満だと、集束が不十分となりやすく、15 重量%を超えると集束剤が余剰となりやすく、乾燥前に除去する不要分が多くなることがある。また、より好ましくは 2～10 重量%としてもよい。

[0076] また、集束剤は pH を 5～10 の範囲内とするのが好ましい。pH が 5 未満だと集束剤が強い酸性を示すため、金属被覆層 7 の表面を損傷させてしまうことがある。また、pH が 10 を超えると集束剤が強いアルカリ性を示すため、後の工程でチョップドストランドや繊維フィラーとして各種樹脂と混練した場合に、樹脂を分解してしまう場合がある。

[0077] 上記の樹脂製の分散質は、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂、及びポリエステル樹脂からなる群から選ばれる 1 種以上を用いる事ができる。上記の分散質を用いることで、2 本以上の金属被覆ガラス繊維 1 をより強く一体化させることが可能となる。また、当該分散質は、塗布後に金属被覆ガラス繊維束 1 1 を乾燥させた後でも、該金属被覆ガラス繊維束 1 1 内又は金属被覆ガラス繊維束 1 1 表面に残る。従って、集束剤を用いて得られる金属被覆ガラス繊維束 1 1 は、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂、及びポリエステル樹脂からなる群から選ばれる 1 種以上を有するとしてもよい。

[0078] 上記の分散媒は、水や有機溶媒などを用いることができ、これらの混合物

であっても良い。用いることができる有機溶媒としては、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のグリコールエーテル系溶剤、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、Nメチルピロリドン等の含窒素系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、ヘキサン、トルエン、ベンゼン、キシレン等の炭化水素溶媒類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類やそれらの混合物等が挙げられる。

[0079] また、水を主要な分散媒として用いると、引火性が無いため防爆設備を省くことができる。また、有機溶媒を主要な分散媒として用いると、金属被覆層7の表面の酸化を抑制することが可能であり、導電性の改善に寄与する。また、水を主要な分散媒とした場合、有機溶媒を少量添加すると上記の分散質を分散媒中で乳化させやすくなることがある。

[0080] また、上記の他に、界面活性剤やシランカップリング剤、pH調整剤などを集束剤に含んでもよい。上記の界面活性剤としては、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン系界面活性剤などの既知の界面活性剤を用いることができる。界面活性剤の添加量としては、少量でも十分な効果が得られる場合が多く、例えば集束剤中に0.0001～10重量%含まれていることが好ましい。

[0081] また、上記のシランカップリング剤としては既知のシランカップリング剤を用いることができ、例えば3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、5、6-エポキシヘキシルトリエトキシシラン、5、6-エポキシヘキシルトリエトキシシラン、2-（3、4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、2-（3、4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン、3-オキセタニルプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラ

ン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリプロポキシシラン、プロピルトリイソプロポキシシラン等が挙げられる。

[0082] また、pH調整剤としては、既知の酸やアルカリが挙げられ、例えば塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、フタル酸、コハク酸、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化カリウム、アンモニア、コリン等が挙げられる。

[0083] (金属被覆ガラス繊維束11の用途)

金属被覆ガラス繊維束11は、樹脂材料と複合化(混合)して導電性樹脂物品を得る事が可能なため、複合化しやすいように様々な形態に加工することができる。例えば、金属被覆ガラス繊維束11を切断してチョップドストランドとすることが可能であり、また連続繊維として使用する場合には切断せずに繊維束として用いることも可能である。

[0084] 金属被覆ガラス繊維束11の切断方法は、切断機を用いるなどの既知のガラス繊維1の切断方法を使用することができる。また、前記巻取り機5の代わりにダイレクトチョッパーなどを用いて、紡糸しながらオンラインで切断して、金属被覆ガラス繊維束11のチョップドストランドとしても良い。チョップドストランドの繊維長は、例えば1~100mmとしてもよい。さらには、得られたチョップドストランドを粉砕することで、金属被覆ガラス繊維束11の粉粒体を作製することもできる。

[0085] また、上記の複合化に用いられる樹脂材料としては、既知の樹脂を用いることができる。例えば、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、メタクリル樹

脂、ABS樹脂、メタロセン樹脂、ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、液晶ポリマー、ポリフェニレンサルファイド、ポリイミド、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトン、フッ素樹脂などの熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタンなどの熱硬化性樹脂、ゴム、エラストマーなどが挙げられる。また、粘度を調整する目的で、上記の樹脂材料に、セルロース、グルコース、ゼラチンなどの増粘剤、さらにはアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エタノール、イソプロピルアルコール、ノルマルプロピルアルコール、ブタノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、キシレン、トルエンなどの有機溶剤、または水を混合してもよい。また、導電性樹脂物品中の金属被覆ガラス繊維束11の比率としては、例えば0.01～30体積%としてもよい。

[0086] 上記によって得られた導電性樹脂物品は、電気を導通する樹脂として様々な用途で使うことができる。熱硬化性樹脂や湿気硬化性の樹脂と複合化して接着剤として使用すれば、ハンダを代替する導電性接着剤として利用できる。また、電磁遮蔽性が要求される自動車、電子機器などの部品や筐体として使用すれば、電磁波を遮蔽し、電磁波ノイズによる干渉や機器の誤作動、電磁波による健康への影響などを抑えることができる。

実施例

[0087] 以下、本発明について実施例及び比較例を示してさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに何ら制限されるものではない。本実施例で得られた金属被覆ガラス繊維束は、以下に述べる方法にて評価された。

[0088] (1) ガラス繊維径、繊維全周に対する金属被覆層の割合、金属被覆層の厚みの測定、金属被覆層の平均厚みの算出

作製された金属被覆ガラス繊維束を冷間埋込樹脂（エポフィックス、丸本ストルアス社製）中に固定し、繊維束の繊維断面を観察出来るように樹脂を切断して、8000番の耐水研磨紙で研磨した。その後、研磨された断面を

CCDマイクロスコープ（VHX-500、キーエンス社製）により観察した。繊維断面の画像から金属被覆ガラス繊維を30本選び出し、ガラス繊維径、繊維全周に対する金属被覆層の割合、金属被覆層の厚みを測定し、前記金属被覆ガラス繊維の金属被覆層の平均厚み、金属被覆層の厚みムラを求めた。

金属被覆層の平均厚み： T （ μm ）は、金属被覆層の最大厚み： T_{max} （ μm ）、金属被覆層の最小厚み： T_{min} （ μm ）から、 $T = (T_{\text{max}} + T_{\text{min}}) / 2$ として求めた。

金属被覆層の厚みムラ V は、 $V(\%) = \{(T_{\text{max}} - T_{\text{min}}) / T\} \times 100$ として求めた。

[0089] （2）金属被覆ガラス繊維束の縮れの確認

金属被覆ガラス繊維束の集束剤として、ウレタン樹脂エマルジョン（ヨドゾールRC32、ヘンケルジャパン社製）を固形分濃度2.7質量％に調製した処理液を使用した。集束本数3000本の金属被覆ガラス繊維束を前記処理液中に10秒浸漬させた後、余剰の集束剤を取り除き、前記繊維束を乾燥させた。乾燥後に繊維束の外観から縮れの有無を確認した。

[0090] 実施例1

ガラス溶融炉にて、Eガラス組成のガラスを1250℃で溶融し、ノズルからガラス繊維を引き出し、ガラス繊維をV字の溝を有するグラファイト製の押し当て機の溝に通して巻取り機で巻き取った。金属溶融炉内の側を通過するガラス繊維の紡糸速度は、1000m/分となるように、巻取り機の巻取り速度を調整した。金属被覆層を亜鉛99.5質量％、チタン0.5質量％の合金とするため、金属融液を得るための原料を、純亜鉛（純度99.9％）、純チタン（純度99.9％）0.5質量％の混合物とし、金属溶融炉内の溶融温度を650℃、金属供給量を0.6g/分とした。

[0091] 金属溶融炉の側面に取り付けられた孔部は、図1に示すように、孔部に対して上側と下側に寸法の異なる溝を付与して、孔部下方に水平に配置した部材を設けた。孔部は二つ設け、孔部の開口面積を1.0mm²とした。水平方

向に配置した孔部の中心間距離は1.7 mmとし、孔部と孔部基面とが相互に成す角度が180°となるようにした。孔部基面とは、孔部に生成した液滴の底面を指す。孔部に対して、孔部より上側の溝は幅を2.2 mm、深さを1.8 mmとした。孔部より下側の溝は幅を0.5 mm、深さを0.8 mmとした。

[0092] 巻取り機でガラス繊維の巻取りを開始した後、XYステージを用いてグラフィット製の押し当て機を、図4のBで記した矢印の方向に押し出し、ガラス繊維の走行位置を第一液滴と第二液滴で形成した窪み点に接触させることで金属被覆ガラス繊維を得た。

[0093] 得られた金属被覆ガラス繊維を前記評価(1)及び(2)を実施する事で、前記繊維束の金属被覆形態と集束性について評価を行った。得られた金属被覆ガラス繊維の繊維径は11 μm で、前記繊維円周における金属被覆率は100%であった。前記繊維の金属被覆層の平均厚みは2.2 μm で、金属被覆層の厚みムラは23%であり、均質に被覆が行われている事が確認された。集束剤で集束させた繊維束は、金属被覆ガラス繊維フィラーを得るのに良好な縮れの無いものとなった。

[0094] 実施例2

金属溶融炉の側面に取り付けられた孔部は、図1に示すように、孔部に対して上側と下側に寸法の異なる溝を付与する事で、孔部下方に水平に配置した部材を設けた。金属融液を吐出するための孔部を二つ設けて、孔部の開口面積を1.5 mm^2 、水平方向に配置した孔部の中心間距離は2.2 mm、孔部より上側の溝は幅を2.8 mm、深さを2.0 mmとした。また、孔部より下側の溝は幅を0.7 mm、深さを1.8 mmとした以外は、実施例1と同じ操作にて、金属被覆ガラス繊維を得た。得られた金属被覆ガラス繊維を前記評価(1)及び(2)を実施する事で、前記繊維束の金属被覆形態と集束性について評価を行った。得られた金属被覆ガラス繊維の繊維径は11 μm で、前記繊維円周における金属被覆率は100%であった。前記繊維の金属被覆層の平均厚みは2.4 μm で、金属被覆層の厚みムラは21%であり

、均質に被覆が行われている事が確認された。集束剤で集束させた繊維束は、金属被覆ガラス繊維フィラーを得るのに良好な縮れの無いものとなった。

[0095] 実施例 3

孔部より下側の溝の深さを 1.8 mm とし、孔部下方の水平に配置された部材の突出長さを 0 mm とした以外は、実施例 1 と同じ操作にて、金属被覆ガラス繊維を得た。得られた金属被覆ガラス繊維を前記評価 (1) 及び (2) を実施する事で、前記繊維束の金属被覆形態と集束性について評価を行った。得られた金属被覆ガラス繊維の繊維径は 11 μm で、前記繊維円周における金属被覆率は 100% であった。前記繊維の金属被覆層の平均厚みは 9.2 μm で、金属被覆層の厚みムラは 100% であり、均質に被覆が行われている事が確認された。集束剤で集束させた繊維束は、金属被覆ガラス繊維フィラーを得るのに良好な縮れの無いものとなった。

[0096] 実施例 4

金属溶融炉の側面に取り付けられた孔部は、図 1 に示すように、孔部に対して上側と下側に断面形状及び寸法の異なる溝を付与する事で、孔部下方に水平に配置した部材を設けた。金属融液を吐出するための孔部を、頂角が 120° の二等辺三角形の断面形状を有する溝の斜辺にそれぞれ一つずつ設けた。孔部と孔部基面とが相互に成す角度を 120° とした他は、実施例 1 と同じ操作にて金属被覆ガラス繊維を得た。得られた金属被覆ガラス繊維を前記評価 (1) 及び (2) を実施する事で、前記繊維束の金属被覆形態と集束性について評価を行った。得られた金属被覆ガラス繊維の繊維径は 11 μm で、前記繊維円周における金属被覆率は 100% であった。前記繊維の金属被覆層の平均厚みは 2.8 μm で、金属被覆層の厚みムラは 18% であり、均質に被覆が行われている事が確認された。集束剤で集束した繊維束は、金属被覆ガラス繊維フィラーを得るのに良好な縮れの無いものだった。

[0097] 比較例 1

ガラス溶融炉にて、E ガラス組成のガラスを 1250℃ で溶融し、ノズルから、ガラス繊維を引き出し、ガラス繊維を V 字の溝を有するグラファイト

製の押し当て機の溝に通して巻取り機で巻き取った。金属熔融炉内の側を通過するガラス繊維の紡糸速度は、1000 m/分となるように、巻取り機の巻取り速度を調整した。金属被覆層を亜鉛99.5質量%、チタン0.5質量%の合金とするため、金属融液を得るための原料を、純亜鉛（純度99.9%）、純チタン（純度99.9%）0.5質量%の混合物とし、金属熔融炉内の熔融温度を650℃、金属供給量を0.6 g/分とした。

[0098] ガラス繊維に金属被覆を行うために、金属融液を吐出するために開口面積が1.0 mm²の孔部を一つ設け、実施例1と同じ溝形状にすることで、孔部下方の水平に配置された部材の突出長さを1 mmとした。孔部上に形成した金属液滴にガラス繊維を一方向から接触させて金属被覆ガラス繊維を得た。

[0099] 得られた金属被覆ガラス繊維を前記評価（1）及び（2）を実施する事で、前記繊維束の金属被覆形態と集束性について評価を行った。得られた金属被覆ガラス繊維の繊維径は11 μmで、前記繊維円周における金属被覆率は40%であり、金属被覆がなされていない箇所が確認された。前記繊維の金属被覆層の平均厚みは3.0 μmで、金属被覆層の厚みムラは200%であり、不均質に被覆が行われている事が確認された。集束剤で集束した繊維束は、金属被覆ガラス繊維フィラーを得るのが難しい縮れのあるものとなった。

[0100] [表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
孔部開口面積 (mm ²)	1	1.5	1	1	1
孔部中心間距離 (mm)	1.7	2.2	1.7	1.7	-
孔部基面相互角度 (°)	180	180	180	120	-
孔部下方の水平に配置された部材の突出長さ (mm)	1	0.2	0	1	1
被覆金属組成	0.5Ti-Zn	0.5Ti-Zn	0.5Ti-Zn	0.5Ti-Zn	0.5Ti-Zn
金属被覆率 (%)	100	100	100	100	40
金属被覆層の平均厚み (μm)	2.2	2.4	9.2	2.8	3.0
金属被覆層の厚みムラ (%)	23	21	100	18	200
金属被覆ガラス繊維束縮み	無	無	無	無	有

[0101] (ガラス繊維に均質に金属被覆をする効果)

本発明の範疇に入る実施例 1 ～ 4 の結果が示すように、金属融液の合成液滴の窪み点に前記ガラス繊維を通過させて、ガラス繊維を二つの液滴に接触させることにより、二方向より被覆された金属がそれぞれガラス繊維の円周上を濡れ広がることで、金属被覆層の厚みムラを 100%より小とすることが可能であることが判った。これにより、ガラス繊維断面において被覆された金属が等方的に収縮するため、金属被覆ガラス繊維束は縮れが発生しないことが判った。

[0102] 一方、比較例 1 は、一方向から金属被覆を行なったためにガラス繊維の円周方向で不均質になった。

[0103] (3) 金属被覆ガラス繊維束を用いたチョップドストランドの作成
実施例 5 ～ 8

まず、実施例 1 で作成した金属被覆ガラス繊維を 3000 本引き揃えて集束させ、金属被覆ガラス繊維束を作成した。次に、集束剤に上記の金属被覆ガラス繊維束を浸漬させ、余剰の集束剤を除去した。次に、80℃の恒温槽へ入れて 60 分間乾燥させ、金属被覆ガラス繊維束を乾燥させた。

[0104] なお、集束剤は、樹脂製の分散質の原料としてポリウレタン樹脂エマルジョン（ヨドゾール RC32、ヘンケルジャパン株式会社製）、分散媒として表 2 に記載した水又は 2-プロパノール（IPA）を用い、集束剤中のポリウレタン樹脂が表 2 に記載した濃度となるように混合したものをを用いた。なお、いずれの集束剤も pH が 7 となるようにした。

[0105] 次に、切断機を用いて長さ 6 mm のチョップドストランドを作製した。得られたチョップドストランドは、下記の評価方法（A）、（B）によって評価した。得られた結果を表 2 に記載した。

[0106] (A) チョップドストランドの外観

チョップドストランドの外観を目視観察し、下記の 3 段階で評価した。

1：集束されており、毛羽立ちもなく、良好な外観である

2：集束されているが、若干の毛羽立ちが見られる

3：集束できていない、又はその他明らかな外観不良が見られる

[0107] (B) 集束剤の評価

金属被覆ガラス繊維の導電性に及ぼす集束剤の影響を以下の方法で調べた。まず、チョップドストランド10gを、ジメチルホルムアミド100mlに1分間浸漬させ、その後ジメチルホルムアミド100mlで2回洗浄して、付着している集束剤を除去し、測定用サンプルとした。

[0108] 次に、測定用サンプルの体積が200mm³となるように量りとり、当該測定用サンプルを直径17mm、高さ4mmの絶縁物質からなる円筒状容器へ入れ、該円筒状容器を上記測定用サンプルで充填させた。充填させた測定用サンプルに、間隔が17mmとなるようにテスターの電極を差し込み、電気抵抗を測定した。

[0109] なお、集束剤を用いる前の金属被覆ガラス繊維束を6mmにカットし、同じく電気抵抗を測定したところ、すべて1Ω以下となった。従って、電気抵抗が10Ω以下となったものは、金属被覆ガラス繊維の導電性に影響が出ない集束剤として好適であると考えることができる。

[0110] [表2]

	集束剤				各種評価	
	組成			pH	(A) チョップドストランドの外観	(B) 測定用サンプルの電気抵抗 /Ω
	樹脂量 /wt%	分散媒	分散媒量 /wt%			
実施例5	3	水	97	7	1：良好	<1
実施例6	5	水	95	7	1：良好	<1
実施例7	5	iPA	95	7	1：良好	<1
実施例8	1	水	99	7	2：毛羽立ち	—

[0111] 表2に記載したとおり、実施例5～7はいずれも作成したチョップドストランドが良好な外観を示し、測定用サンプルの電気抵抗も1Ω未満となった。また、実施例8は切断後のチョップドストランドに若干の毛羽立ちが見られたが、集束は出来ていた。以上より、本発明の金属被覆ガラス繊維束はチ

ヨップドストランドとして有用であり、また、樹脂物品と複合化して得られる導電性樹脂物品としても好適に用いる事が可能であることが示された。なお、実施例 8 の電気抵抗の測定は行っておらず、表 2 には「－」と記載した。

符号の説明

- [0112] 1 金属被覆ガラス繊維
- 1 1 金属被覆ガラス繊維束
- 2 ガラス繊維
- 2 1 金属非被覆面
- 3 ガラス溶融炉
- 3 1 ブッシングノズル
- 4 金属溶融炉
- 4 1 1、4 1 2 金属融液を外部に排出するための孔部
- 4 2 1、4 2 2 孔部下方の水平に配置された部材
- 5 巻取り機
- 6 押し当て機
- 7 金属被覆層
- 7 1 合成液滴
- 7 1 1、7 1 2 金属融液の液滴
- 8 集束器

請求の範囲

- [請求項1] ガラス溶融炉のブッシングノズルから引き出されたガラス繊維を、金属被覆層を形成するための金属の溶融炉の孔部から滲み出るドーム状又は略球状の金属融液に接触させる金属被覆ガラス繊維の製造方法において、
- 金属の溶融炉の壁面に二つの孔部を形成し、金属融液の二つの液滴が、各々の端部が互いに接するか、又は重なるように滲みださせて、下方へ進行するガラス繊維を二つの液滴で形成した窪み点を通して二つの前記液滴の双方に接触させて前記ガラス繊維に金属を被覆することを特徴とする、
- 金属被覆ガラス繊維の製造方法。
- [請求項2] 孔部の表面がセラミックスからなることを特徴とする請求項1に記載の金属被覆ガラス繊維の製造方法。
- [請求項3] 二つの孔部は、金属の溶融炉の壁面に並列しており、前記二つの孔部は、滲み出た二つの金属融液の液滴の底面の成す角度が、 $30 \sim 180^\circ$ となるように形成されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の金属被覆ガラス繊維の製造方法。
- [請求項4] 二つの孔部は、相互に向き合うように形成されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の金属被覆ガラス繊維の製造方法。
- [請求項5] 孔部からの金属供給量は、孔形状、孔部と金属溶融炉中の金属融液の液面との距離、又は金属融液の粘度の少なくともいずれか一つによって調整することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の金属被覆ガラス繊維の製造方法。
- [請求項6] 二つの孔部の下方に、水平に配置された部材を有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の金属被覆ガラス繊維の製造方法。
- [請求項7] 水平に配置された部材の表面がセラミックスからなることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の金属被覆ガラス繊維の製造方法。
- [請求項8] ガラス繊維と、前記ガラス繊維に外周全面に形成された金属被覆層と

を備える、金属被覆ガラス繊維であって、
金属被覆層が次の条件を満たすことを特徴とする金属被覆ガラス繊維
。

金属被覆層の最大厚み： $T_{\max}$ (μm)

金属被覆層の最小厚み： $T_{\min}$ (μm)

金属被覆層の平均厚み： T (μm)

金属被覆層の厚みムラ： V (%)

$$T = (T_{\max} + T_{\min}) / 2$$

$$V = \{ (T_{\max} - T_{\min}) / T \} \times 100$$

$$0.2 \mu\text{m} \leq T \leq 10 \mu\text{m}$$

$$V \leq 100\%$$

[請求項9] 前記金属被覆層が、亜鉛、アルミニウム、スズ、インジウム、及びチタンからなる群から選ばれる少なくとも1つを有することを特徴とする、請求項8に記載の金属被覆ガラス繊維。

[請求項10] 請求項1～7のいずれかに記載の金属被覆ガラス繊維の製造方法を有する、金属被覆ガラス繊維束の製造方法であって、
前記金属融液が被覆されたガラス繊維を2本以上束ねて金属被覆ガラス繊維束を形成する工程、
を有することを特徴とする金属被覆ガラス繊維束の製造方法。

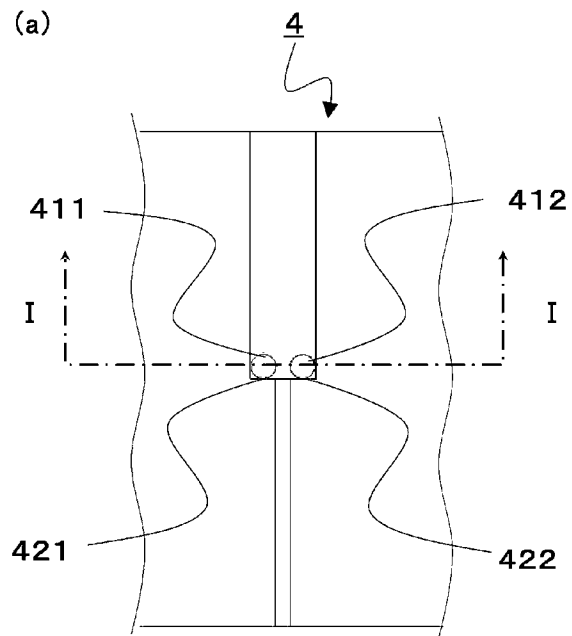
[請求項11] 前記金属被覆ガラス繊維束を形成する工程が、前記金属被覆層上に集束剤を塗布する工程
を有することを特徴とする請求項10に記載の金属被覆ガラス繊維束の製造方法。

[請求項12] 前記集束剤が、樹脂製の分散質と分散媒とを含むエマルジョンであり、
前記集束剤に含まれる前記分散質の濃度が2～15重量%であることを特徴とする請求項10又は11に記載の金属被覆ガラス繊維束の製造方法。

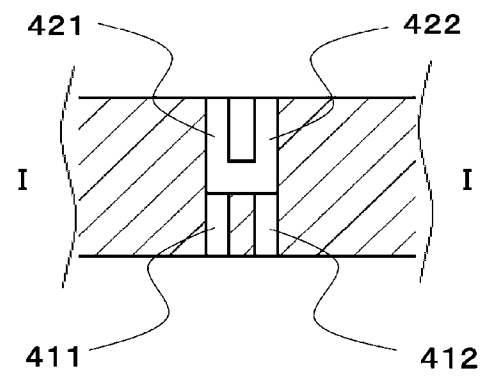
- [請求項13] 請求項 8 又は 9 に記載の金属被覆ガラス繊維を 2 本以上備え、各金属被覆ガラス繊維が長さ方向に沿って束ねられてなる金属被覆ガラス繊維束。
- [請求項14] 前記金属被覆ガラス繊維束が、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂、及びポリエステル樹脂からなる群から選ばれる 1 種以上を含むことを特徴とする、請求項 1 3 に記載の金属被覆ガラス繊維束。

[図1]

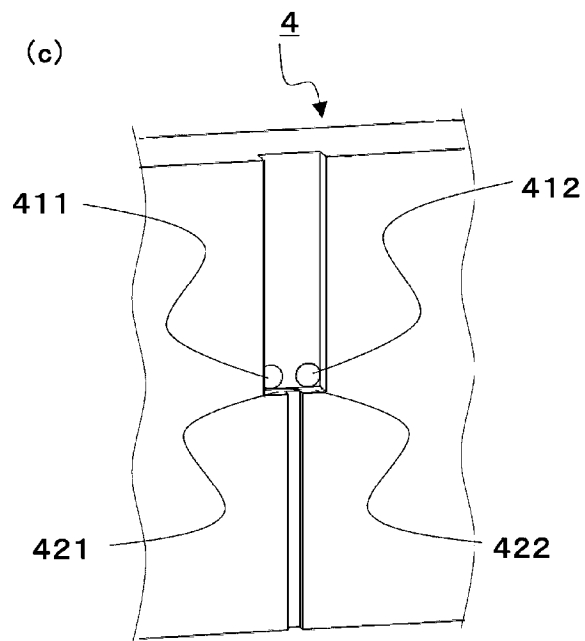
(a)



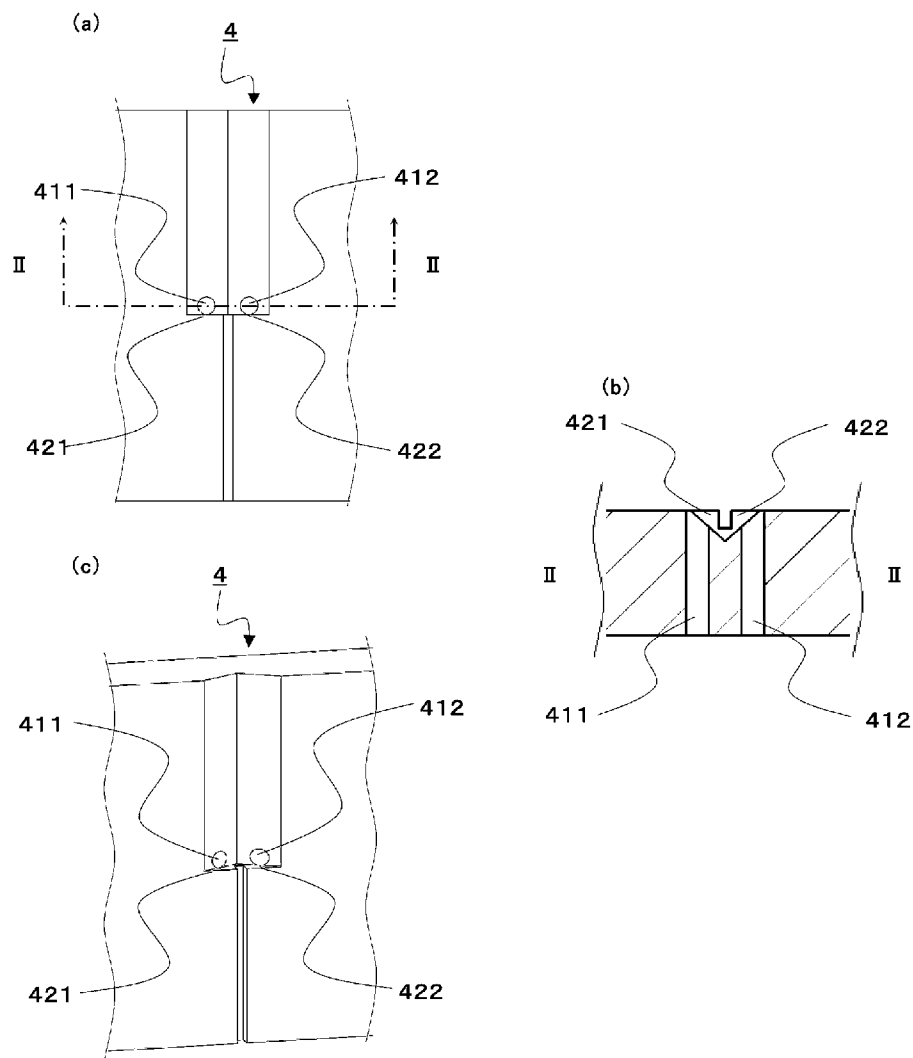
(b)



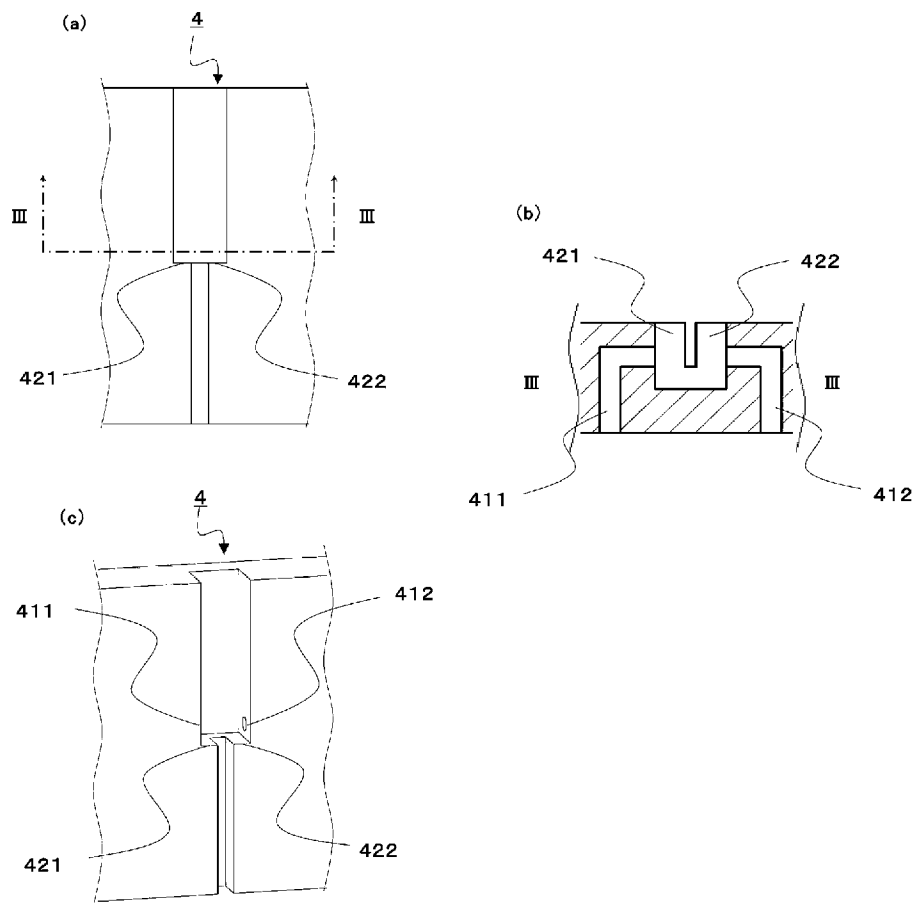
(c)



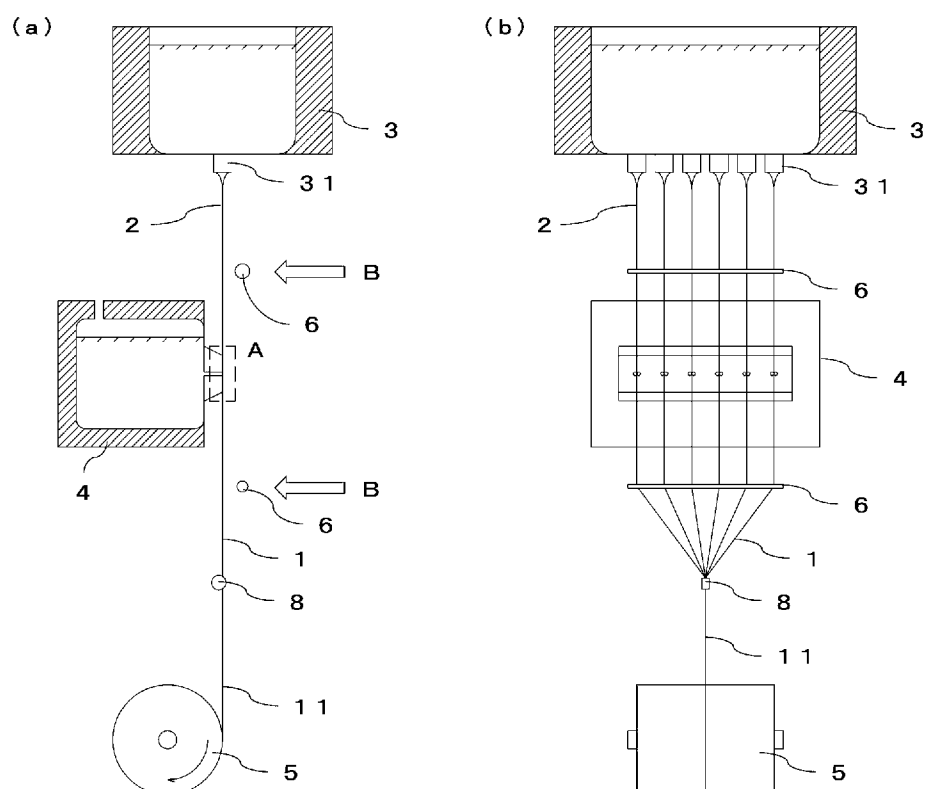
[図2]



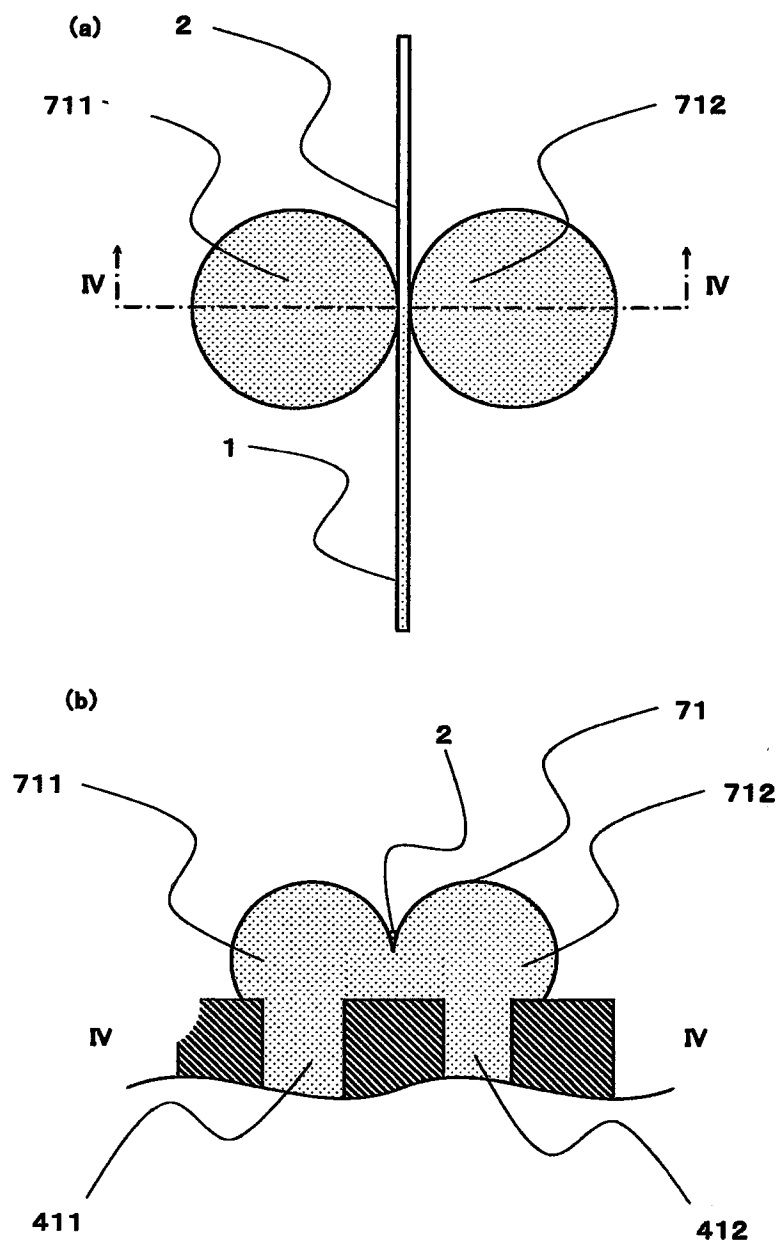
[図3]



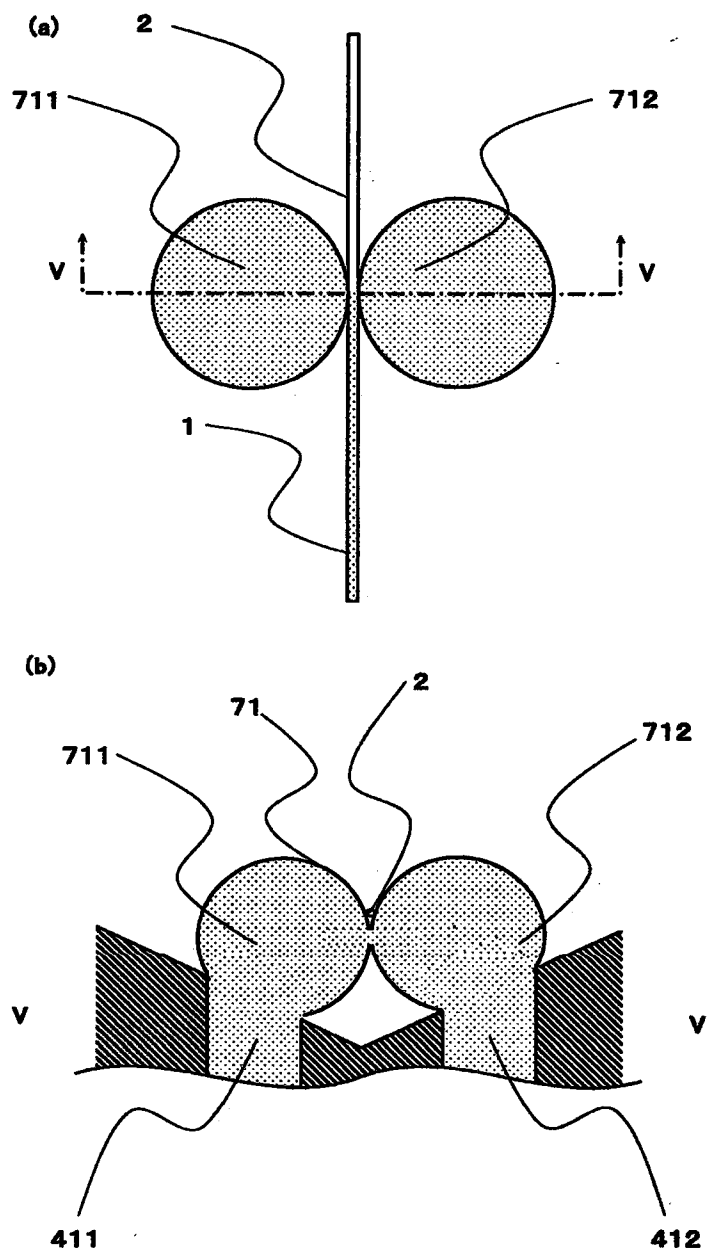
[図4]



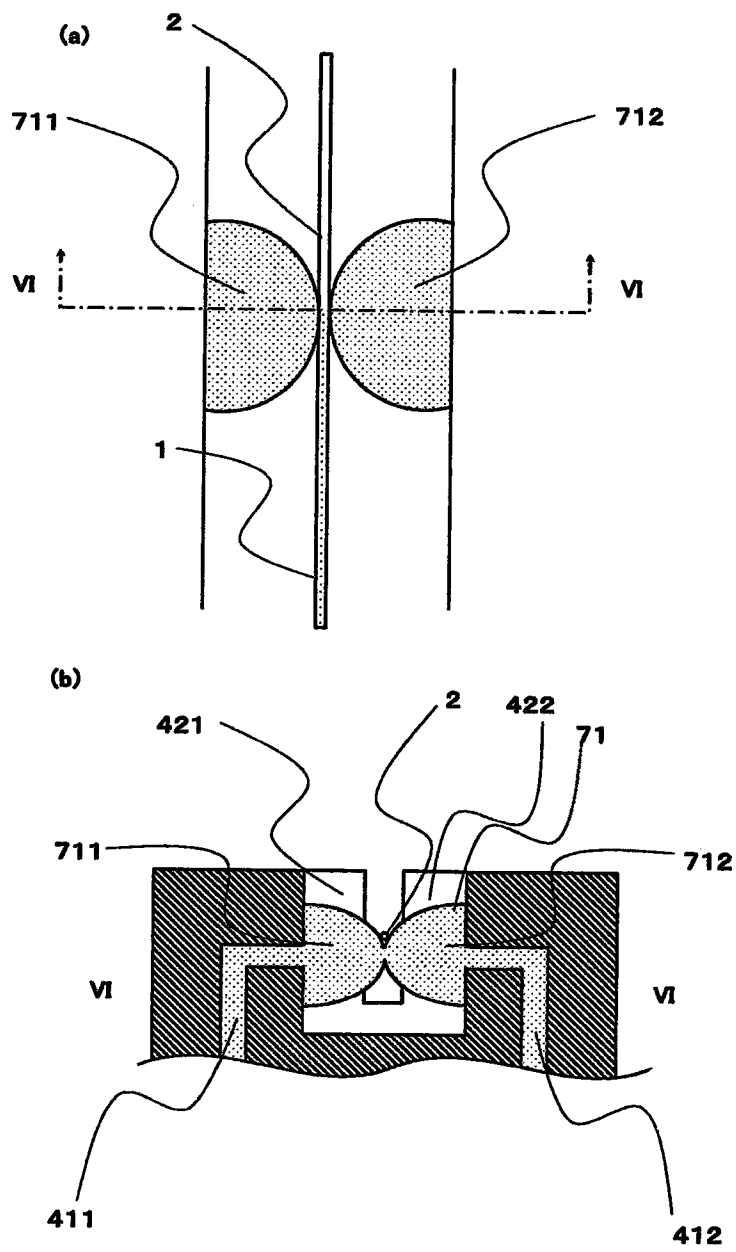
[図5]



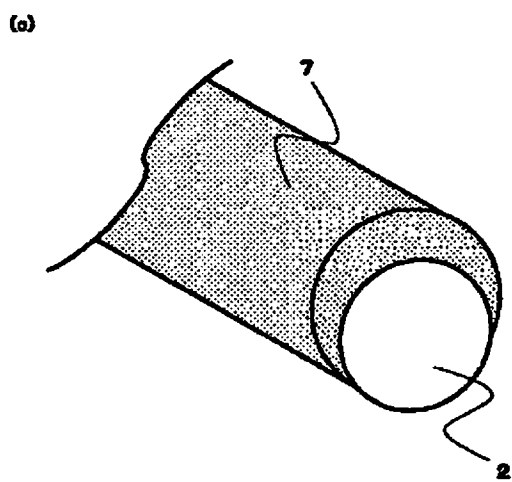
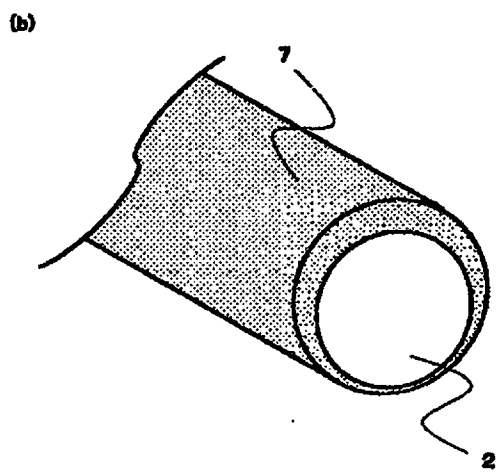
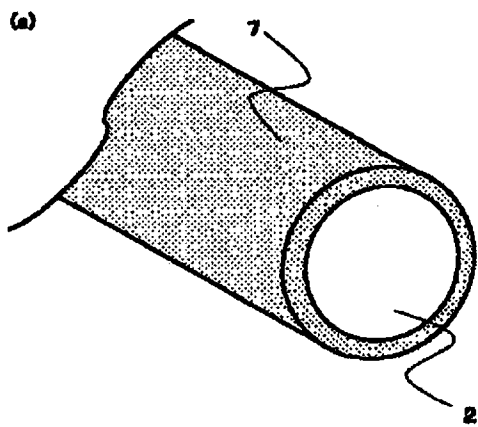
[図6]



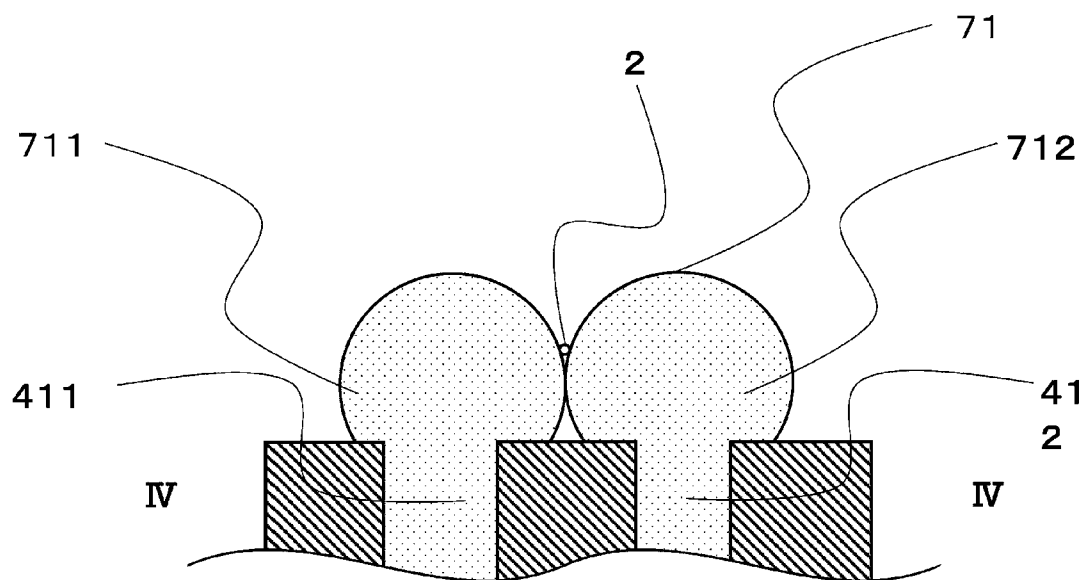
[図7]



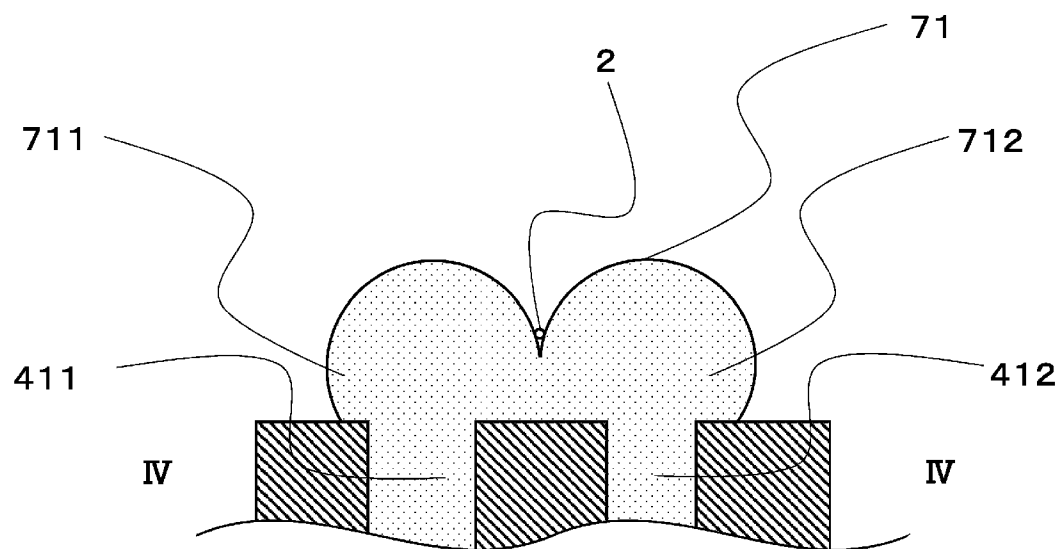
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/011791

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C23C2/38 (2006.01) i, C03C25/46 (2006.01) i, D06M11/83 (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)

Int.Cl. C23C2/38, C03C25/46, D06M11/83

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2017-014090 A (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 19	8-9, 13-14
A	January 2017, fig. 1-4, paragraphs [0007]-[0049] (Family: none)	1-7, 10-12
A	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 161621/1978 (Laid-open No. 080364/1980) (FUJIKURA CABLE LTD.) 03 June 1980, fig. 3-4, page 3, line 7 to page 5, line 1 (Family: none)	1-14



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

"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

08 May 2018 (08.05.2018)

Date of mailing of the international search report

22 May 2018 (22.05.2018)

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

International application No.

PCT/JP2018/011791

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3758329 A (OWENS CORNING FIBERGLAS CORPORATION) 11 September 1973, fig. 1-3, line 55, column 2 to line 27, column 8 (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C23C2/38(2006.01)i, C03C25/46(2006.01)i, D06M11/83(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（IPC））

Int.Cl. C23C2/38, C03C25/46, D06M11/83

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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）

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 A	JP 2017-014090 A（セントラル硝子株式会社）2017.01.19, 図1-4, 【0007】-【0049】（ファミリーなし）	8-9, 13-14 1-7, 10-12
A	日本国実用新案登録出願53-161621号（日本国実用新案登録出願公開55-080364号）の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム（藤倉電線株式会社）1980.06.03, 第3-4図, 第3頁第7行-第5頁第1行（ファミリーなし）	1-14

☒ 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

08.05.2018

国際調査報告の発送日

22.05.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/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）

越本 秀幸

4E

4036

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

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
A	US 3758329 A (OWENS CORNING FIBERGLAS CORPORATION) 1973.09.11, FIG.1-3, Line 55, Col.2 - Line 27, Col.8 (ファミリーなし)	1-14